



*ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ*  
*ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ*  
*ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ*  
*ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ*

*«ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ CO<sub>2</sub> ΜΕ ΧΡΗΣΗ  
ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΑΜΙΝΗΣ AMP»*



***ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ***  
*του ΠΑΠΑΣΩΤΗΡΙΟΥ ΝΙΚΟΛΑΟΥ*

*Επιβλέπουσα: Επικ. Καθηγήτρια ΚΟΡΩΝΑΚΗ ΕΙΡΗΝΗ*

*Αθήνα, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017*

# Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί το επιστέγασμα των σπουδών μου στη σχολή των Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Εκπονήθηκε στον τομέα Θερμότητας και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής κάτω από την επίβλεψη της επίκουρης καθηγήτριας Ειρήνης Κορωνάκη την οποία και ευχαριστώ θερμά, καταρχήν για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και σύγχρονο θέμα και αφετέρου, για την καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια της εκπόνησης.

Θερμές ευχαριστίες θέλω να απευθύνω επίσης και προς την υποψήφια διδάκτορα του εργαστηρίου Λουκία Πρέντζα, οι συμβουλές της οποίας ήταν καθοριστικές στην ολοκλήρωση της παρούσας.

Πάνω από όλα όμως είμαι ευγνώμων προς την οικογένειά μου και τους ευχαριστώ ιδιαίτερως, για την ολόψυχη αγάπη και τη διαχρονική στήριξή τους σε όλες τις επιλογές μου. Σε αυτούς αφιερώνεται η παρούσα εργασία.

Φεβρουάριος 2017

Νικόλαος Παπασωτηρίου

## Περίληψη

Η απορρόφηση των βλαβερών για το περιβάλλον συστατικών που εμπεριέχονται στα καυσαέρια είναι πλέον πιο επιβεβλημένη από ποτέ. Η παρούσα διπλωματική πραγματεύεται την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από πύργους απορρόφησης με την χρήση διαλύματος αμίνης AMP. Η αμίνη AMP είναι μια πρωτοταγής στερεοχημικά παρεμποδιζόμενη αμίνη σχετικά καινούρια στους ερευνητικούς κύκλους με λίγα βιβλιογραφικά δεδομένα. Στη παρούσα μελέτη περιγράφονται οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία και αναλύεται λεπτομερώς ο μηχανισμός δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση αμίνης. Στα πλαίσια της εργασίας αναπτύχθηκε και παρουσιάζεται αναλυτικά υπολογιστικό μοντέλο για την προσομοίωση της διαδικασίας δέσμευσης σε πύργους απορρόφησης. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται και συγκρίνονται με διαθέσιμα από την διεθνή βιβλιογραφία.

## *Abstract*

The absorption of environmentally harmful components contained in exhaust gas is now more necessary than ever. This thesis discusses the absorption of carbon dioxide by absorption towers using amine AMP solution. The AMP primary amine is a sterically hindered amine relatively new in research circles with few literature data. This study describes the capture technologies currently used in the industry and thoroughly analyzed the carbon dioxide sequestration mechanism using amine. As part of the work developed and presented detailed computer model to simulate the binding process in absorption towers. The results are presented and compared with available from the international literature.

## Δομή της εργασίας.

Αρχικά περιγράφονται οι τεχνολογίες δέσμευσης που χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> ώστε να γίνουν σαφείς τόσο οι μηχανισμοί δέσμευσης όσο και το σημείο της διεργασίας στο οποίο εφαρμόζεται η κάθε μία. Ακολούθως παρουσιάζεται η ιστορική αναδρομή της ανάπτυξης των αλκανολαμινών από τους επιστήμονες.

Στην συνέχεια παρατίθενται οι κατηγορίες των αμινών κάνοντας μια μικρή ανάλυση της κάθε κατηγορίας. Παρακάτω, παρουσιάζεται το μοντέλο των αντιδράσεων στο οποίο βασίζεται η απορρόφηση του CO<sub>2</sub> από το διάλυμα της AMP και περιγράφονται τα χαρακτηριστικά του πύργου απορρόφησης καθώς και του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιείται στην παρούσα ανάλυση.

Ιδιαίτερη μνεία γίνεται εκτός των χαρακτηριστικών του πύργου και στην διάβρωση του μηχανολογικού εξοπλισμού αλλά και στο κόστος της χρήσης αλκανολαμινών ως μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα.

Στο υπολογιστικό τμήμα της εργασίας αναπτύχθηκαν με τη χρήση του λογισμικού της Matlab οι αντίστοιχοι στο θεωρητικό μοντέλο κώδικες που περιγράφουν τη λειτουργία του πύργου απορρόφησης και παρέχουν τη μεταβολή καθύψος του πύργου των συγκεντρώσεων και της θερμοκρασίας των δύο ρευμάτων.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή του υπολογιστικού μοντελού παρουσιάζονται υπό την μορφή διαγραμμάτων και συγκρίνονται με αντίστοιχα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία.

Τέλος παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη ανάλυση και προτείνονται τρόποι για τον εμπλουτισμό της.

# Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	1
Περίληψη.....	3
Δομή της εργασίας.....	5
Πίνακας περιεχομένων .....	6
<b>Κεφάλαιο 1. Αντικείμενο της διπλωματικής .....</b>	<b>9</b>
1.1 Ορισμός της απορρόφησης .....	9
1.2 Εφαρμογές απορρόφησης αερίων.....	9
1.3 Η απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα .....	11
1.4 Τεχνολογίες δέσμευσης: .....	13
1.5 Τεχνολογίες δέσμευσης του CO <sub>2</sub> μετά την καύση (post combustion CO <sub>2</sub> capture) .....	17
1.5.1 Υγρή απορρόφηση CO <sub>2</sub> .....	17
1.5.2 Ξηρός διαχωρισμός CO <sub>2</sub> .....	18
1.5.3 Κύκλος CaO/CaCO <sub>3</sub> .....	19
1.5.4 Μεμβράνες .....	21
1.5.5 Κρυογονικές διεργασίες (Τρόπος δέσμευσης μετά την καύση).....	22
1.6 Τεχνολογίες δέσμευσης του CO <sub>2</sub> πριν την καύση.....	22
1.6.1 Τεχνολογίες και εφαρμογές για φυσικό αέριο.....	23
1.6.2 Τεχνολογίες δέσμευσης και εφαρμογές για άνθρακα .....	24
1.6.3 Αντίδραση μετασχηματισμού CO με ατμό (εξώθερμη).....	25
1.7 Καύση χωρίς την ύπαρξη N <sub>2</sub> – Καύση με O <sub>2</sub> .....	25
1.7.1 Καύση άνθρακα με μείγμα αέρα οξυγόνου .....	27

**Κεφάλαιο 2. Ανάπτυξη προτύπων διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub> από αλκανολαμίνες**  
.....29

2.1.1. Επικρατέστερη τεχνική απορρόφησης η χημική απορρόφηση μέσω διαλύματος αλκανολαμινών. Βελτίωση της τεχνικής η εύρεση ποικιλίας αλκανολαμινών.....	29
2.2 Άλλο στάδιο βελτιστοποίησης η βελτίωση των πύργων απορρόφησης .....	30
2.3 Διάβρωση σωληνώσεων και μηχανολογικού εξοπλισμού .....	30
2.4 Αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα.....	31
2.5 Κατηγορίες απορρόφησης αερίων .....	31
2.6 Πύργοι απορρόφησης.....	32
2.6.1 Ο ρόλος του πύργου απορρόφησης .....	32
2.6.3 Σχεδιασμός πύργου απορρόφησης .....	34
2.6.4 Θεωρητικό μοντέλο στήλης πληρώσεως για διάλυμα AMP .....	35
2.7 Αλκανολαμίνες - Ιστορική Αναδρομή .....	37
2.7.1 Τι συνέβαινε πριν τις αλκανολαμίνες .....	37
2.7.2 Οι αλκανολαμίνες από την ανακάλυψή τους μέχρι σήμερα .....	38
2.7.3 Οι εμπορικότερες αλκανολαμίνες.....	39
2.7.4 Μείγματα διαφόρων αμινών .....	39
2.7.5 Οι αλκανολαμίνες ως χημικές ενώσεις .....	40
2.7.6 Πρωτοταγείς αμίνες .....	41
2.7.7 Δευτεροταγείς αμίνες.....	42
2.7.8 Τριτοταγείς αμίνες.....	43
2.7.9 Στερικά παρεμποδιζόμενες αμίνες .....	43

**Κεφάλαιο 3. Θεωρητικό μοντέλο δέσμευσης διοξειδίου από αλκανολαμίνες.....**45

3.1 Γενικά .....	45
3.2 Σειρά αντιδράσεων για την απορρόφηση με διάλυμα AMP.....	46
3.4 Ανάπτυξη του μοντέλου.....	50

3.5 Μοντέλα μη ιδανικοτήτων, αναλογίες στην ισορροπία και διαφορικές εξισώσεις.....	51
3.5.1 Μεταφορά θερμότητας και μάζας.....	54
3.5.2 Ισορροπία Ατμού-υγρού .....	56
3.5.3 Κινητική Αντίδρασης .....	60
<b>Κεφάλαιο 4_ Ανάπτυξη Υπολογιστικού Μοντέλου.....</b>	<b>61</b>
4.1 Εκτίμηση των φυσικών ιδιοτήτων των μειγμάτων .....	61
4.2 Περιγραφή υπολογιστικού μέρους.....	62
4.2.1 Διαφορικές Εξισώσεις .....	62
4.2.2 Αριθμητική προσέγγιση των ιδιοτήτων των μειγμάτων.....	63
<b>Κεφάλαιο 5_ Παρουσίαση Αποτελεσμάτων- Συμπεράσματα.....</b>	<b>72</b>
5.1 Στόχος του υπολογιστικού τμήματος.....	73
5.2 Οριακές Συνθήκες .....	73
5.3 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων .....	74
5.4 Συμπεράσματα .....	78
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>79</b>



# Κεφάλαιο 1

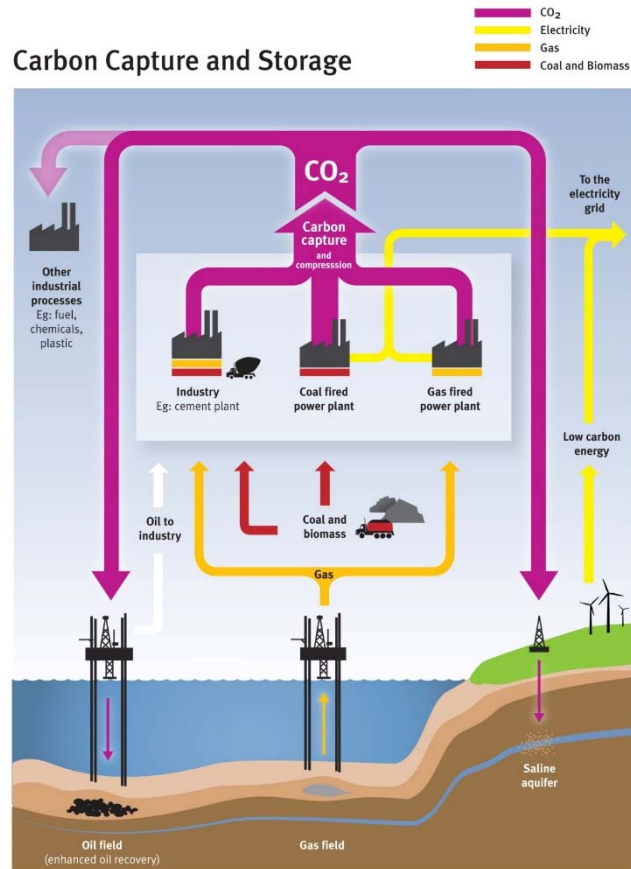
## Αντικείμενο της διπλωματικής

### 1.1 Ορισμός της απορρόφησης

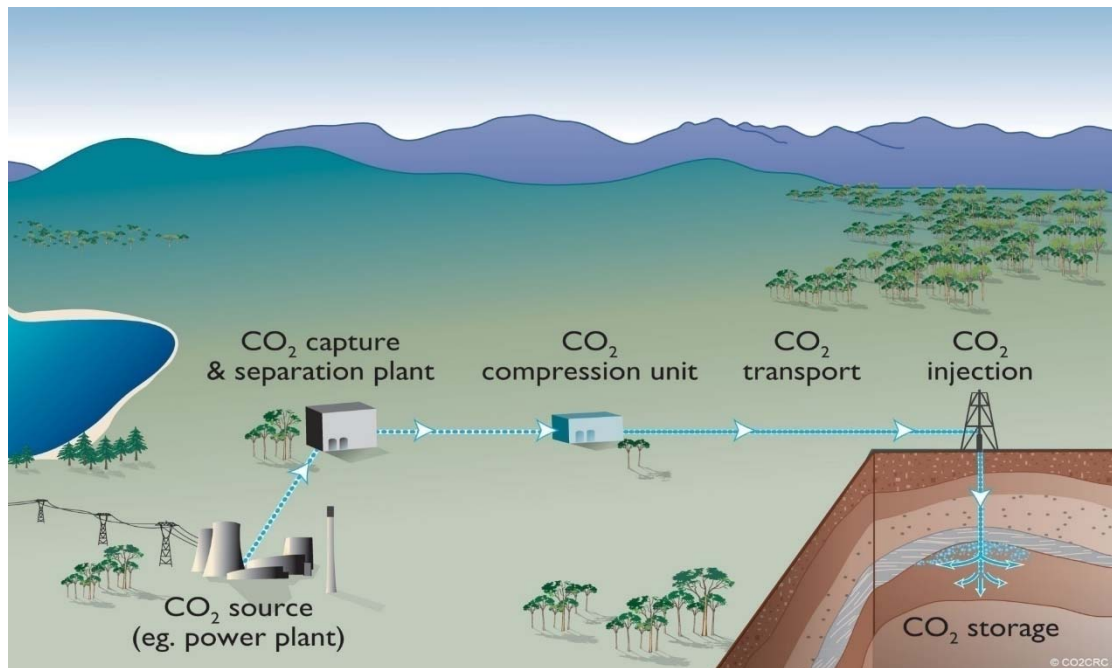
Στην παρούσα διπλωματική θα ασχοληθούμε με την απορρόφηση αερίου ρεύματος η οποία είναι από τις κύριες διεργασίες διαχωρισμού. Την απορρόφηση την συναντάμε όταν ένα υγρό ρεύμα έρχεται σε επαφή με ένα αέριο και το υγρό έχει την δυνατότητα να διαλύει τα συστατικά που απαρτίζεται το αέριο. Η διεργασία αυτή βρίσκει εφαρμογή στους πύργους απορρόφησης, οι οποίοι είναι η συνηθέστερη διάταξη που βρίσκει εφαρμογή η συγκεκριμένη διεργασία. Στην περίπτωση που έχουμε την αντίστροφη διεργασία της απορρόφησης, δηλαδή η διάσπαση συστατικών από υγρή φάση στην αέρια τότε αυτήν την ονομάζουμε εκκρόφηση.

### 1.2 Εφαρμογές απορρόφησης αερίων

Η απορρόφηση αερίων είναι απαραίτητη σε διάφορες εγκαταστάσεις για λόγους που θα αναφερθούν παρακάτω. Οι εγκαταστάσεις αυτές είναι τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος στα οποία είναι επιβεβλημένη η κατακράτηση διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια διότι για να λειτουργούν καταναλώνουν ορυκτά καύσιμα, τα διυλιστήρια στα οποία η κατακράτηση γίνεται μέσω διαλυμάτων αλκαλοαμινών και γενικότερα στον καθαρισμό του φυσικού αερίου από το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα.



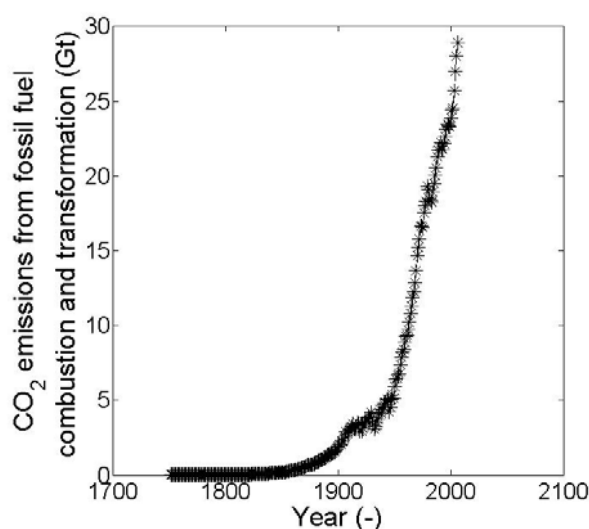
Εικόνα 1: Επισκόπηση της συνολικής διεργασίας δέσμησης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα [22]



Εικόνα 2: Μια μονάδα δέσμησης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα [23].

### 1.3 Η απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα

Η εφαρμογή της τεχνολογίας απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα κρίνεται στις μέρες μας ολοένα και πιο επιβεβλημένη λόγω της γεωμετρικά αυξανόμενης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος



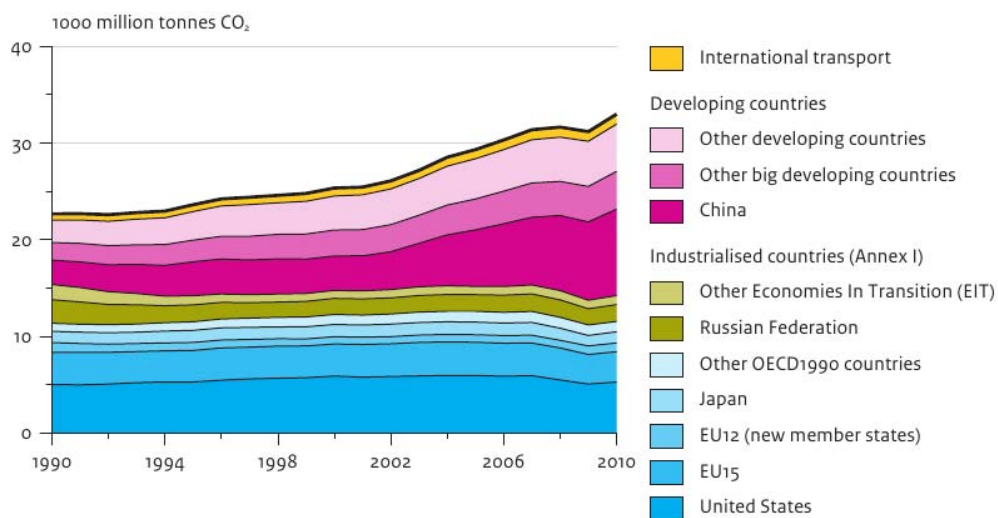
Εικόνα 3: Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από ορυκτά καύσιμα [24]

Οι επιστήμονες ασχολούνται με τις εφαρμογές απομάκρυνσης βλαβερών ουσιών από τα καυσαέρια πριν γίνουν πλήρως γνωστές οι συνέπειες που έχουν οι ουσίες αυτές στο περιβάλλον. Η έρευνα ξεκίνησε αρχικά από τεχνολογίες απομάκρυνσης του υδρόθειου περισσότερο σε σχέση με την απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα. Όμως με την εμφάνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου οι επιστήμονες αντιλήφθηκαν ότι πρέπει να δώσουν ιδιαίτερη έμφαση και στην απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου έγινε αντιληπτό μέσω την ραγδαίας αύξησης της θερμοκρασίας αλλά και της ανύψωσης της στάθμης της θάλασσας απειλώντας μέχρι και παραθαλάσσιες περιοχές. Εντωμεταξύ οι προβλέψεις για το μέλλον του πλανήτη μόνο καθησυχαστικές δεν είναι καθώς γίνεται λόγος για πολλαπλασιασμό των

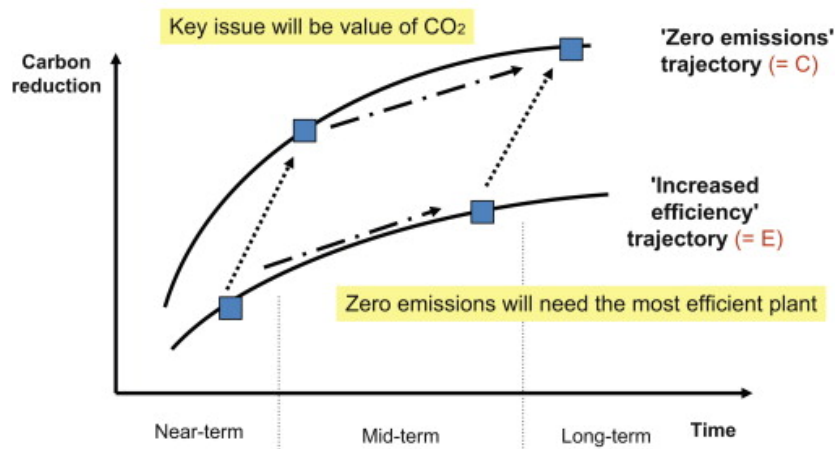
εκπομπών τα επόμενα χρόνια ,διότι ο άνθρακας είναι η καταλληλότερη πρώτη ύλη σε σχέση αποδοτικότητας - τιμής και η ποσότητα που βρίσκεται στην γη είναι αρκετά μεγάλη. Άρα και τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας θα συνεχίσουν να τον χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη, με αποτέλεσμα την συνέχιση των βλαβερών εκπομπών.

### Global CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuel use and cement production per region



Source: EDGAR4.2 (1970-2008); IEA, 2010; USGS,2011; WSA,2011; NOAA,2011

## Strategy trajectories



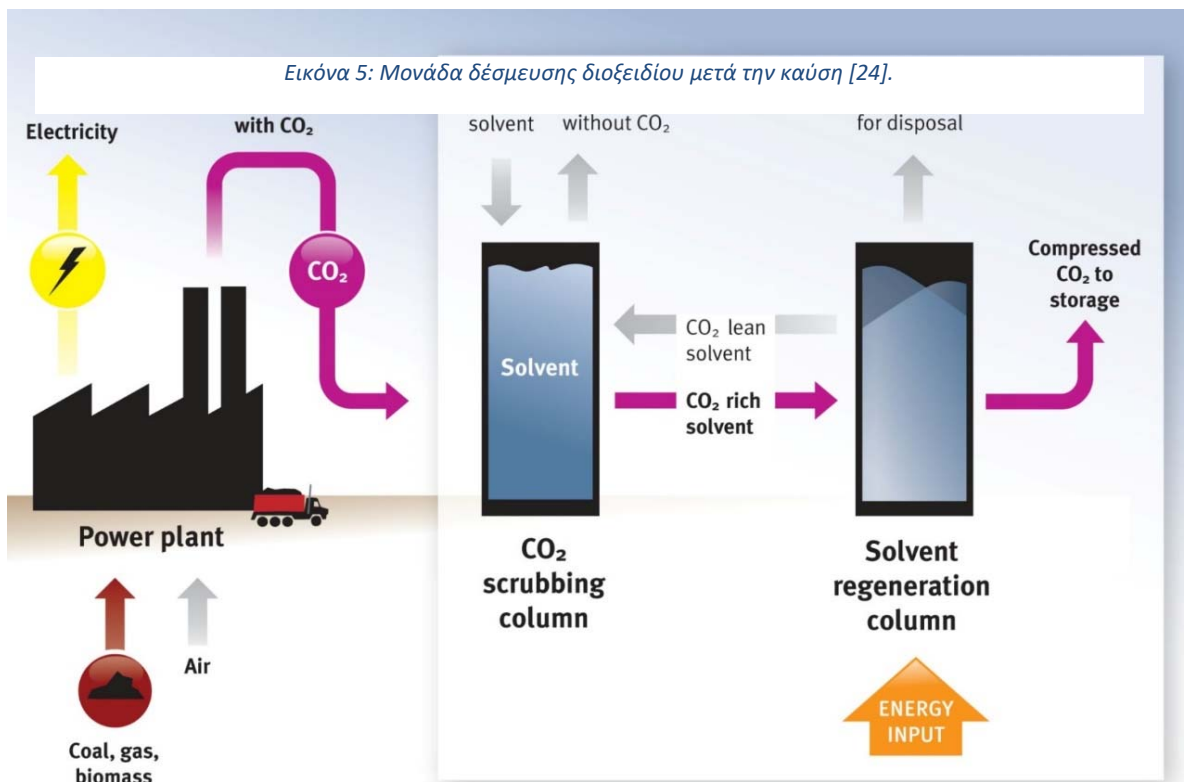
Εικόνα 4: Στρατηγικές και μονοπάτια μείωσης του διοξειδίου του άνθρακα.

### 1.4 Τεχνολογίες δέσμευσης:

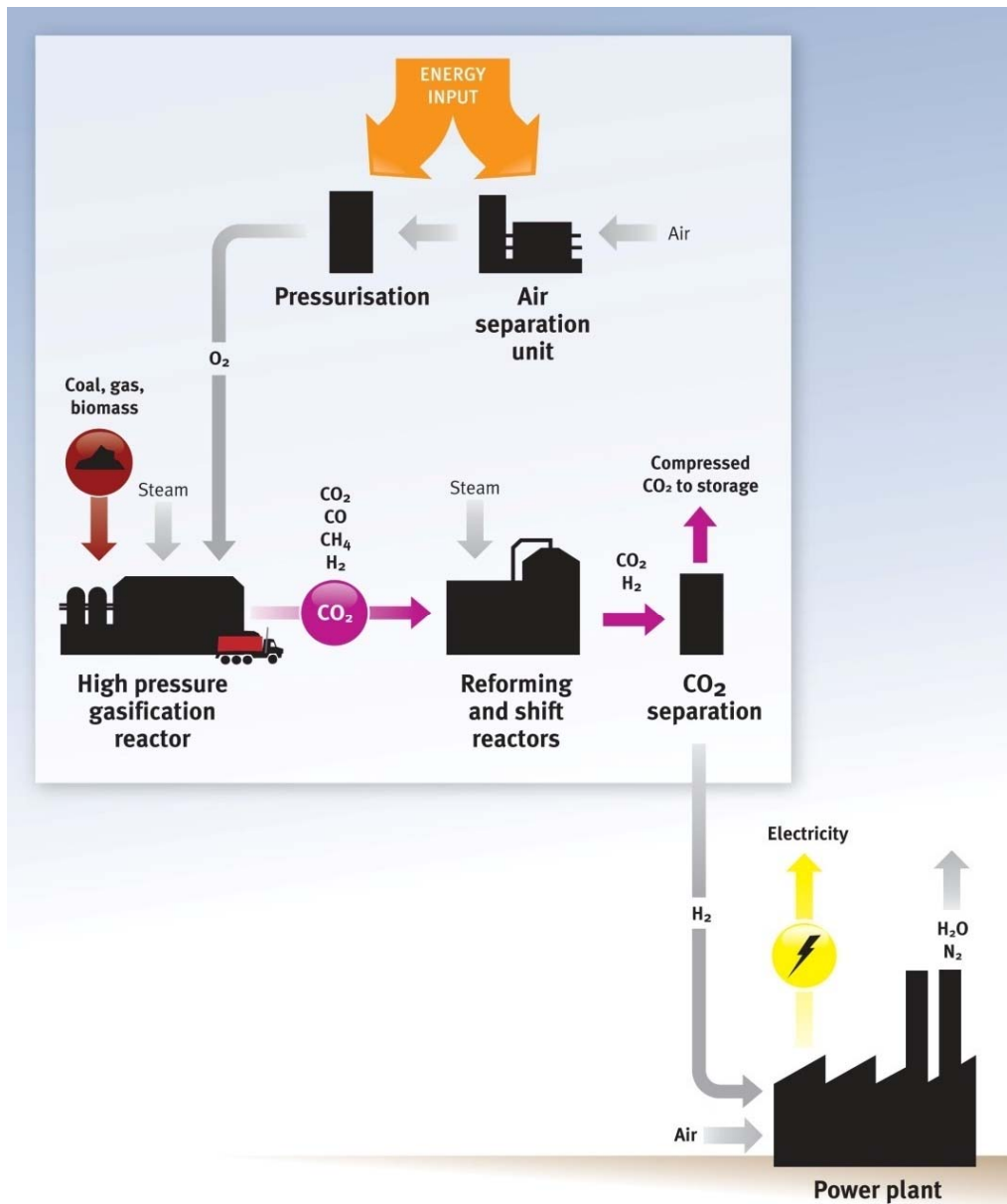
Κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών ανάλογα με το στάδιο της διεργασίας στο οποίο απομονώνεται το CO<sub>2</sub> και τον τρόπο δέσμευσης.

- **Μετά την καύση** Διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> από (άζωτο και οξυγόνο) στα καυσαέρια.

Κυρίως με χημική απορρόφηση μέσω της χρήσης αμινών σε στήλες απορρόφησης-αναγέννησης

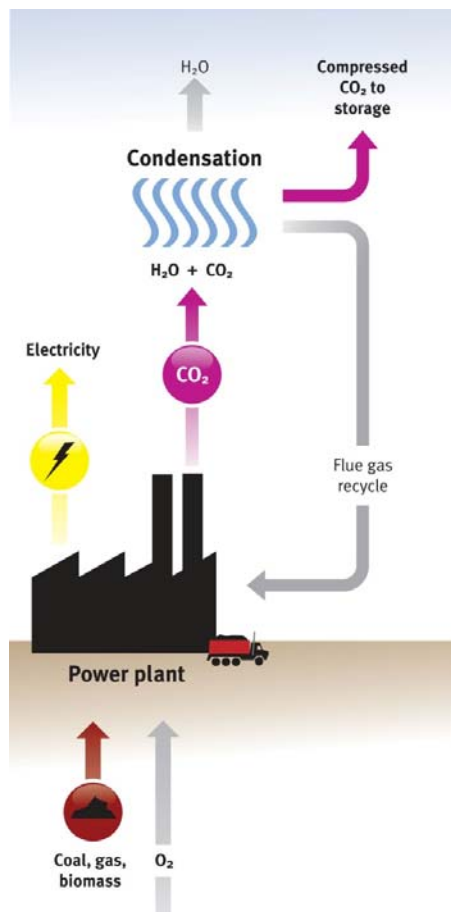


- Πριν την καύση Παραγωγή καυσίμου χωρίς άνθρακα



Εικόνα 6: Μονάδα δέσμευσης διοξειδίου πριν την καύση [25].

- **Καύση με υψηλή συγκέντρωση O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>** Σε αυτήν την περίπτωση διαχωρίζεται το N<sub>2</sub> από τον αέρα καύσης και συνεπώς δεν έχουμε καύση με αέρα αλλά με καθαρό οξυγόνο.



Εικόνα 7: Μονάδα δέσμευσης διοξειδίου με καύση υψηλής συγκέντρωσης O<sub>2</sub>. [25]

Διαχωρισμός με διαλύτες / απορροφητικές ουσίες – υλικά [21]

- Διαχωρισμός με μεμβράνες
- Δέσμευση με κρυογονικές διεργασίες



## 1.5 Τεχνολογίες δέσμησης του CO<sub>2</sub> μετά την καύση (post combustion CO<sub>2</sub> capture)

Όπως προαναφέραμε οι τεχνολογίες δέσμησης του CO<sub>2</sub> μετά την καύση υλοποιούνται κυρίως με χημική απορρόφηση ή δέσμηση.

Κύριες μονάδες εκπομπής CO<sub>2</sub> εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, τσιμεντοβιομηχανίες, βιομηχανία παραγωγής χάλυβα σιδήρου.

Επειδή η καύση του καυσίμου με αέρα είναι η πιο οικονομική μέθοδος προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η κατά το δυνατόν περισσότερη ενέργεια του καυσίμου, γίνεται προφανές πως θα επικεντρωθούμε στην δέσμηση μετά την καύση.

Αφού έχει γίνει η καύση και έχει προκύψει το καυσαέριο κοιτάμε να το δεσμεύσουμε το CO<sub>2</sub>. Αυτό γίνεται επί το πλείστον με χημική απορρόφηση η οποία έχει σαν μέθοδος 70χρονα εμπειρίας.

### 1.5.1 Υγρή απορρόφηση CO<sub>2</sub>

Χωρίζεται σε χημική και φυσική απορρόφηση.

Κατά την χημική απορρόφηση έχουμε

- Παροχή αερίου > 150m<sup>3</sup>/s.
- Μερική πίεση CO<sub>2</sub> <7bar. (Αυτό συμβαίνει διότι οι χημικοί διαλύτες έχουν γρήγορη κινητική ενέργεια συνεπώς τους επιτρέπεται η δέσμηση από ρεύματα με χαμηλή μερική πίεση του CO<sub>2</sub>).
- Επαφή χημικού διαλύτη με CO<sub>2</sub> σε στήλη απορρόφησης του δεύτερου από το πρώτο και αναγέννησης του διαλύτη με αύξηση θερμοκρασίας (απελευθέρωση CO<sub>2</sub> που έχει δεσμευτεί)
- Καταλληλότεροι διαλύτες τα υδατικά διαλύματα αμινών.

Κατά την φυσική απορρόφηση έχουμε

- Μερική πίεση CO<sub>2</sub> >7bar
- Την συναντάμε σε τεχνολογίες δέσμευσης **πριν την καύση**.
- Βασικό πλεονέκτημα: χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για την αναγέννηση του διαλύτη καθώς στην χημική απορρόφηση δημιουργούνται χημικοί δεσμοί μεταξύ του CO<sub>2</sub> και των ενώσεων που χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση.
- Αναγέννηση διαλύτη με μείωση της πίεσης σε αποστακτική στήλη κάνοντας χρήση θερμού ρεύματος (συνήθως ατμός) μέσα στην αποστακτική στήλη. Το αέριο CO<sub>2</sub> μετά την έξοδο από την αποστακτική στήλη στέλνεται προς συμπίεση.
- Το CO<sub>2</sub> το απορροφούμε από τα καυσαέρια.
- Όντας το καυσαέριο σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία κάτω των 60°C προκύπτει προϊόν με υψηλή καθαρότητα. Εδώ έχουμε λιγότερη δαπάνη ενέργειας.

**[20][21]**

### 1.5.2 Ξηρός διαχωρισμός CO<sub>2</sub>

Αλληλεπίδραση καυσαερίων με στερεό το οποίο μπορεί να αναγεννηθεί. Χωρίζεται σε χημικό, φυσικό διαχωρισμό και προσρόφηση.

Ο χημικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω αλκαλίων (Li, Na, K). Παρατηρείται σχηματισμός ανθρακικών και διανθρακικών μετάλλων. Οι θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την διεργασία είναι χαμηλότερες από 373-473K.

Επίσης χημικός διαχωρισμός πραγματοποιείται μέσω αλκαλικών γαιών (Mg,Ca). Οι θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την διεργασία είναι υψηλότερες από 773-1173K. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται και σε περιπτώσεις αεριοποίησης καυσίμου IGCC.

Τέλος η προσρόφηση περιγράφεται από το φαινόμενο συγκράτησης CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια του στερεού. Κατά την διαδικασία αυτή έχουμε την δυνατότητα να

αναγεννήσουμε το στερεό. Η αναγέννηση του στερεού γίνεται είτε μέσω της μεταβολής πίεσης (Pressure Swing Absorption, PSA) είτε μέσω μεταβολής της θερμοκρασίας (Temperature Swing Absorption, TSA)

[20]

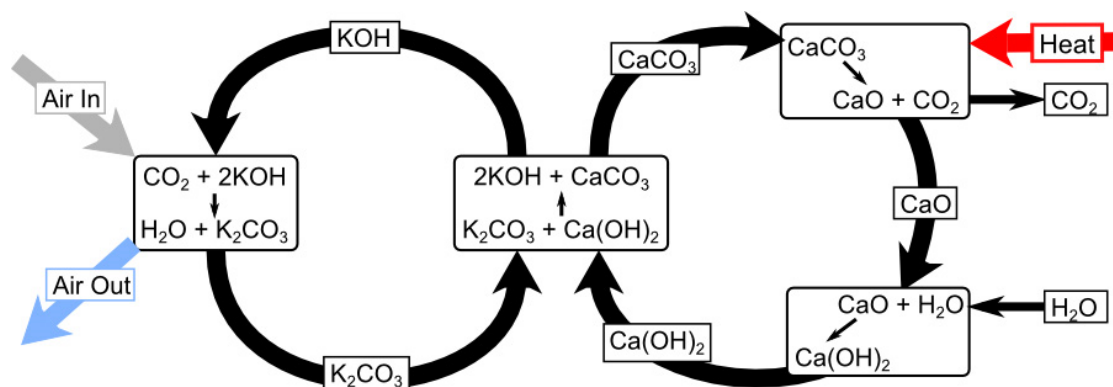
### 1.5.3 Κύκλος CaO/CaCO<sub>3</sub>

<b>1<sup>η</sup> μέθοδος με χημική αντίδραση</b>	
<b>2 θάλαμοι λαμβάνοντας χώρα χημική αντίδραση</b>	
1 <sup>ος</sup> θάλαμος	2 <sup>ος</sup> θάλαμος
T > 600°C	T > T πρώτου θαλάμου
Αέριο μείγμα σε επαφή με το CaO ↓	Αντίστροφη αντίδραση Αναγέννηση αντιδρούντος διαλύματος
CaO + CO <sub>2</sub> -> CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> -> CaO + CO <sub>2</sub> Αναγέννηση ασβεστόλιθου

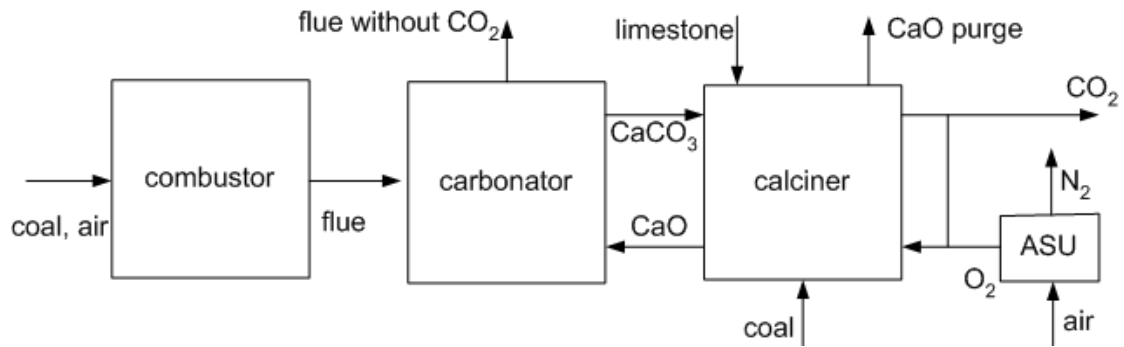
<b>2<sup>η</sup> μέθοδος</b>	
<b>Καύση σε σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης</b> (Ταυτόχρονη δέσμευση του CO <sub>2</sub> από διάλυμα CaO)	
<u>Θάλαμος καύσης</u>	<u>Θάλαμος αναγέννησης</u>
P > P <sub>atm</sub>	Μικρή ποσότητα του
CaO δεσμεύει όλο το SO <sub>2</sub> και το 80% του CO <sub>2</sub>	καίγεται με O <sub>2</sub> και το CaCO <sub>3</sub> μετατρέπεται πάλι σε CaO

Μειονέκτημα: Μετά από κάποιους κύκλους το CaO χάνει την ικανότητα αποδοτικής απορρόφησης του CO<sub>2</sub>

Ο κύκλος CaO/ CaCO<sub>3</sub> είναι δυνατό να συνδυαστεί με την αεριοποίηση άνθρακα προκειμένου να παραχθεί υδρογόνο.



Εικόνα 8: Κύκλος CaO/CaCO<sub>3</sub> [26]



Εικόνα 9: Μονάδα δέσμευσης με χρήση κύκλου  $\text{CaO} / \text{CaCO}_3$

[17]

### 1.5.4 Μεμβράνες

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω της μη διαπερατότητας των μεμβρανών ως προς τα μόρια του  $\text{CO}_2$ , καθώς επίσης πάλι λόγω της μη διαπερατότητας των μεμβρανών αλλά λόγω διαφοράς πίεσης. Για να χρησιμοποιηθούν οι μεμβράνες πρέπει να έχουμε παρουσία  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{SO}_2, \text{NO}_x, \text{HCl}$

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει αυτή η διαδικασία είναι η μη επαρκή εμπειρία λόγω μικρής εφαρμογής και η υψηλή κατανάλωση ενέργειας (λόγω απαίτησης σε πίεση και ανάγκης ανακυκλοφορίας καθώς και πολλαπλής επεξεργασίας του αερίου επειδή οι μεμβράνες έχουν χαμηλή επιλεκτικότητα σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{N}_2$ ).

Σημείωση: Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται για διαχωρισμό αερίων με μικρότερο μοριακό βάρος από το  $\text{CO}_2$ .

Για θερμοκρασίες χαμηλότερες των  $100^\circ\text{C}$  χρησιμοποιούνται πολυμερικές μεμβράνες και για θερμοκρασίες υψηλότερες των  $100^\circ\text{C}$  χρησιμοποιούνται κεραμικές μεμβράνες.

Η απομάκρυνση του  $\text{CO}_2$  από το αέριο καύσιμο γίνεται με την παρουσία  $\text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ , και  $\text{H}_2\text{S}$ .

[20]

### **1.5.5 Κρυογονικές διεργασίες (Τρόπος δέσμευσης μετά την καύση)**

Κατά την εφαρμογή αυτή έχουμε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Εφαρμόζονται κυρίως σε αέρια μείγματα με υψηλή συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> όπως σε περίπτωση καύσης με καθαρό O<sub>2</sub> και σε αέρια μείγματα με υψηλή συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> όπως σε περίπτωση αεριοποίησης του άνθρακα

Ενδεικτικό σημείο λειτουργίας είναι T= -56,6 °C και P= 5.18bar. (Σημείο στο οποίο το CO<sub>2</sub> βρίσκεται σε υγρή μορφή και τα υπόλοιπα συστατικά παραμένουν στην αέρια φάση). Εάν απαιτηθεί πολύ υψηλή καθαρότητα του ρεύματος CO<sub>2</sub> κάνουμε απόσταξη η οποία από άποψη κόστους αποδίδει όταν το αέριο μείγμα βρίσκεται σε υψηλές πιέσεις

Μειονεκτήματα της διαδικασίας είναι η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας προκειμένου να ψυχθεί και να συμπιεστεί το αέριο και η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας για αποφυγή συσσώρευσης επικαθήσεως , που οδηγεί σε απόφραξη του εξοπλισμού, οι οποίες απομακρύνονται στο σημείο πήξης πάνω από την θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος διαχωρισμού.

[20]

### **1.6 Τεχνολογίες δέσμευσης του CO<sub>2</sub> πριν την καύση**

Οι τεχνολογίες δέσμευσης πριν την καύση περιγράφονται από την αντίδραση του καυσίμου με αέρα (οξυγόνο) ή και ατμό ώστε το αέριο που προκύπτει αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Σε ένα καταλυτικό αντιδραστήρα το μονοξείδιο αντιδρά με ατμό για να δώσει CO<sub>2</sub> και υδρογόνο. Το CO<sub>2</sub> μετά διαχωρίζεται με την διαδικασία της φυσικής ή χημικής απορρόφησης και καταλήγουμε σε ένα καύσιμο πλούσιο σε υδρογόνο.

[21]

### 1.6.1 Τεχνολογίες και εφαρμογές για φυσικό αέριο

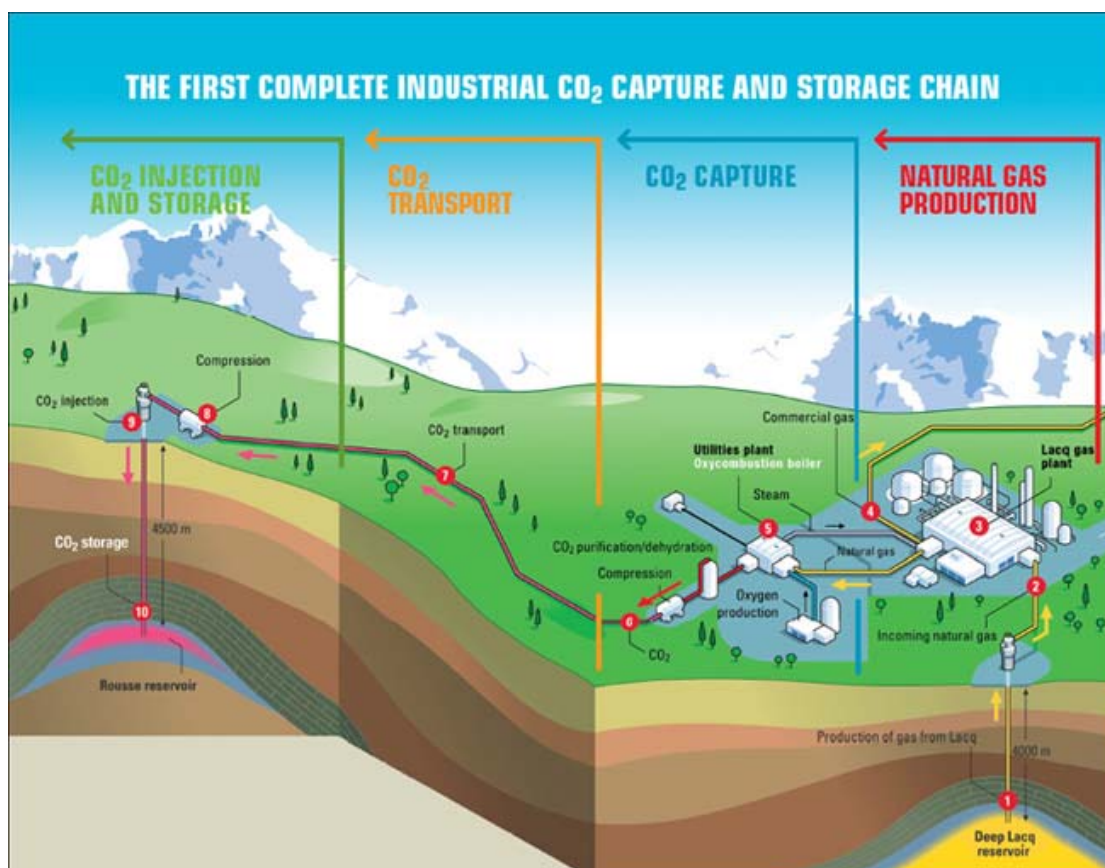
Κατά την διεργασία αυτή πραγματοποιείται αναμόρφωση  $\text{CH}_4$  (70-90% κατά όγκο σύστασης). Η αναμόρφωση γίνεται σε πιέσεις  $P > P_{\text{atm}}$  με ατμό και αέρα ή καθαρό οξυγόνο. Λόγω της οξείδωσης του  $\text{CO}$  από το  $\text{O}_2$  του ατμού παράγεται  $\text{CO}_2$  και απελευθέρωση του υδρογόνου του μεθανίου και του ατμού. Πρόκειται για μια ενδόθερμη διεργασία παρουσία καταλύτη στους  $900^\circ\text{C}$ . Τα προϊόντα της αντίδρασης  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  υδρογονάνθρακες που δεν έχουν αντιδράσει και  $\text{N}_2$  αν χρησιμοποιείται αέρας αντί  $\text{O}_2$

Προκειμένου να παραχθεί καθαρό υδρογόνο απομακρύνεται το  $\text{CO}$  από το καύσιμο που παράγεται με την χημική αντίδραση στην οποία το  $\text{CO}$  αντιδρά με το νερό (water gas shift reaction). Τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2$ .

- Αναλυτικά οι αντιδράσεις
  - $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$  (αναμόρφωση  $\text{CH}_4$ )
  - $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (μετασχηματισμός αερίου καυσίμου προϊόντος με νερό)

Μπορεί να πραγματοποιηθεί και απομάκρυνση  $\text{CO}_2$  από το αέριο και με προσφόρηση (εξαρτάται από πίεση PSA). Για τον διαχωρισμό  $\text{H}_2$  από τα υπόλοιπα συστατικά χρησιμοποιούμε μεμβράνες. Ο σχηματισμός  $\text{CO}_2$  ευνοείται από τον συνδυασμό της αντίδρασης μετασχηματισμού με τον ταυτόχρονο διαχωρισμό  $\text{H}_2$  με μεμβράνες.

Τελικά από τον θάλαμο αντίδρασης απομακρύνεται ένα αέριο μείγμα που αποτελείται από  $\text{CO}_2$  και υδρατμούς.



Εικόνα 10: Μονάδα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα στην παραγωγή φυσικού αερίου [27].

[20]

### 1.6.2 Τεχνολογίες δέσμευσης και εφαρμογές για άνθρακα

Συστήματα αεριοποίησης άνθρακα

Κατά τις διεργασίες αυτές έχουμε μικρή παροχή αερίου και υψηλή μερική πίεση διοξειδίου του άνθρακα

Άρα η μέθοδος της φυσικής απορρόφησης του CO<sub>2</sub> είναι αποτελεσματική και ενεργειακά αποδοτική επιλογή.

Τα συστήματα αεριοποίησης άνθρακα μπορούν να ενσωματωθούν σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



Διεργασία αεριοποίησης άνθρακα

Είναι η συνηθέστερη διαδικασία όπου κονιοποιείται το καύσιμο και αναμιγνύεται με νερό. Το αιώρημα θερμαίνεται μαζί με αέρα ή καθαρό O<sub>2</sub> περίπου στους 1400 °C.

Για να παραχθεί καθαρό υδρογόνο πρέπει να λαμβάνει χώρα η αντίδραση μετασχηματισμού του CO σε CO<sub>2</sub> με ατμό.

Η αεριοποίηση με αέρα αντί για O<sub>2</sub> κρίνεται πιο αποδοτική εκτός αν επιδιώκεται η απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από το παραγόμενο αέριο καύσιμο, η αεριοποίηση με καθαρό O<sub>2</sub> είναι οικονομικότερη.

### 1.6.3 Αντίδραση μετασχηματισμού CO με ατμό (εξώθερμη)



Η δέσμευση CO<sub>2</sub> μπορεί να επιτευχθεί και με χρήση μεμβρανών και με χημική απορρόφηση με αμίνες (αρκετά μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας).

## 1.7 Καύση χωρίς την ύπαρξη N<sub>2</sub> – Καύση με O<sub>2</sub>

Σε αυτήν την τεχνολογία γίνεται χρήση οξυγόνου κατά την καύση, αντί για αέρα, συνεπώς παράγονται καυσαέρια που αποτελούνται από νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Είναι μια τεχνολογία που βρίσκεται ακόμα υπό εξέλιξη.

### Καύση με καθαρό O<sub>2</sub>

- Τα καυσαέρια θα έχουν κατά κύριο λόγο O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O.
- Συμπυκνώνοντας τους υδρατμούς λαμβάνουμε το ρεύμα του CO<sub>2</sub>.
- Αποτελεσματική για όλους τους τύπους ορυκτών καυσίμων αναγέννησης.

- Εφαρμόζεται σε ατμοηλεκτρικές μονάδες, αεριοστρόβιλους, μονάδες συνδυασμένου κύκλου αεριοποίησης άνθρακα.
- Η καύση με καθαρό οξυγόνο γίνεται σε πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασία από την θερμοκρασία καύσης με αέρα. Προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία των παραγόμενων καυσαερίων, τα καυσαέρια στην έξοδο του λέβητα χωρίζονται σε ρεύμα ανακυκλοφορίας και σε ρεύμα που οδηγεί στο σύστημα καθαρισμού και συμπίεσης.

\*Για την παραγωγή καθαρού οξυγόνου απαιτείται Μ.Δ.Α(Μονάδα Διαχωρισμού Αέρα) συνήθως με κρυογονικό διαχωρισμό.

- Συμπίεση του αέρα
- Ψύξη του αέρα μέχρι τους 11,5 °C
- Καθαρισμός του αέρα με συστήματα προσρόφησης
- Υγροποίηση του συμπιεσμένου αέρα
- Διαχωρισμός του O<sub>2</sub> από το N<sub>2</sub> στη στήλη απόσταξης

1. Για καθαρότητα μικρότερη του 95% η κατανάλωση της ενέργειας είναι μειωμένη καθώς μειώνεται και η πίεση λειτουργίας της στήλης απόσταξης.
2. 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.
3. Από την άλλη πλευρά για καθαρότητα μικρότερη οδηγούμαστε σε αυξημένο κόστος καθαρισμού του δεσμευμένου CO<sub>2</sub> από τα αέρια που δεν συμπυκνώνονται.

Η διεργασία καθαρισμού και συμπίεσης του ρεύματος CO<sub>2</sub> συμπεριλαμβάνει τα εξής:

1. Απομάκρυνση σωματιδίων / τέφρας με φίλτρα
2. Συμπύκνωση υδρατμών
3. Συμπίεση του CO<sub>2</sub>
4. Αφύγρανση του πλούσιου σε CO<sub>2</sub> ρεύματος
5. Απομάκρυνση των αερίων που δεν συμπυκνώνονται

## 6. Συμπύεση για μεταφορά και αποθήκευση

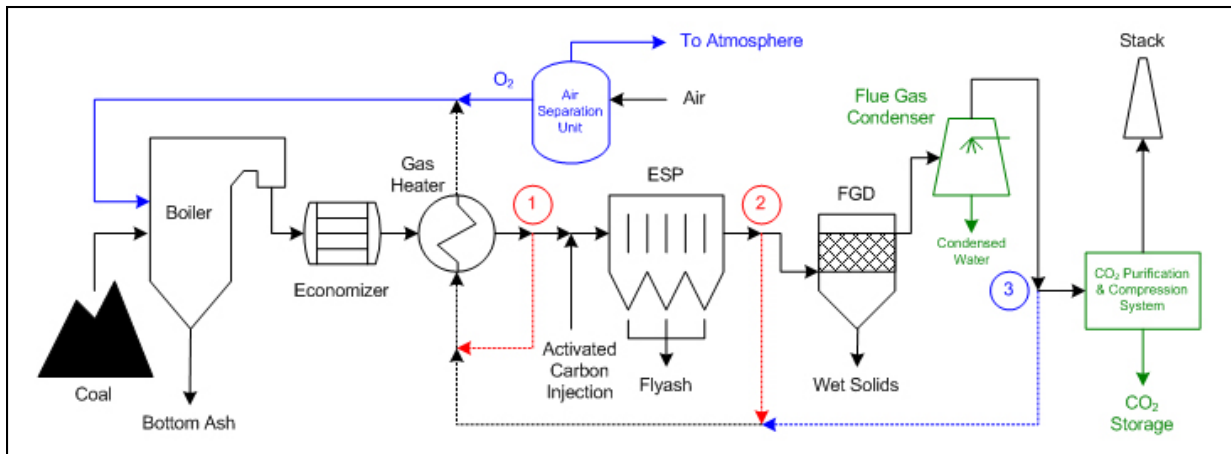
Ένα από τα συμπεράσματα αυτής της διαδικασίας είναι ότι αφού έχουμε καύση με οξυγόνο και όχι με αέρα τα NOx είναι μειωμένα με αποτέλεσμα η αποθήκευση να έχει καλύτερη απόδοση.

[21]

### 1.7.1 Καύση άνθρακα με μείγμα αέρα οξυγόνου

Ο δευτερογενής αέρας του λέβητα αναμειγνύεται με καθαρό οξυγόνο αυξάνοντας έτσι την τιμή συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στα καυσαέρια (συγκριτικά με αυτήν της συμβατικής καύσης). Δεν είναι απαραίτητη η ανακυκλοφορία των καυσαερίων. Δεν αποφεύγεται το άζωτο που περιέχεται στον αέρα με αποτέλεσμα την δημιουργία οξειδίων του αζώτου.

Στην συνέχεια απομακρύνεται το CO<sub>2</sub>. Επειδή η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> υψηλή έχουμε μεγαλύτερη απόδοση και μικρότερο κόστος εφαρμογής του συστήματος. Εφόσον ο σχεδιασμός του συστήματος δεν περιλαμβάνει την ανακυκλοφορία των καυσαερίων, η τεχνική αυτή θεωρείται ότι μπορεί να εφαρμοστεί για τη κατασκευή συμβατικών μονάδων καθώς περιορίζονται οι αναγκαίες μετατροπές του λέβητα.



Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής μονάδας δέσμευσης διοξειδίου με καύση οξυγόνου υψηλής συγκέντρωσης.

[21]

## 1.8 Κόστος δέσμευσης

Το κόστος δέσμευσης εξαρτάται από τεχνικούς και οικονομικούς παράγοντες που σχετίζονται με τον σχεδιασμό και την λειτουργία της παραγωγικής διαδικασίας δέσμευσης. Επίσης η τιμή των πρώτων υλών ποικίλει ανάλογα με την αμίνη που θα χρησιμοποιήσουμε καθώς και από τις συνθήκες που πρέπει να επιβάλλουμε. Για παράδειγμα υψηλές πιέσεις ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες απαιτούν μεγάλο κόστος ενέργειας.

[17]

## Κεφάλαιο 2

### Τεχνολογίες δέσμευσης από αλκανολαμίνες

#### 2.1 Ανάπτυξη προτύπων διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub> από αλκανολαμίνες

Χημική απορρόφηση με χρήση αμινών μέσω στήλης απορρόφησης. Η είσοδος παραγόμενων καυσαερίων στο κάτω μέρος της στήλης απορρόφησης με  $T_{\text{στήλης}}=40-60^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{στήλης}} = 1.12-1.13\text{bar}$ . Επαφή καυσαερίων κατά αντιστροφή με το διάλυμα αμίνης που ψεκάζεται από το άνω μέρος της στήλης. Σε αυτήν την περίπτωση πρέπει η συγκέντρωση καυσαερίων σε SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> και σωματίδια να είναι αρκετά χαμηλή διότι αντιδρούν με τα διαλύματα αμινών.

Πολλές φορές χρησιμοποιείται μονάδα απομάκρυνσης αυτών πριν την είσοδο του καυσαερίου στην στήλη απορρόφησης. Έπειτα γίνεται αναγέννηση του διαλύματος αμίνης σε αποστακτική στήλη. Από το άνω μέρος της στήλης απόσταξης εξέρχεται το ρεύμα CO<sub>2</sub> μαζί με υδρατμούς οι οποίοι συμπυκνώνονται στην συνέχεια

[17]

##### 2.1.1. Επικρατέστερη τεχνική απορρόφησης η χημική απορρόφηση μέσω διαλύματος αλκανολαμινών. Βελτίωση της τεχνικής η εύρεση ποικιλίας αλκανολαμινών.

Σήμερα η αποδοτικότερη τεχνική απορρόφησης είναι αυτή μέσω της χημικής αντίδρασης διοξειδίου του άνθρακα με διάλυμα αλκανολαμινών. Η επιστήμη πλέον ρίχνει το βάρος στην κατασκευή νέων αλκανολαμινών με βελτιωμένες ιδιότητες,

δηλαδή διαλύματα που μπορούν να απορροφήσουν όλο και περισσότερο τα συστατικά που μας ενδιαφέρουν από τα όξινα αέρια. Και ενώ η έρευνα συνεχίζεται βρίσκοντας όλο και περισσότερα διαλύματα για την βιομηχανία τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται είναι ακόμα τα κλασικά όπως αλκανολαμίνες MEA, DEA, MDEA καθώς και μείγματα αυτών.

[16]

## **2.2 Άλλο στάδιο βελτιστοποίησης η βελτίωση των πύργων απορρόφησης**

Οι διεργασίες απορρόφησης χαρακτηρίζονται από υψηλό ενεργειακό κόστος και συγκεκριμένη απόδοση. Την μείωση του ενεργειακού κόστους αλλά και την αύξηση της απόδοσης μπορούμε να την πετύχουμε μέσω της βελτιστοποίησης των πύργων απορρόφησης. Τα μέρη που έχουν τον σημαντικότερο ρόλο και από αυτά εξαρτάται η αποδοτικότερη διεργασία είναι ή οι δίσκοι ή τα πληρωτικά υλικά του πύργου. Επίσης η έρευνα για τους πύργους αφορά και βελτίωση των μοντέλων της ισορροπίας των φάσεων της κινητικής και την μεταφορά μάζας κατά την διεργασία.

[16]

## **2.3 Διάβρωση σωληνώσεων και μηχανολογικού εξοπλισμού**

Όσον αφορά την φθορά του εξοπλισμού κατά την φάση της διεργασίας παρατηρείται έντονη διάβρωση σωληνώσεων και μηχανολογικού εξοπλισμού. Αυρή προκαλείται λόγω των σταθερών αλάτων που δημιουργούνται μετά την αντίδραση και δεν αναγεννιούνται με την πρόσδοση θερμότητας.

Τα σταθερά άλατα δημιουργούνται από την χημική αντίδραση των αλκανολαμινών με τα ισχυρά οξέα, δηλαδή τα καρβοξυλικά οξέα. Τα καρβοξυλικά οξέα δημιουργούνται από την αντίδραση των αλκανολαμινών με το οξυγόνο, το

μονοξειδίου του άνθρακα και το διοξείδιο του θείου. Από τα οξέα που συναντάμε κατά την διεργασία το περισσότερο επιβλαβές είναι το μυρμηκικό οξύ.

[21]

## **2.4 Αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα**

Η έρευνα για την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα βρίσκεται ακόμα σε πολύ πρώιμα στάδια. Η πρώτες λύσεις που έχουν προταθεί σχετίζονται με την γεωλογία και πιο συγκεκριμένα με την υπόγεια αποθήκευση στις κοιλότητες της γης. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τον εξής τρόπο. Αφού δεσμευτεί μεταφέρεται μέσω γεωτρήσεων σε συμπιεσμένη μορφή σε γεωλογικές περιοχές οι οποίες αποτελούν κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου. Επίσης μπορεί να είναι αλατούχοι υδροφόροι ορίζοντες μεγάλου βάθους και μη εκμεταλεύσιμα στρώματα γαιάνθρακα.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί πρέπει να έχουν επαρκή χωρητικότητα, εισπρεσιμότητα και και υπερκείμενο στρώμα ικανό να συγκρατήσει την εισπριεζόμενη μάζα. Εναλλακτικές επιλογές γεωλογικών σχηματισμών αποτελούν σχηματισμοί μεγάλου βάθους κορεσμένοι σε αλατούχο νερό, εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου, βασάλτες, κοιλότητες, ή αργιλικό σχιστόλιθοι πλούσιοι σε οργανική ύλη.

[16]

## **2.5 Κατηγορίες απορρόφησης αερίων**

Ανάλογα με την διεργασία μεταξύ αερίου και υγρού ρεύματος έχουμε τις παρακάτω κατηγορίες απορρόφησης με χημική αντίδραση

- *Φυσική Απορρόφηση:* Εδώ έχουμε απορρόφηση από τον υγρό διαλύτη συστατικών του αερίου ρεύματος επειδή είναι περισσότερο διαλυτό σε αυτόν από τα υπόλοιπα συστατικά του αερίου ρεύματος. Ανάλογα με την μερική πίεση του συστατικού στην αέρια φάση έχουμε κάποια συγκεκριμένη συγκέντρωση του συστατικού αυτού στην υγρή φάση.
- *Απορρόφηση με αντιστρεπτή χημική αντίδραση:* Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε την αντίδραση ενός συστατικού του αερίου με τον υγρό σχηματίζοντας ασταθείς χημικούς δεσμούς. Αυτό βοηθά στο γεγονός ότι στην συνέχεια μπορεί να διασπαστεί το υγρό ρεύμα και να δώσει το συστατικό που έχουμε δεσμεύσει από την αέρια φάση. Αυτή η περίπτωση αφορά την διπλωματική δηλαδή την συναντάμε κατά την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικά διαλύματα αλκαλοαμινών.
- *Απορρόφηση με αναντίστρεπτη χημική αντίδραση:* Κατά την αντίδραση του αερίου συστατικού με τον υγρό διαλύτη έχουμε προϊόντα τα οποία δύσκολα διασπώνται για την απελευθέρωση του αερίου. Στη περίπτωση αυτή η ανάλυση του συστήματος είναι ευκολότερη διότι η μερική πίεση του αερίου στη ισορροπία είναι μηδενική.

[16]

## 2.6 Πύργοι απορρόφησης

### 2.6.1 Ο ρόλος του πύργου απορρόφησης

Πύργοι απορρόφησης ονομάζονται οι στήλες στις οποίες πραγματοποιείται η διαδικασία της απορρόφησης. Οι διατάξεις είναι κατασκευασμένες έτσι ώστε να εξασφαλίζουν μεγάλη επιφάνεια επαφής υγρού και αερίου ρεύματος για να επιτυγχάνεται η μεταφορά μάζας από την μια φάση στην άλλη.

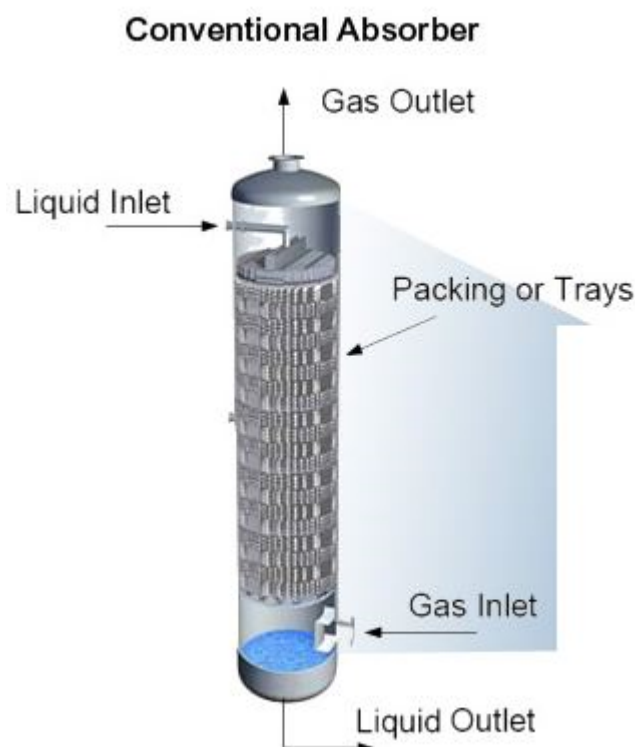


[21]

## 2.6.2 Περιγραφή κύκλου και διαδρομών υγρού και αερίου ρεύματος

Η περίπτωση του πύργου της διπλωματικής μας περιγράφεται ως μια διεργασία αντιρροής. Το καυσαέριο εισάγεται από τον πυθμένα για να έρθει σε επαφή με το υγρό ρεύμα το οποίο εισάγεται από την κορυφή. Κατά την αντίδραση προκύπτει ένα πλούσιο διάλυμα αμίνης διότι έχει απορροφήσει το διοξείδιο του άνθρακα. Αφού η πλούσια αμίνη εξέλθει από τον πυθμένα θερμαίνεται μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας από το διάλυμα αμίνης που ήδη έχει αναγεννηθεί και οδηγείται στην κορυφή του πύργου απορρόφησης. Σε αυτό το σημείο έρχεται σε επαφή με ατμό ο οποίος επαναφέρει το αέριο που έχει απορριφτεί στην αέρια φάση. Έτσι έχουμε το πτωχό διάλυμα αμίνης το οποίο καταλήγει στην κορυφή του πύργου για να ξαναρχίσει η διαδικασία αερίου και υγρού ρεύματος.

[16]



Εικόνα 12: Τυπική διάταξη πύργου απορρόφησης [28].

### 2.6.3 Σχεδιασμός πύργου απορρόφησης

Αρχικά λαμβάνουμε υπόψιν αν θα χρησιμοποιήσουμε πύργο με πληρωτικά υλικά ή πύργο με δίσκους. Για μεγάλες στήλες με χαμηλούς ρυθμούς ροής και εσωτερική ψύξη χρησιμοποιούμε δίσκους. Για μικρές στήλες με μεγάλους ρυθμούς ροής, με πτώση πίεσης και υγρά που προκαλούν διάβρωση προτιμώνται τα πληρωτικά υλικά. Στην περίπτωσή μας χρησιμοποιούμε πληρωτικά υλικά. Στην συνέχεια γίνεται υπολογισμός των ισοζυγίων μάζας και θερμότητας της χημικής ισορροπίας και της ισορροπίας φάσεων. Με βάση την μεταφορά μάζας γίνεται ο υπολογισμός του ύψους του πύργου, δηλαδή του ύψους του πύργου η του αριθμού των δίσκων. Ακόμη βάσει του ρυθμού ροής του αερίου και του υγρού και της υδραυλικής έχουμε τον προσδιορισμό της διαμέτρου του πύργου.

Τέλος αποφασίζεται ο μηχανολογικός εξοπλισμός του πύργου. Για όλα τα παραπάνω χρειαζόμαστε τις ιδιότητες του υγρού και αερίου όπως ισορροπία φάσεων και δεδομένα ρυθμού αντίδρασης.

Στην περίπτωση της απορρόφησης μας θα χρησιμοποιείται πύργος με πληρωτικό υλικό Berl saddle με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Size: 13mm

N: 691505  $m^{-3}$

$\alpha$ : 545.0  $m^2m^{-3}$

$\epsilon$ : 0.650  $m^3m^{-3}$

$C_h$ : 0.833

$C_L$ : 1.364

$C_V$ : 0.232

Η διάταξη συνίσταται από μια κυλινδρική στήλη ή πύργο ο οποίος φέρει στον πυθμένα την εισαγωγή του αερίου ρεύματος και το χώρο κατανομής. Στην κορυφή υπάρχει η εισαγωγή του υγρού και κατανεμητής υγρού. Το υγρό εξέρχεται από τον πυθμένα και το αέριο από την κορυφή. Εντός του κυλίνδρου σε ειδικό στήριγμα φέρεται μια μάζα στερεών αδρανών τεμαχιδίων τα οποία καλούνται γέμισμα ή πληρωτικό υλικό. Συνηθισμένα είδη πληρωτικών υλικών είναι δακτύλιοι διαφόρων σχημάτων που πληρούν ακανόνιστα το εσωτερικό του πύργου.

Οι δακτύλιοι, τα σάγματα ή υλικά άλλων σχημάτων κατασκευάζονται από μέταλλο, πορσελάνη ή πλαστική ύλη. Βασική επιδίωξη των διαφόρων πληρωτικών υλικών είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια. Τα υλικά αυτά πρέπει να αντέχουν στη διάβρωση και στις πιέσεις του πύργου. Προτιμώνται υλικά στα οποία υπάρχει μεγάλη αναλογία κενών ούτως ώστε να διέρχεται σημαντική ποσότητα υγρού χωρίς να έχουμε συνθήκες πλημμύρισης ή συνθήκες μεγάλης πτώσης πίεσης αερίου ρεύματος.

[16][1]

#### **2.6.4 Θεωρητικό μοντέλο στήλης πληρώσεως για διάλυμα AMP**

Λόγω της φύσης της διεργασίας επιλέγεται ένα μοντέλο βασισμένο στον ρυθμό και αφού είναι στήλη πληρώσεως, καταστρώνονται διαφορικές εξισώσεις μάζας και ενέργειας. Το μοντέλο σε αυτήν την δουλειά είναι βασισμένο στο μοντέλο που ανέπτυξε ο Pandya όπου η διεργασία περιγράφεται από την θεωρία των δύο υμένων και την χρήση των παραδοχών 1-7:

- (1) Η αντίδραση είναι αρκετά γρήγορη ώστε να λαμβάνει χώρα στο υγρό υμένα και ο κύριος όγκος του υγρού είναι σε ισορροπία.
- (2) Η αντίσταση μεταφοράς θερμότητας στην υγρή φάση είναι αρκετά μικρή σε σχέση με την αέρια φάση και έτσι η θερμοκρασία της διεπιφάνειας είναι ίδια με την γενικότερη θερμοκρασία του συστήματος.

- (3) Η αντίσταση μεταφοράς μάζας για τον πτητικό διαλύτη στην υγρή φάση είναι αμελητέα.
- (4) Το εμβαδόν της διεπιφάνειας είναι το ίδιο για την μεταφορά θερμότητας και μάζας.
- (5) Δεν λαμβάνεται υπόψιν η αξονική διασπορά.
- (6) Ο πύργος απορρόφησης θεωρείται αδιαβατικός.
- (7) Και η υγρή αλλά και η αέρια φάση θεωρούνται ότι συμπεριφέρονται σαν ιδανικά μείγματα.

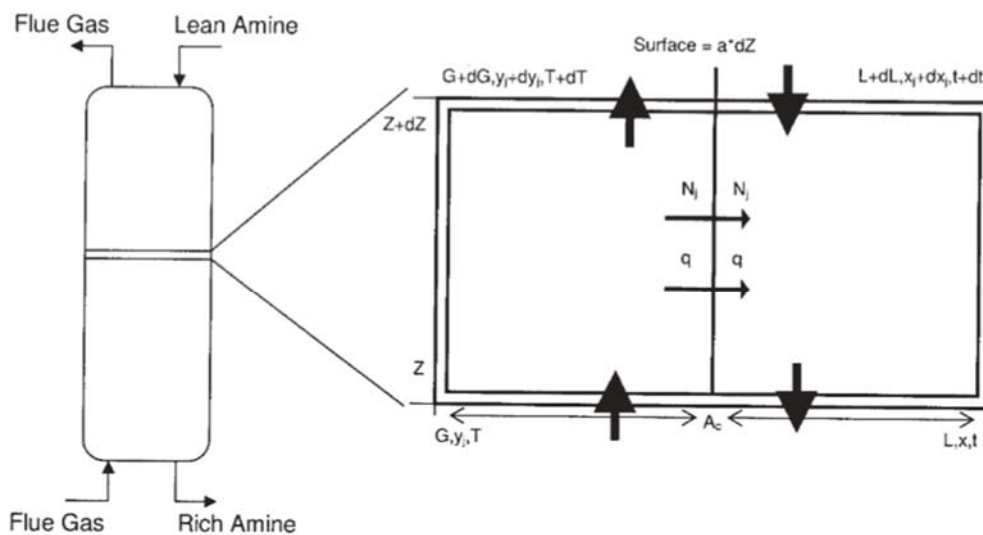


Figure 1. Differential element of a packed column.

[1]

## 2.7 Αλκανολαμίνες - Ιστορική Αναδρομή

### 2.7.1 Τι συνέβαινε πριν τις αλκανολαμίνες

*Το νερό ως διαλύτης πριν ανακαλυφθούν οι αλκανολαμίνες*

Το σημαντικότερο στοιχείο που παίζει ρόλο στην απορρόφηση αερίων είναι η διαλυτότητα του αερίου στο υγρό. Αυτό σημαίνει ότι ο κατάλληλος διαλύτης κατά την διεργασία παίζει πολύ μεγάλο ρόλο στην απόδοση της διαδικασίας. Αρχικά στην βιομηχανία ευρεία εφαρμογή έβρισκε το νερό ως υγρός διαλύτης για την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε υψηλές πιέσεις για την παραγωγή αμμωνίας αλλά σήμερα το νερό έχει αντικατασταθεί από πολύ αποδοτικότερους διαλύτες.

*Ισχυρές βάσεις για να αντιδρούν με τα όξινα αέρια και παραγωγή αλάτων που δεν δίδονται εύκολα*

Μετάπειτα για το λόγο ότι είχαμε να κάνουμε με ισχυρά οξέα βρέθηκε η λύση των βασικών διαλυμάτων. Για πολύ καιρό χρησιμοποιούσαμε καυστικό νάτριο και κάλιο. Όμως αυτή η μέθοδος είχε κάποια προβλήματα. Τα προβλήματα ήταν ότι η αντίδραση με όξινα αέρια οδηγούσε στον σχηματισμό σταθερών αλάτων που δεν δίδονται εύκολα. Αυτό είναι ένα πρόβλημα που δυσκολεύει ένα σημαντικό στάδιο της διεργασίας αυτό της αναγέννησης του διαλύτη.

*Τελικό στάδιο έρευνας και η χρήση της πρώτης αλκανολαμίνης*

Με τον παραπάνω τρόπο έχουμε την δυνατότητα να δημιουργήσουμε ένα άλας με νάτριο ή κάλιο ως κατιόν και με κάποιο ανιόν ώστε να προκύψει ένα ρυθμιστικό διάλυμα με pH 9 έως 11. Αυτό το διάλυμα θα απορρόφησει το CO<sub>2</sub> επειδή όμως υπάρχει το ασθενές οξύ στο ρυθμιστικό διάλυμα το pH δεν θα αλλάξει πολύ. Με βάση αυτήν την λογική αναζητήθηκαν επιπλέον ουσίες οι οποίες θα βοηθήσουν στην αντίδραση μεταξύ αερίου και υγρού. Από αυτές η ουσία που έκανε περισσότερο

αίσθηση ήταν η διαιθανολαμίνη (DEA) μια οργανική αζωτούχα ένωση που ανήκει στη ειδική τάξη των αλκανολαμινών.

[16]

### 2.7.2 Οι αλκανολαμίνες από την ανακάλυψή τους μέχρι σήμερα

Το 1862 ο Wurtz ανακάλυψε τις αλκανολαμίνες. Μετά από 35 χρόνια έγινε η πρώτη μελέτη από τον Knorr. Όμως ούτε ο ένας ούτε ο άλλος δεν ασχολήθηκε με την πιο ενδιαφέρουσα ιδιότητα των αλκαλολαμινών, αυτή της απορρόφησης. Ήταν το έτος 1930 όταν ο Robert Roger Bottoms χρησιμοποίησε τις αλκανολαμίνες και συγκεκριμένα την TEA η οποία ήταν η πρώτη αλκανολαμίνη που χρησιμοποιήθηκε στην βιομηχανία. Η χρήση της βασίζεται σε μια αντίδραση ασθενούς βάσης αλκανολαμίνης με ένα ασθενές οξύ για να παραχθεί ένα υδατοδιαλυτό άλας. Αυτή η αντίδραση είναι αμφίδρομη και η ισορροπία της εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Ο Robert Roger Bottoms διαπίστωσε επίσης ότι η ικανότητα ενός χημικού διαλύτη στην αφαίρεση όξινων αερίων εξαρτάται από την **διαλυτότητα ισορροπίας, την μεταφορά μάζας** καθώς και την **χημική κινητική της αντίδρασης**. Τα μεγαλύτερα προβλήματα σχετικά με την χρήση αλκανολαμινών ως απορροφητικά μέσα από τα καυσαέρια είναι το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την ανάπλαση του διαλύτη πλούσιου σε όξινα αέρια και το μέγεθος της εγκατάτασης δέσμευσης. Από εκείνο το σημείο και έπειτα διαπιστώθηκε ότι ανάλογα με το όξινο αέριο που θέλουμε να απορροφήσουμε υπάρχει μια ποικιλία αλκανολαμινών που μπορούν να μας βοηθήσουν στην εκάστοτε διεργασία.

[16]

### **2.7.3 Οι εμπορικότερες αλκανολαμίνες**

Από τις εμπορικότερες αμίνες που κυκλοφορούν είναι οι MEA (μονοαιθανολαμίνη) η DEA (δισαιθανολαμίνη) και η MDEA (N-μεθυλοδισαιθανολαμίνη). Επίσης ένας διαφορετικός τύπος είναι η DGA (διγλυκολαμίνη) οι οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όξινων αερίων. Οι εταιρείες πλέον δεν αρκούνται στο γεγονός της κατασκευής αλκανοναμινών αλλά συνεχίζουν την έρευνά του προσθέτοντας στα υδατικά διαλύματα των αλκανολαμινών διάφορα πρόσθετα. Αυτά τα πρόσθετα βοηθούν στην μη διάβρωση του σπλισμού, εμποδίζουν τον αφρισμό καθώς μπορούν να λειτουργήσουν επιλεκτικά σε επιπλέον όξινα αέρια τα οποία βρίσκονται μέσα στα καυσαέρια.

**[16]**

### **2.7.4 Μείγματα διαφόρων αμινών**

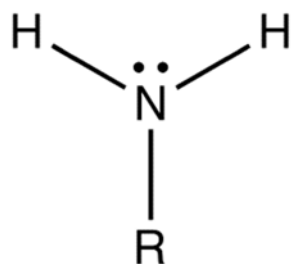
Άλλη μέθοδος που μελετούν οι επιστήμονες είναι η ανάμειξη των αλκανολαμινών. Με την διαδικασία αυτή στόχος είναι να πάρουν τα πλεονεκτήματα από δυο διαλύματα και να τα έχουμε σε ένα διάλυμα για μια διεργασία. Αυτή η μελέτη βρίσκεται ακόμα σε κύριο στάδιο και οι βιομηχανίες έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούν ανάλογα διαλύματα τα τελευταία χρόνια. Τα πιο διαδεδομένα μείγματα είναι αυτά μεταξύ τριτοταγών και πρωτοταγών η δευτεροταγών αμινών όπως MDEA-MEA, MDEA-DEA, MDEA-AMP.

**[16]**

### 2.7.5 Οι αλκανολαμίνες ως χημικές ενώσεις

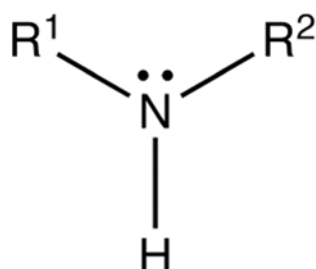
Οι αμίνες είναι ενώσεις οι οποίες προκύπτουν από την αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου της αμμωνίας από μια ή περισσότερες ομάδες αλκυλίου R και κατηγοριοποιούνται σε πρωτοταγείς  $\text{RNH}_2$ , δευτεροταγείς  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$  και τριτοταγείς  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ . Η κατηγοριοποίηση αυτή σχετίζεται με τον βαθμό υποκατάστασης του αζώτου και δείχνει πόσα άτομα υδρογόνου H είναι διαθέσιμα στην αμινομάδα.

Άρα: Στις **πρωτοταγείς αμίνες** ένα (1) μόνο άτομο υδρογόνου της αμμωνίας έχει αντικατασταθεί από μία (1) ανθρακούχα ομάδα.



Εικόνα 13: Δομή πρωτοταγούς αμίνης

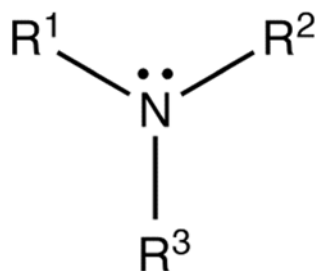
Στις **δευτεροταγείς αμίνες** δύο (2) άτομα υδρογόνου της αμμωνίας έχουν αντικατασταθεί από δύο (2) ανθρακούχες ομάδες.



Εικόνα 14: Δομή δευτεροταγούς αμίνης



Στις **τριτοταγείς αμίνες** τρία (3) άτομα υδρογόνου της αμμωνίας έχουν αντικατασταθεί από τρεις (3) ανθρακούχες ομάδες



Εικόνα 15: Δομή τριτοταγούς αμίνης

*Κατηγοριοποίηση των πιο γνωστών αλκανολαμινών για δέσμευση CO<sub>2</sub>*

Οι συνηθέστερες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την χημική απορρόφηση του CO<sub>2</sub> είναι οι αλκανολαμίνες οι οποίες κατηγοριοποιούνται σε:

- Πρωτογενείς αμίνες (primary): Μονοεθανολαμίνη(MEA), Διγλυκολαμίνη((DGA), 2-αμινο-2-μέθυλο-1 προπανόλη (AMP)
- Δευτεροταγείς αμίνες (secondary): Διεθανολαμίνη(DEA), Δισοπροπυλαμίνη(DIPA)
- Τριτοταγείς αμίνες (tertiary): Τριεθανολαμίνη(TEA), Μεθυλδιεθανολαμίνη(MDEA)

[17]

### 2.7.6 Πρωτοταγείς αμίνες

Μεταξύ αυτών των τριών κατηγοριών οι **πρωτοταγείς αμίνες**, όπως η μονοαιθανολαμίνη (**MEA**), είναι οι πιο αλκαλικές και θεωρούνται οι πλέον

κατάλληλες για τον καθαρισμό αερίων λόγω της χαμηλής μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο. Οι MEA θεωρούνται ελκυστικοί διαλύτες επειδή στις χαμηλές μερικές πιέσεις του CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο αντιδρούν με ταχύ ρυθμό και το κόστος των πρώτων υλών κατασκευής τους είναι χαμηλό σε σύγκριση με τις δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες.

Ωστόσο το κόστος των διαδικασιών απορρόφησης χρησιμοποιώντας MEA είναι υψηλό λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας κατά την αναγέννηση του διαλύτη και τα προβλήματα κατά της διαδικασίας, όπως η διάβρωση, η απώλεια διαλύτη και η υποβάθμιση διαλύτη. Επιπλέον οι MEA μπορούν να φορτώσουν μόνο 0.5 mol του CO<sub>2</sub>/mol του MEA με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σταθερών ανθρακικών αλάτων. Ένα αρνητικό στοιχείο είναι το γεγονός ότι σχηματίζουν σταθερά καρβαμικά αλατα τα οποία δύσκολα υδρολύονται προς όξινα ανθρακικά ιόντα.

Η αντίδραση μεταξύ διοξειδίου άνθρακα με μια πρωτοταγή αμίνη για σχηματισμό καρβαμικού άλατος αποτελείται από δύο στάδια. Αρχικά από τον σχηματισμό ενός ασταθούς διπολικού ιόντος το οποίο διασπάται αντιδρώντας με τις βάσεις που υπάρχουν στο διάλυμα. Στην συνέχεια έχουμε υδρόλυση και διάσπαση του διαλυμένου CO<sub>2</sub> μετά την διάσπαση του διαλυμένου H<sub>2</sub>S την διάσπαση της πρωτονωμένης αμίνης, την διάσπαση του νερού και την υδρόλυση του καρβαμικού άλατος.

[1][16]

### **2.7.7 Δευτεροταγείς αμίνες**

Η διαδικασία των αντιδράσεων που προαναφέραμε ισχύει και για τις δευτεροταγείς αμίνες. Η αντίδραση των δευτεροταγών είναι πιο αργή από των πρωτοταγών και πιο γρήγορη από των τριτοταγών.

[1][16]

### 2.7.8 Τριτοταγείς αμίνες

Οι τριτοταγείς αμίνες δεν μπορούν να αντιδράσουν κατευθείαν με το CO<sub>2</sub> γιατί το άτομο του αζώτου είναι πλήρως υποκατεστημένο και δεν έχει διαθέσιμο δεσμό. Μια τριτοταγής αμίνη σε ένα υδατικό διάλυμα ουσιαστικά καταλύει την υδρόλυση του διοξειδίου. Οι τριτοταγείς αμίνες όπως η μεθυλδισθειανολαμίνη (**MDEA**), μπορεί να φτάσει φορτία ενός 1mole του CO<sub>2</sub>/1mole αλκανολαμίνης και η κατανάλωση ενέργειας να είναι χαμηλότερη μολονότι τα χαμηλά ποσοστά απορρόφησης CO<sub>2</sub> κάνουν ανέφικτο τον καθαρισμό καυσαερίων.

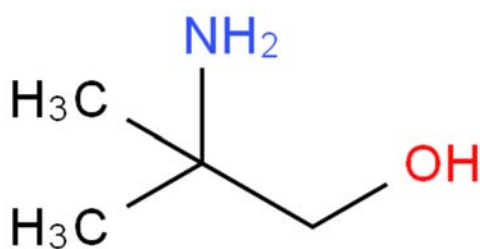
Επίσης σε πολύ ψηλές πιέσεις έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να ξεπεραστεί αυτό το όριο. Μια τριτοταγής αμίνη είναι πιο αργή σε σύγκριση με τις άλλες δύο κατηγορίες. Αυτός είναι και ο λόγος ο οποίος τα τελευταία χρόνια εξετάζεται η προσθήκη ποσοτήτων πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών σε διαλύματα τριτοταγών ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός αντίδρασης χωρίς όμως να επηρεαστεί η απορροφητική ικανότητα του διαλύματος. Τέλος όσον αφορά τις τριτοταγείς η θερμότητα αντίδρασης είναι μικρότερη γιατί η θερμότητα σχηματισμού του HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> είναι μικρότερη από την θερμότητα σχηματισμού του καρβαμδικού άλατος.

[1][16]

### 2.7.9 Στερικά παρεμποδιζόμενες αμίνες

Οι Santori και Savage παρουσίασαν μια ομάδα αμινών οι οποίες ονομάζονται αμίνες με στερεοχημική παρεμπόδιση που έχουν χαμηλή σταθερότητα καρβαμδικού, κάνοντας εφικτή 1 φόρτιση και οι ρυθμοί αντίδρασης είναι πολύ υψηλότεροι σε σύγκριση με εκείνη του MDEA. Στην παρούσα διπλωματική θα ασχοληθούμε με την **στερικά παρεμποδιζόμενη αμίνη AMP** την οποία θα χρησιμοποιήσουμε για την απορρόφηση CO<sub>2</sub> από ρεύμα καυσαερίων. Η AMP είναι στερικά παρεμποδιζόμενη πρωτοταγής αμίνη. Η στερικά παρεμποδιζόμενη αμίνη προσδιορίζεται δομικά σαν

πρωτοταγής αμίνη στην οποία η αμινομάδα συνδέεται σε ένα τριτογενή άτομο άνθρακα ή μια δευτερογενής αμίνη στην οποία η αμινομάδα συνδέεται σε δευτερογενή ή τριτογενή αμινομάδα. Οι στερικά παρεμποδιζόμενες αλκαλοαμίνες δεν αναμένεται να σχηματίσουν σταθερό καρβαμικό το οποίο παρατηρείται σε πρωτοταγής ή δευτεροταγής αλκαλοαμίνες. Οι αμίνες με στερεοχημική παρεμπόδιση μπορεί να είναι ελκυστική επιλογή για τον καθαρισμό καυσαερίων. Είναι αναγκαία όμως τα αξιόπιστα μοντέλα διεργασίας έτσι ώστε να αναπτυχθούν αποτελεσματικές μέθοδοι για τον διαχωρισμό των εκπομπών CO<sub>2</sub> σε στήλες Όμως πολύ λίγα είναι γνωστά σχετικά με τις στερικά παρεμποδιζόμενες αμίνες ως διαλυτικό μέσο.



Εικόνα 16: Χημική δομή AMP

[1][16]

## Κεφάλαιο 3

# Θεωρητικό μοντέλο δέσμευσης διοξειδίου από αλκανολαμίνες

### 3.1 Γενικά

Πρέπει να αναφερθεί ότι η αντίδραση όλων των αλκανολαμινών με το  $H_2S$  είναι πάρα πολύ γρήγορη. Παλιότερα αυτό ήταν που ενδιέφερε και την βιομηχανία δηλαδή η απομάκρυνση του  $H_2S$ . Η δέσμευση μορίων αμίνης από την αντίδραση με το  $CO_2$  συνέβαινε από μόνη της.

Αυτό όμως δεν λαμβανόταν υπόψιν από τους επιστήμονες διότι το διοξείδιο του άνθρακα κανείς δεν τον θεωρούσε ρύπο. Οι τριτοταγείς αμίνες ήταν αυτές που έδωσαν την λύση διότι πρωτοστάτησαν στην έννοια της επιλεκτικής απορρόφησης διότι η αντίδραση με το  $CO_2$  όπως προαναφέρθηκε είναι πολύ αργή και η απορροφητική τους ικανότητα μεγαλύτερη.

Σήμερα η έρευνα επικεντρώνεται στην ανακάλυψη νέων αλκαλοαμινών με καλύτερη απορροφητική ικανότητα και βελτίωση των μειγμάτων όσων διαλυμάτων γνωρίζουμε. Οι επιστήμονες πλέον ελέγχοντας την μοριακή δομή μπορούν να συντάξουν αμίνες που σχηματίζουν ασταθές καρβαμδικό άλας ή δεν σχηματίζουν καθόλου.

[16]

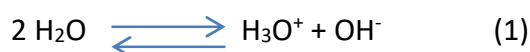
### 3.2 Σειρά αντιδράσεων για την απορρόφηση με διάλυμα AMP

Για την διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιούμε ένα διάλυμα AMP (2-αμινο-2μεθυλο-1-προπανόλη). Η AMP αντιδρά ως πρωτοταγής αμίνη και σχηματίζει ασθενή καρβαμδικά άλατα εξαιτίας της στερικής παρεμπόδισης. Τα καρβαμδικά άλατα υδρολύονται και δίνουν όξινα ανθρακικά άλατα. Η αντίδραση της υδρόλυσης παραλείπεται σε διάφορα μοντέλα επειδή η αντίδραση του καρβαμδικού άλατος είναι ελάχιστη. Σχετικά με την αναφορά μας έχει αναπτυχθεί ένα μοντέλο ως έκφραση της θερμότητας απορρόφησης του CO<sub>2</sub> που είναι συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Το μοντέλο αυτό βασίζεται κατά ένα ποσοστό σε σταθερές συνθήκες έτσι ώστε να εκφραστεί η διαλυτότητα, η θερμότητα απορρόφησης και ο συντελεστής ενίσχυσης μέσω φυσικών και χημικών δεδομένων από την βιβλιογραφία. Το προτεινόμενο μοντέλο απορρόφησης CO<sub>2</sub> από υδατικό διάλυμα AMP εφαρμόζεται με επιτυχία χρησιμοποιώντας δεδομένα επικυρωμένα από εργαστηριακές μετρήσεις οι οποίες θα αποτυπωθούν στην παρούσα διπλωματική.

Η χημική ισορροπία της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα σε υγρή φάση όταν απορροφάται το CO<sub>2</sub> από υγρό διάλυμα AMP μπορεί να γραφτεί από τις ακόλουθες εξισώσεις, όπου η αμίνη AMP γράφεται ως RN<sub>2</sub>.

Ιονισμός του νερού (water ionization)



Διάλυση διοξειδίου του άνθρακα (dissociation of carbon dioxide)



Διάλυση διττανθρακικού  $\text{HCO}_3^-$  (dissociation of Bicarbonate)



Διάλυση αμίνης (dissociation of amine):



Αντίστροφη Δικαρβαμιδίου (Dicarbamate reversion)



Η καρβαμιδική σταθερότητα είναι χαμηλή και η φόρτιση της στην περιοχή της φυσικής απορρόφησης του  $\text{CO}_2$  δεν είναι σημαντική, η αντίδραση του  $\text{CO}_2$  με την υγρή αμίνη AMP μπορεί κατά προσέγγιση να γραφτεί σε απλή χημική αντίδραση ισορροπίας ως:



Η εξίσωση 6 υποτίθεται είναι έγκυρη διότι η σειρά φόρτωσης είναι ανάμεσα στο 0,01 και 1,0 και παραμελούμε την παρουσία τόσο του υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ ) όσο και του ανθρακικού ιόντος ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) διότι οι συγκεντρώσεις αυτών των ιόντων είναι πολύ μικρές.

**[16]**

### 3.3 Μεθοδολογίες μοντελοποίησης της απορρόφησης του CO<sub>2</sub>

Παρακάτω ακολουθεί μια συνοπτική περίληψη των διαφόρων βασικών μεθοδολογιών που χρησιμοποιούνται για την μοντελοποίηση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με βάση τον ρυθμό σε διαλύματα αλκανολαμινών.

Η πρώτη ολοκληρωμένη δουλειά που συσχετίζεται με την μοντελοποίηση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με βάση τον ρυθμό έγινε από τον Pandya. Εκείνος κατέστρωσε διαφορικές εξισώσεις για το ισοζύγιο μάζας και ενθαλπίας και χρησιμοποίησε μοντέλα ιδανικών αερίων και διαλυμάτων για να περιγράψει την αέρια και υγρή φάση, καθώς και μια σαφή έκφραση για τον παράγοντα εμπλουτισμού, το οποίο οδήγησε στην επίλυση ενός προβλήματος οριακών τιμών που επιλύεται με την χρήση μεθόδων Shooting. Ο Pandya παρουσίασε ένα παράδειγμα υπολογισμού με υδατική αμίνη MEA σαν διαλύτη, αν και δεν υπήρχε κανενός είδους επιβεβαίωση με πειραματικά δεδομένα.

Οι Tontiwachwuthikul et al. χρησιμοποίησαν πρακτικά το ίδιο μοντέλο για συστήματα με υγρό NaOH και MEA σαν διαλύτες σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα, από πιλοτικές μονάδες, που παρήγαγαν κατά την διάρκεια της ερευνητικής δουλειάς τους. Ο παράγοντας εμπλουτισμού υπολογίστηκε από ένα καθορισμένο μοντέλο που προτάθηκε από τους Welleck et al. Οι υπολογισμοί τους έδειξαν καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για τα συστήματα των NaOH-CO<sub>2</sub> και MEA-CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, παρουσίασαν πειραματικά δεδομένα για την απορρόφηση CO<sub>2</sub> με υδατικά διαλύματα AMP, αλλά δεν προτάθηκε κανένα μοντέλο για το σύστημα αυτό.

Οι Patheco και Rochelle χρησιμοποίησαν το RATEFRAC, ένα πρόγραμμα του ASPEN PLUS<sup>TM</sup> που ασχολείται με την απόσταξη βασισμένη στον ρυθμό μεταφοράς σε συνδυασμό με το μοντέλο electrolyte-NRTL για να λάβουν υπόψιν τις μη-ιδανικότητες της υγρής φάσης και χρησιμοποιώντας την θεωρία Maxwell-Stefan και τον παράγοντα εμπλουτισμού για την απορρόφηση του CO<sub>2</sub> και του H<sub>2</sub>S σε υδατικό διάλυμα MDEA.



Στην πιο περίτεχνη προσπάθεια μοντελοποίησης μέχρι τώρα οι Kucka et al. σχεδίασαν ένα σχολαστικό και συνάμα περίτεχνο μοντέλο βασισμένο στον ρυθμό για απορρόφηση όξινων αερίων και το εφάρμοσαν σε απορρόφηση CO<sub>2</sub> με υδατικό διάλυμα MEA. Το μοντέλο αυτό περιελάβανε την επίλυση ενός συστήματος μερικών διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων πραγματοποιώντας αξονική διακριτοποίηση και film. Χρησιμοποίησαν το Aspen Custom Modeler™ για την επίλυση του συστήματος εξισώσεων.

Η χρήση του παράγοντα εμπλουτισμού δεν εφαρμόστηκε στην δουλειά τους. Για την επιβεβαίωση του μοντέλου υπήρχαν δημοσιευμένα δεδομένα από πιλοτικές εγκαταστάσεις τα οποία προσομοιώθηκαν με καλή ακρίβεια για την μερική πίεση του CO<sub>2</sub>, αλλά η θερμοκρασία της υγρής φάσης δεν περιγράφηκε με ανάλογη ακρίβεια. Στην δουλειά τους χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο electrolyte-NRTL για να συμπεριλάβουν τις μη ιδανικότητες της υγρής φάσης, ενώ για την αέρια φάση χρησιμοποιήθηκε η καταστατική εξίσωση SRK (Soave-Redlich-Kwong).

Τα μόνα δημοσιευμένα αποτελέσματα απορρόφησης CO<sub>2</sub> σε στήλη πληρώσεως χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα AMP έγιναν από τους Alatiqi et al. Μια προσέγγιση μοντέλου βασισμένου στον ρυθμό για την μοντελοποίηση του CO<sub>2</sub> σε διαλύματα MEA, DEA και AMP.

Τα αποτελέσματα του μοντέλου με AMP δεν επιβεβαιώθηκαν με πειραματικά δεδομένα, αλλά έγινε σύγκριση μόνο με τα αντίστοιχα αποτελέσματα απορρόφησης με διαλύματα MEA και DEA – μόνο τα αποτελέσματα με το MEA επιβεβαιώθηκαν χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα. Επιπροσθέτως, τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο και οι πηγές τους είναι ασαφείς, όπως η θερμότητα απορρόφησης όπου οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από την δουλειά των Weiland et al. , παρόλο που στην συγκεκριμένη δουλειά υπήρχαν μόνο δεδομένα για διαλύματα MEA.

Επιπροσθέτως με τα μοντέλα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία υπάρχουν και αρκετά διαθέσιμα εμπορικά λογισμικά πακέτα, ειδικά σχεδιασμένα για την μοντελοποίηση της απορρόφησης όξινων αερίων με αλκανολαμίνες.

Στην παρούσα δουλειά προτείνεται ένα μαθηματικό μοντέλο για την απορρόφηση του CO<sub>2</sub> σε υδατικό διάλυμα AMP σε στήλη πληρώσεως. Επιπλέον, προτείνεται ένα σαφές μοντέλο για την εκτίμηση της διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα AMP και από το μοντέλο αυτό προκύπτει και η θερμότητα απορρόφησης του CO<sub>2</sub>. Το προτεινόμενο μοντέλο επιβεβαιώνεται με δεδομένα από πιλοτική μονάδα.

[1]

### 3.4 Ανάπτυξη του μοντέλου

Κατά τον σχεδιασμό απορρόφησης με χημική αντίδραση υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που πρέπει να λάβουμε υπόψιν μας. Ένας από τους πιο σημαντικούς είναι η διαφοροποίηση της θερμοκρασίας μέσα στην στήλη που προκύπτει από την θερμότητα απορρόφησης του όξινου αερίου και την θερμότητα εξάτμισης του διαλύτη. Η θερμοκρασία επιδρά όχι μόνο στην καμπύλη ισορροπίας αλλά και στον ρυθμό των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα καθώς και στην φυσικές ιδιότητες του υγρού και του αερίου. Για όλες τις στήλες απορρόφησης με δομημένο ή ακανόνιστο πληρωτικό υλικό η ρευστοδυναμική για διφασική αντιρροή πρέπει να μελετηθεί για την περιγραφή της μεταφοράς μάζας, της πτώσης πίεσης, τα όρια φορτίων καθώς και της υγρής κατακράτησης. Το γεγονός ότι λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση σε σύστημα απορρόφησης έχει δυο διαφορετικά διακριτά αποτελέσματα στην γενική συμπεριφορά του συστήματος.

Πρώτον, όταν ένα συστατικό απορροφάται στην υγρή φάση αντιδρά και επομένως καταναλώνεται. Αυτό συνεπάγεται ότι η κινητήρια δύναμη για επιπλέον απορρόφηση παραμένει υψηλότερη από ότι αν δεν υπήρχε χημική αντίδραση. Η δεύτερη συνέπεια είναι ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μπορεί να είναι σημαντικά αυξημένος όταν λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Η απορρόφηση με αντίδραση CO<sub>2</sub> σε υδατικό διάλυμα AMP μπορεί να περιγραφεί από ένα σύστημα 5 μερών: (1) ένα αδιάλυτο αέριο φορέα, (2) ένα αντιδρών όξινο αέριο, (3) ένα πτητικό

συστατικό του διαλύματος, (4) ένα μη πτητικό αντιδρών διαλύτη και (5) μη πτητικά προϊόντα.

Το αέριο που διαλύεται στην υγρή φάση αντιδρά αντιστρεπτά με μη πτητικά συστατικά και σχηματίζει πτητικά προϊόντα. Η αντίδραση της απορρόφησης λαμβάνει χώρα μόνο στην υγρή φάση.

[1]

### **3.5 Μοντέλα μη ιδανικότητας, αναλογίες στην ισορροπία και διαφορικές εξισώσεις**

Η παραδοχή ως προς την ιδανικότητα της υγρής φάσης που αναφέρθηκε στους πύργους απορρόφησης μπορεί να φαίνεται μη ρεαλιστική, δεδομένου ότι το σύστημα που περιγράφουμε περιέχει ασθενείς ηλεκτρολύτες. Διάφορα θερμοδυναμικά μοντέλα υπάρχουν που λαμβάνουν υπόψιν τους αντιδράσεις χημικής ισορροπίας καθώς και τις μη ιδανικότητες της υγρής φάσης. Αυτά τα μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> υγρή ανάλυση μορφών στοιχείων. Κάποια από τα κοινά χαρακτηριστικά αυτών των μοντέλων, που λαμβάνουν υπόψιν τους τις μη-ιδανικότητες περιλαμβάνουν περίπλοκες καθώς και έναν μεγάλο αριθμό παραμέτρων που πρέπει να προσαρμοστούν σε πειραματικά δεδομένα.

Τα μοντέλα απαιτούν την επίλυση μη-γραμμικών εξισώσεων, καθιστώντας όλα τα μοντέλα της κατηγορίας αυτής υπολογιστικά χρονοβόρα. Επιπλέον, η ποιότητα των πειραματικών δεδομένων για την διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε διαλύματα αλκανολαμινών είναι αβέβαιο ότι είναι αρκετά καλή ώστε να δικαιολογείται η χρήση περίτεχνων μοντέλων με μεγάλο αριθμό παραμέτρων. Έτσι ένα απλό μοντέλο που βασίζεται στην ιδανικότητα της υγρής φάσης με μία χημική αντίδραση ισορροπίας, με τις μη ιδανικότητες να λαμβάνονται υπόψιν στον συνδυασμένο Νόμο του Henry

και την σταθερά ισορροπίας, κρίνεται επαρκές για τις συνθήκες που επικρατούν στον καθαρισμό καυσαερίων.

Όπως φαίνεται στην εξίσωση(6) υπάρχουν μόνο δυο προϊόντα στο διάλυμα σε ισορροπία που προέρχονται από την αντίδραση μεταξύ του CO<sub>2</sub> και του υδατικού διαλύματος AMP.

Οι αλλαγές στην συγκέντρωση των αντιδρώντων και των προϊόντων συσχετίζεται με τον ρυθμό απορρόφησης του CO<sub>2</sub> με βάση την στοιχειομετρία μέσω της σχέσης:

$$\frac{N_{\text{CO}_2} a_{A_C}}{1} = \frac{L dx_B}{1 dz} = \frac{L dx_{\text{H}_2\text{O}}}{1 dz} = \frac{L dX_{\text{CO}_2}}{-1 dz} = \frac{L dx_{\text{AMPH}^+}}{-1 dz} \quad (7)$$

Όπου το μολαρικό κλάσμα του χημικά δεσμευμένου CO<sub>2</sub> στον κυρίως όγκο της υγρής φάσης είναι ίσο με το μολαρικό κλάσμα των διττανθρακικών ιόντων ( $X_{\text{CO}_2} = X_{\text{HCO}_3}$ ).

Οι συνολικές εξισώσεις ισοζυγίου μάζας και ενέργειας και τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας για κάθε συστατικό σε κάθε φάση καταστρώνονται χρησιμοποιώντας ένα στοιχειώδες κομμάτι του πύργου απορρόφησης όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.

Τότε συμπεριλαμβάνοντας τις στοιχειομετρικές σχέσεις για την χημική αντίδραση, προκύπτει το ακόλουθο σύστημα οκτώ διαφορικών εξισώσεων:

$$\frac{dG}{dz} = -(N_{\text{CO}_2} + N_{\text{H}_2\text{O}})aA_C \quad (8)$$

$$\frac{dy_{\text{CO}_2}}{dz} = \frac{N_{\text{CO}_2}aA_C(y_{\text{CO}_2} - 1) + N_{\text{H}_2\text{O}}y_{\text{CO}_2}aA_C}{G} \quad (9)$$

$$\frac{dy_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}aA_C(y_{\text{H}_2\text{O}} - 1) + N_{\text{CO}_2}y_{\text{H}_2\text{O}}aA_C}{G} \quad (10)$$

$$\frac{dL}{dz} = -N_{\text{H}_2\text{O}}aA_C \quad (11)$$

$$\frac{dX_{\text{CO}_2}}{dz} = \frac{(N_{\text{H}_2\text{O}}X_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2})aA_C}{L} \quad (12)$$

$$\frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = \frac{[N_{\text{H}_2\text{O}}(x_{\text{H}_2\text{O}} - 1) + N_{\text{CO}_2}]aA_C}{L} \quad (13)$$

$$\frac{dT_G}{dz} = -\frac{qaA_C}{Gc_{p,G}} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_L}{dz} = & \frac{(N_{\text{CO}_2}c_{p,\text{CO}_2} + N_{\text{H}_2\text{O}}c_{p,\text{H}_2\text{O}})aA_C(T_L - T_G)}{Lc_{p,L}} - \frac{qaA_C}{Lc_{p,L}} \\ & + \frac{(N_{\text{CO}_2}\Delta H_{\text{CO}_2} + N_{\text{H}_2\text{O}}\Delta H_{\text{H}_2\text{O}})}{Lc_{p,L}} \end{aligned} \quad (15)$$

[1]

### 3.5.1 Μεταφορά θερμότητας και μάζας

Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στην υγρή φάση υπολογίστηκε από την αναλογία Chilton-Colburn και η ροή θερμότητας ανάμεσα στην αέρια και την υγρή φάση δίνεται από:

$$q = h(T_G - T_L) \quad (16)$$

Η ροή των πτητικών συστατικών στο όριο φάσεων εκφράζεται ως:

$$N_i = K_{Gi}(p_i - p_i^*) \quad (17)$$

Όπου  $p_i^*$  είναι η μερική πίεση του συστατικού  $i$  που θα βρισκόταν σε ισορροπία με την υγρή φάση και  $p_i$  είναι η μερική πίεση του συστατικού  $i$  στον κυρίως όγκο του αερίου. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας και η ειδική διεπιφάνεια του υγρού-αερίου υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τους συσχετισμούς των Billet και Schultes. Υποθέτοντας καμία αντίσταση στην υγρή φάση για την μεταφορά μάζας του νερού ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας για τον νερό είναι:

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

Χρησιμοποιώντας την θεωρία των δυο υμένων για τους συντελεστές μεταφοράς μάζας στην αέρια και υγρή φάση το  $K_{G,CO_2}$  εκφράζεται ως:

$$\frac{1}{K_{G,CO_2}} = \frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{Ek_{L,CO_2}} \quad (18)$$

Ο αυξημένος ρυθμός απορρόφησης λόγω χημικής αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την έκφραση για τον παράγοντα εμπλουτισμού που προτάθηκε από τους van Krevelan και Hofstijzer.

$$E = \frac{\sqrt{M \frac{E_\infty - E}{E_\infty - 1}}}{\tanh\left(\sqrt{M \frac{E_\infty - E}{E_\infty - 1}}\right)} \quad (19)$$

Για το υπολογισμό του E χρειάζονται δυο αδιάστατες παράμετροι:

- (1) Ο παράγοντας εμπλουτισμού για ακαριαία αντίδραση, θεωρώντας ότι ο σχηματισμός ασταθών καρβαμιδικών είναι η αντίδραση που καθορίζει τον συνολικό ρυθμό αντίδρασης:

$$E_\infty = \left( 1 + \frac{D_{AMP,L} C_{AMP}^0}{2D_{CO_2,L} C_{CO_2}^{inf}} \right) \quad (20)$$

- (2) Μια σχέση κατά τον νόμο του Henry χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του διαλυμένου αλλά μη αντιδρώντος CO<sub>2</sub> στην υγρή διεπιφάνεια (C<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>inf</sup>). Ο αδιάστατος αριθμός M δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$M = \frac{k_2 D_{CO_2,L} C_{AMP}^0}{k_{L,CO_2}^2} \quad (21)$$

Για τις συνθήκες του συστήματος που μελετάται στην παρούσα δουλειά η τιμή του E κυμαίνεται από 4 έως 7.

[1]

### 3.5.2 Ισορροπία Ατμού-υγρού

Προσαρμόζοντας το μοντέλο ισορροπίας ατμού-υγρού (VLE) για υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών, όπως παρουσιάζεται από τους Gabrielsen et al., για την AMP έχουμε την ακόλουθη έκφραση για μερική πίεση του CO<sub>2</sub> σε ισορροπία πάνω από το διάλυμα ως:

$$p_{\text{CO}_2}^* = K_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2} \frac{\theta}{(1 - \theta)} \quad (22)$$

Ένας συνδυασμός του νόμου του Henry και της σταθεράς χημικής ισορροπίας ( $K_{\text{CO}_2}$ ) δίνεται από την εξίσωση 23 και έχει 3 παραμέτρους:

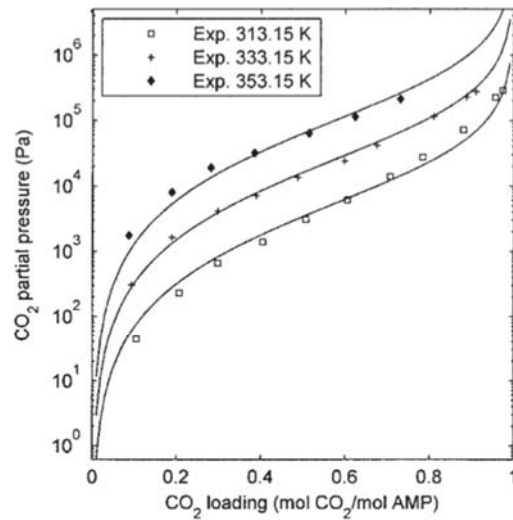
$$\ln K_{\text{CO}_2} = 37.30 - \frac{8161}{T} + 23826 \frac{\theta}{T^2} \quad (23)$$

Δεδομένα ισορροπίας ατμού υγρού παρουσιάζονται από τους Park et al. και Roberts and Mather τα οποία χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του  $K_{\text{CO}_2}$  σε υδατικό διάλυμα AMP, καθώς επίσης και 51 πειραματικά σημεία συμπεριλαμβάνονται στον υπολογισμό της παραμέτρου με παλινδρόμηση.

Το σχήμα 2 δείχνει μια σύγκριση μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων για μερικές πιέσεις CO<sub>2</sub> πάνω από υδατικό διάλυμα AMP 30% κατά βάρος οξειδίων.

Ίναι εμφανές ότι μοντέλο συσχέτισης δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στο εύρος φορτίων και θερμοκρασιών που λήφθηκαν υπόψιν.

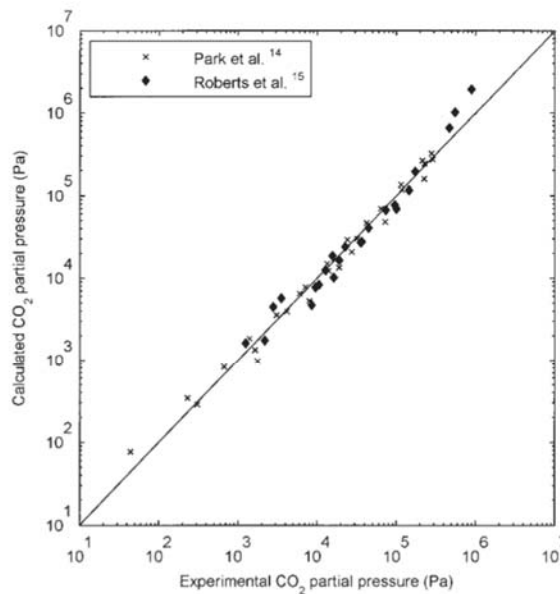




**Figure 2. Comparison of model correlation results (solid lines) with experimental data<sup>14</sup> for CO<sub>2</sub> equilibrium partial pressures over an aqueous 30 wt % AMP solution.**

Αυτά τα πειραματικά δεδομένα επιλέχτηκαν επειδή καλύπτουν ένα συγκεκριμένο φάσμα συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών και είναι αρκετά ομογενή παρόλο που προέρχονται από διαφορετικές πηγές.

Το σχήμα 3 δείχνει μια σύγκριση μεταξύ του μοντέλου συσχέτισης με όλα τα πειραματικά δεδομένα για την μερική πίεση του CO<sub>2</sub> που χρησιμοποιήθηκε κατά τον υπολογισμό των παραμέτρων.



**Figure 3.** Comparison of model correlation with all experimental data<sup>14,15</sup> for the partial pressure of CO<sub>2</sub> used in the parameter regression for aqueous AMP solutions.

Το σχήμα 4 δείχνει μία σύγκριση μεταξύ μερικών πιέσεων CO<sub>2</sub> που υπολογίστηκαν με βάση το προτεινόμενο μοντέλο και πειραματικά δεδομένα από τους Teng and Mather καθώς και Tontiwachwuthhikul et al., τα οποία δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό των παραμέτρων, για μερικές πιέσεις CO<sub>2</sub> πάνω από υδατικό διάλυμα AMP 18% κατά βάρος οξειδίων.

Τα πειραματικά δεδομένα για 313.15K είναι από τους Teng and Mather καθώς και Tontiwachwuthhikul et al., για 343.15K είναι από τους Teng και Mather και για 333.15 και 353.15K είναι από τους Tontiwach-wuthhikul et al.

Μπορεί να φανεί ότι το μοντέλο αναπαράγει τα πειραματικά δεδομένα αρκετά καλά, παρόλο που υπάρχει μια ασυνέπεια μεταξύ των δυο διαφορετικών σετ δεδομένων που είναι αρκετά εμφανής στην χαμηλότερη θερμοκρασία. Επιπροσθέτως, 4 πειραματικά σημεία από τους Teng and Mather σε χαμηλά φορτία είναι τελείως διαστρεβλωμένα, κάτι που πιθανόν εξηγείται από λανθασμένες μετρήσεις.

Το σχήμα 4 είναι ένα εμφανές παράδειγμα των προβλημάτων στο να βρεθούν αξιόπιστα δεδομένα ισορροπίας ατμού υγρού για το σύστημα CO<sub>2</sub>-AMP-H<sub>2</sub>O.

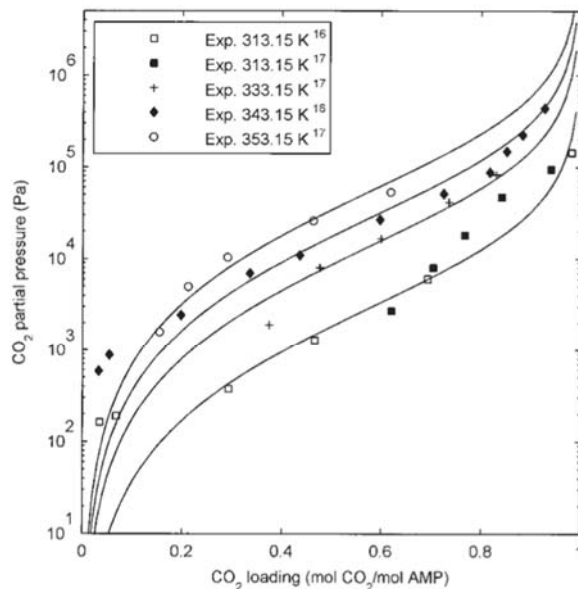


Figure 4. Comparison of model results (solid lines) with experimental data<sup>16,17</sup> not included in parameter regression for CO<sub>2</sub> equilibrium partial pressures over an aqueous 18 wt % AMP solution.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Gibbs-Helmholtz όπως φαίνεται στους Gabrielsen et al., η θερμότητα απορρόφησης του CO<sub>2</sub> σε διάλυμα AMP ( $\Delta H_{CO_2}$ ) μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$\Delta H_{CO_2} = R \left( -8161 + 47652 \frac{\theta}{T} \right) \quad (24)$$

Δεν βρέθηκαν πειραματικά θερμοδομετρικά δεδομένα για το CO<sub>2</sub> σε υδατικό διάλυμα AMP για να επιβεβαιώσουν το  $\Delta H_{CO_2}$ .

Η μερική πίεση ισορροπίας του νερού ( $p_{H_2O}^*$ ) πάνω από το διάλυμα εκφράζεται με την εξίσωση Antoine. Η θερμότητα συμπύκνωσης του νερού ( $\Delta H_{H_2O}$ ) προέρχεται από την εξίσωση Antoine χρησιμοποιώντας και την εξίσωση Gibbs-Helmholtz.

[1]

### 3.5.3 Κινητική Αντίδρασης

Παρά το γεγονός ότι η χημική κινητική της απορρόφησης CO<sub>2</sub> σε διάλυμα AMP αποτελεί θέμα διαφόρων μελετών, δεν υπάρχει μια κοινή γνώμη για τις σχετικές έκφρασης χημικής κινητικής. Μια σταθερά του ρυθμού αντίδρασης δευτέρας τάξεως μεταξύ CO<sub>2</sub> και AMP βρίσκεται στην δουλειά των Saha et al. :

$$k_2 = 1.943 \times 10^7 \exp(-5176.49/T) \quad (25)$$

Οι Saha et al. δείχνουν ότι το πιο πιθανό δίκτυο αντιδράσεων για την απορρόφηση του CO<sub>2</sub> σε υδατικό διάλυμα AMP είναι ο σχηματισμός καρβαμιδικού άλατος μέσω ενός μηχανισμού διπολικού ιόντος που λειτουργεί σαν ενδιάμεσο, ακολουθούμενο από σχηματισμό διττανθρακικού από αντιστροφή αντίδραση καρβαμιδικού. Έτσι για ένα διάλυμα σε ισορροπία η εξίσωση 6 είναι η ισορροπία που επικρατεί για τα σταθερά είδη στο διάλυμα.

Η έκφραση για την σταθερά της δευτέρας τάξεως αντίδρασης έχει ισχύ σε θερμοκρασιακό εύρος 21-45 °C και για συγκεντρώσεις AMP από 0.5-2.0 kmol/m<sup>3</sup>. Οι Camacho et al. πρόσφατα παρουσίασαν μια έκφραση για την σταθερά αντίδρασης δευτέρας τάξεως όπου πιθανά θερμοκρασιακά προφίλ στην περιοχή αντίδρασης ελήφθησαν υπόψιν.

Η έκφραση αυτή δίνει τιμές του k<sub>2</sub> που είναι περίπου 2 τάξεις μεγέθους χαμηλότερες από αυτήν της εξίσωσης (25). Σε αυτήν την μελέτη χρησιμοποιείται η εξίσωση (25) επειδή δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα και επειδή βρίσκεται σε συμφωνία και με άλλες σχετικές μελέτες με το k<sub>2</sub>.

[1]

## Κεφάλαιο 4

### Ανάπτυξη Υπολογιστικού Μοντέλου

#### 4.1 Εκτίμηση των φυσικών ιδιοτήτων των μειγμάτων

Οι φυσικές ιδιότητες που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο μαζί με τις πηγές βρίσκονται στον πίνακα 1.

Το φαινόμενο της εξαλάτωσης του CO<sub>2</sub> λόγω της αυξημένης ιοντικής ισχύος λαμβάνεται υπόψιν στην έκφραση για την σταθερά του νόμου του Henry για το CO<sub>2</sub> στο υγρό διάλυμα χρησιμοποιώντας την συσχέτιση van Krevelen. Οι συντελεστές για τα διάφορα ιόντα στο διάλυμα προέρχονται από τους Browning και Weiland. Ο συντελεστής van Krevelen για πρωτονιομένο διάλυμα AMP δεν ήταν διαθέσιμος έτσι χρησιμοποιήθηκε η τιμή για πρωτονιομένη MEA

[1]

Table 1. Physical and Chemical Properties Used in the Absorber Model

Property	Source	Comment
Liquid density	Xu et al. <sup>22</sup>	Linear mixing
Specific heat of gas components	Reid et al. <sup>23</sup>	
Specific heat of liquid solution	Chiu et al. <sup>24</sup> and Cheng et al. <sup>25</sup>	Linear mixing
Diffusivity of CO <sub>2</sub> in the liquid solution	Ko et al. <sup>26</sup>	Based on the N <sub>2</sub> O analogy
Viscosity of the gas	Reid et al. <sup>23</sup>	Method of Wilke
Thermal conductivity of the gas	Reid et al. <sup>23</sup>	Eucken for pure compounds, Mason and Saxena for mixture
Diffusivity of CO <sub>2</sub> and water in the gas phase	Reid et al. <sup>23</sup>	Fuller equation
Surface tension of the liquid solution	Vazquez et al. <sup>27</sup>	
Viscosity of the liquid solution	Henni et al. <sup>28</sup> and Cheng et al. <sup>25</sup>	The data from Henni et al. <sup>28</sup> was used for correlating pure AMP viscosity and then Grunberg and Nissan with zero interaction parameter was used.
Henry's Law constant of CO <sub>2</sub> in the liquid solution	Saha et al. <sup>29</sup> and Browning et al. <sup>30</sup>	Based on the N <sub>2</sub> O analogy and using an expression to account for the salting out effect with increased CO <sub>2</sub> loading.
Diffusivity of AMP in the liquid solution	Chang et al. <sup>31</sup>	

[1]

## 4.2 Περιγραφή υπολογιστικού μέρους

### 4.2.1 Διαφορικές Εξισώσεις

Το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων που επιλύεται προκειμένου να εκτιμηθεί η μεταβολή των διαφόρων μεγεθών καθύψος του πύργου απαρτίζεται από τις παρακάτω διαφορικές:

$$\begin{aligned}\frac{dG}{dz} &= -(N_{CO_2} + N_{H_2O})aA_c \\ \frac{dy_{CO_2}}{dz} &= \frac{N_{CO_2}aA_c(y_{CO_2} - 1) + N_{H_2O}y_{CO_2}aA_c}{G} \\ \frac{dy_{H_2O}}{dz} &= \frac{N_{H_2O}aA_c(y_{H_2O} - 1) + N_{CO_2}y_{H_2O}aA_c}{G} \\ \frac{dL}{dz} &= -N_{H_2O}aA_c \\ \frac{dX_{CO_2}}{dz} &= \frac{(N_{H_2O}X_{CO_2} - N_{CO_2})aA_c}{L} \\ \frac{dx_{H_2O}}{dz} &= \frac{[N_{H_2O}(x_{H_2O} - 1) + N_{CO_2}]aA_c}{L} \\ \frac{dT_G}{dz} &= -\frac{qaA_c}{Gc_{p,G}} \\ \frac{dT_L}{dz} &= \frac{(N_{CO_2}c_{p,CO_2} + N_{H_2O}c_{p,H_2O})aA_c(T_L - T_G)}{Lc_{p,L}} - \frac{qaA_c}{Gc_{p,L}} + \frac{(N_{CO_2}\Delta H_{CO_2} + N_{CO_2}\Delta H_{H_2O})}{Lc_{p,L}}\end{aligned}$$

[1]

## 4.2.2 Αριθμητική προσέγγιση των ιδιοτήτων των μειγμάτων

**Property: Liquid density**

**Source:** [Xu et al.](#)<sup>22</sup>

**Comment: Linear mixing**

Χρησιμοποιούμε την σχέση αυτή παρά το γεγονός ότι αναφέρει πως εν χρησιμοποιούμε linear mixing. Οι μονάδες του  $y$  είναι σε mole fraction οπότε τις μετατρέπω σε volume fraction.

$$\text{Σχέση 9: } \rho_m = y \cdot \rho_{AMP} + (1 - y) \cdot \rho_{water}$$

[2]

**Property: Viscosity of the gas**

**Source:** [Reid et al.](#)<sup>23</sup>

**Comment: Method of Wilke**

Αρχικά πρέπει να βρώ το ιξώδες του κάθε στοιχείου του καυσαερίου ( $CO_2, N, \dots$ )

Από διδακτορικό Noorlisa Harun σελίδα 87 σχέση 3.107

$$\mu_{v,i} = \frac{b_1 T_g^{b_2}}{1 + \frac{b_3}{T_g}}$$

Στο table 3.7 έχω  $CO_2, H_2O, N_2$

Αντικαθιστώ  $b_1, b_2, b_3$  στην σχέση 3.107 και βρίσκω viscosity.

Πρέπει να υπολογίσω από Reid (9.21)  $\Phi_{ij}$  και  $\Phi_{ji}$

$CO_2 \rightarrow 1$   
 Θεωρώ :  $H_2O \rightarrow 2$  Όλα τα πιθανά ζεύγη (6 όροι).  
 $N_2 \rightarrow 3$

$$\Phi_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i / \eta_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}} \quad \text{σχέση 9-5.14}$$

Και μετα αντικαθιστώ στην σχέση:

$$D_g = \frac{1}{(1 - x_i)} \sum_{j=1, i \neq j}^n x_j D_{ij} \quad \text{σχέση 9-5.13}$$

Με αυτό τον τρόπο βρίσκω το  $\eta_m$  (viscosity)

Τελικά έχω το συνολικό viscosity της αέριας φάσης.

[5]

**Property: Thermal conductivity of the gas**

**Source:** Reid et al. <sup>23</sup>

**Comment:** Euchen for pure compounds, Mason and Saxena for mixture

Από πηγή the properties of gases and liquids έχω:

$$\frac{\lambda M'}{\eta C_v} = 1 + \frac{9/4}{C_v / R} = 1 + \frac{9/4}{(C_p / R) - 1} \quad \text{σχέση 10-3.3}$$

Από διδακτορικό Noorlisa Harun έχω:

Από σελίδα 89 τις σχέσεις:



$$A_{ij} = \frac{[1 + (\lambda_i / \lambda_j)^{1/2} (MW_j / MW_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + MW_i / MW_j)]^{1/2}} \quad 3.116$$

$$A_{ij} = \frac{\lambda_j}{\lambda_i} \frac{MW_i}{MW_j} A_{ij} \quad 3.117$$

Κάνω συνδυασμούς ανά δύο για  $CO_2, H_2O, N_2$  και αντικαθιστώ στην παρακάτω σχέση:

$$\lambda_v = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_{v,i}}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad 3.115$$

Έτσι έχω το  $\lambda$  συνολικό.

[6]

**Property: Diffusivity of CO2 and water in the gas phase**

**Source:** Reid et al. <sup>23</sup>

**Comment: Fuller equation**

P: ατμοσφαιρική πίεση  $10^5$  Pa

T: θερμοκρασία αερίου είναι άγνωστη

Σ: Από πίνακα 11-1 atomic diffusion volumes και για CO2 και για H2O

Μέσο μοριακό βάρος:

$$M_{AB} = 2[(1 / M_A) + (1 / M_B)]^{-1}$$

Όλα ανά δύο για να καταλήξω στην αντικατάσταση της 11-4.4(Reid)

$$D_{AB} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{AB}^{1/2}[(\Sigma_v)_A^{1/3} + (\Sigma_v)_B^{1/3}]^2}$$

Σε αυτήν την περίπτωση βρίσκω 3 D

Για το συνολικό  $D_g$  για καυσαέριο χρησιμοποιώ στο διδακτορικό Harun την σχέση 3.113

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

Τα  $C_p$  βρίσκονται στο Section C (A.35) Reid και Noorlisa Harun σελίδα 112

[6]

**Property: Surface tension of the liquid solution**

Source: [Vazquez et al.](#) <sup>27</sup>

**Comment: Surface tension of binary mixtures of water +monoethanolam**

Σχέση 1:

$$\sigma / mN \cdot m^{-1} = K_1 - K_2 t / ^\circ C$$

Πίνακας 4

Υπολογίζω το mole fraction της αμίνης και έχω  $K_1$  και  $K_2$

[11]

**Property: Viscosity of the liquid solution**

Source: [Henni et al.](#) <sup>28</sup>

**Comment: The data from Henni et al. <sup>28</sup> was used for correlating pure AMP viscosity and then Grunberg and Nissan with zero interaction parameter was used**

$X_2 \rightarrow$  mole fraction της αμίνης

Είναι για pure components

Οπότε πάω στο  $x_2=0$  για το νερό και με χρήση excel κάνω παρεμβολή.

Για AMP έχω  $x_2=1$  και χρησιμοποιώ όσες θερμοκρασίες έχω.

Στην συνέχεια χρησιμοποιώ την πηγή Grunberg and Nissan Viscosity σελίδα 686 σχέση 3:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 G_{12}$$

$\eta$  : total viscosity of the liquid

To  $G_{12}=0$  (zero interaction parameter)

To CO2 δεν το λαμβάνω υπόψιν για τις ιδιότητες του διαλύματος.

[4]

**Property: Henry's Law constant of CO2 in the liquid solution**

**Source: [Saha et al. and Browning et al.](#)**

**Comment: Based on the N2O analogy and using an expression to account for the salting out effect with increased CO2 loading**

Θα χρειαστούμε συντελεστή Henri

Ισχύει από πηγή Physical Solubility of Carbon Dioxide η σχέση 1:

$$D_{CO_2} = D_{N_2O} (D_{CO_2} / D_{N_2O})_{inwater}$$
$$D_{N_2O} / (m^2 \cdot s^{-1}) = 5.07 \times 10^{-6} \exp \left\{ -2371 / (T / K) \right\}$$
$$D_{CO_2} / (m^2 \cdot s^{-1}) = 2.35 \times 10^{-6} \exp \left\{ -2119 / (T / K) \right\}$$

Από Harun σελίδα 83 σχέση 3.89-3.90

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

$$He_{N_2O}^{H_2O} = 8.55 \times 10^6 \exp \frac{-2284}{T_l}$$

Στην συνέχεια από πηγή Saha χρησιμοποιώ την παρακάτω σχέση.

$$H_{N_2O} = (5.52 + 0.7C) \times 10^6 \exp(-2166 / T)$$

Την συγκέντρωση του C την βρίσκω σε kmol.

Την συγκέντρωση την υπολογίζω από τις αρχικές συνθήκες του T26 και λύνω την σχέση 1 από Physical Solubility

$$\frac{H_{(CO_2/so\ln)}}{H_{(N_2O/so\ln)}} = \frac{H_{(CO_2/H_2O)}}{H_{(N_2O/H_2O)}} = 0.73$$

**[15]**

**Property: Diffusivity of AMP in the liquid solution**

**Source: [Chang et al.](#)**

**Comment: Thermal Effects of CO2 Absorption in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol (Chamaco)**

Θα χρησιμοποιήσω την σχέση 7:

$$D_{AMP} = 2.70 \times 10^{-15} \frac{T}{\mu_B}$$

**[8]**

**Property: Diffusivity of CO2 in the liquid solution**

**Source: Ko et al.26**

**Comment: Based on the N2O analogy**

$$D_{CO_2} = D_{N_2O} (D_{CO_2} / D_{N_2O})_{inwater} \quad (1)$$

$$D_{N_2O} / (m^2 \cdot s^{-1}) = 5.07 \times 10^{-6} \exp\{-2371 / (T / K)\} \quad (2)$$

$$D_{CO_2} / (m^2 \cdot s^{-1}) = 2.35 \times 10^{-6} \exp\{-2119 / (T / K)\} \quad (3)$$

Σημείωση: Το C είναι σε kmol

[9]

**Πτώση πίεσης:**

PREDICTION OF MASS TRANSFER COLUMNS WITH DUMPED AND ARRANGED PACKINGS

Updated Summary of the Calculation Method of Billet and Schultes

Σε αυτήν την πηγή υπάρχει μια επιπλέον διαφορική που χρησιμοποιώ:

$$\frac{\Delta p_0}{H} = \psi_0 \frac{\alpha}{\varepsilon^3} \frac{F_V^2}{2} \frac{1}{K}$$

Επίσης από την πηγή αυτή πρέπει να σημειωθεί:

Το πληρωτικό υλικό είναι το Berl saddle

**Size:** 13

$$\alpha: 545.0 \frac{m^2}{m^3}$$

$$\epsilon: 0.650 \frac{m^3}{m^3}$$

Οι παροχές που έχω είναι σε mol/s τις οποίες πρέπει να μετατρέψω σε m<sup>3</sup>/s.

**[14]**

Επιπλέον σημειώσεις:

Για μετατροπή του ρH<sub>2</sub>O χρησιμοποιώ από σελίδα 86 Harun Noorlisa την σχέση 3.102.

$$\ln(P_i^s) = b_1 + \frac{b_2}{T_l + b_3} + b_4 T_l + b_5 \ln T_l + b_6 T_l^{C_7}$$

Για το h<sub>gl</sub> χρησιμοποιώ από σελίδα 53 Harun Noorlisa την σχέση 3,14.

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

Για το ΔH H<sub>2</sub>O (Aspen) σελίδα 86 από σχέση 3,104 πηγή Harun Noorlisa.

$$\Delta H_{vap} = \Delta H_{vap}^0(T_0) \left( \frac{1 - \frac{T_l}{T_c}}{1 - \frac{T_o}{T_c}} \right)^{a+b \left( 1 - \frac{T_l}{T_c} \right)}$$

Για το  $\Delta H_{CO_2}$  από πηγή: Modeling of CO2 Absorber Using an AMP Solution σελίδα 3447 σχέση 24.

$$\Delta H_{CO_2} = R \left( -8161 + 47652 \frac{\theta}{T} \right)$$

**[19]**

Επιπλέον σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν:

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

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

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

$$\frac{1}{K_{G,CO_2}} = \frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{Ek_{L,CO_2}}$$

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

$$E_\infty = \left(1 + \frac{D_{AMP,L} c_{AMP}^0}{2D_{CO_2,L} c_{CO_2}^{inf}}\right)$$

$$p_{CO_2}^* = K_{CO_2} X_{CO_2} \frac{\theta}{(1-\theta)}$$

$$\ln K_{CO_2} = 37.30 - \frac{8161}{T} + 23826 \frac{\theta}{T^2}$$

## Κεφάλαιο 5

### Παρουσίαση Αποτελεσμάτων- Συμπεράσματα



## 5.1 Στόχος του υπολογιστικού τμήματος

Για την αξιολόγηση του θεωρητικού μοντέλου που περιεγράφηκε αναλυτικά στις παραπάνω παραγράφους υλοποιήθηκαν μέσω του Matlab αφενός μια σειρά από συναρτήσεις οι οποίοι μπορούν να υπολογίσουν τις απαιτούμενες ιδιότητες του υγρού και του αέριου μείγματος και αφετέρου ένας κώδικας ο οποίος χρησιμοποιώντας τις παραπάνω συναρτήσεις καθώς και την συνάρτηση **bvp4** επιλύει το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων.

Η επίλυση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων προσδιορίζει την κατανομή κατά ύψος της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στο υγρό και στο αέριο ρεύμα την γραμμομοριακή ροή μεταξύ των δύο ροών σε κάθε διακριτή κατά ύψος θέση καθώς και το συναλλασσόμενο ποσό θερμότητας και την αντίστοιχη μεταβολή της θερμοκρασίας του υγρού και του αερίου ρεύματος.

## 5.2 Οριακές Συνθήκες

Οι απαιτούμενες οριακές συνθήκες αφορούν την είσοδο των δύο ρευμάτων του υγρού στην κορυφή του πύργου και του αερίου στον πυθμένα.

Συγκεκριμένα ορίζονται οι τιμές των δύο γραμμομοριακών ροών υγρού και αερίου, οι θερμοκρασίες τους καθώς και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους σε διοξείδιο του άνθρακα και σε νερό, όλα στην είσοδο των ροών.

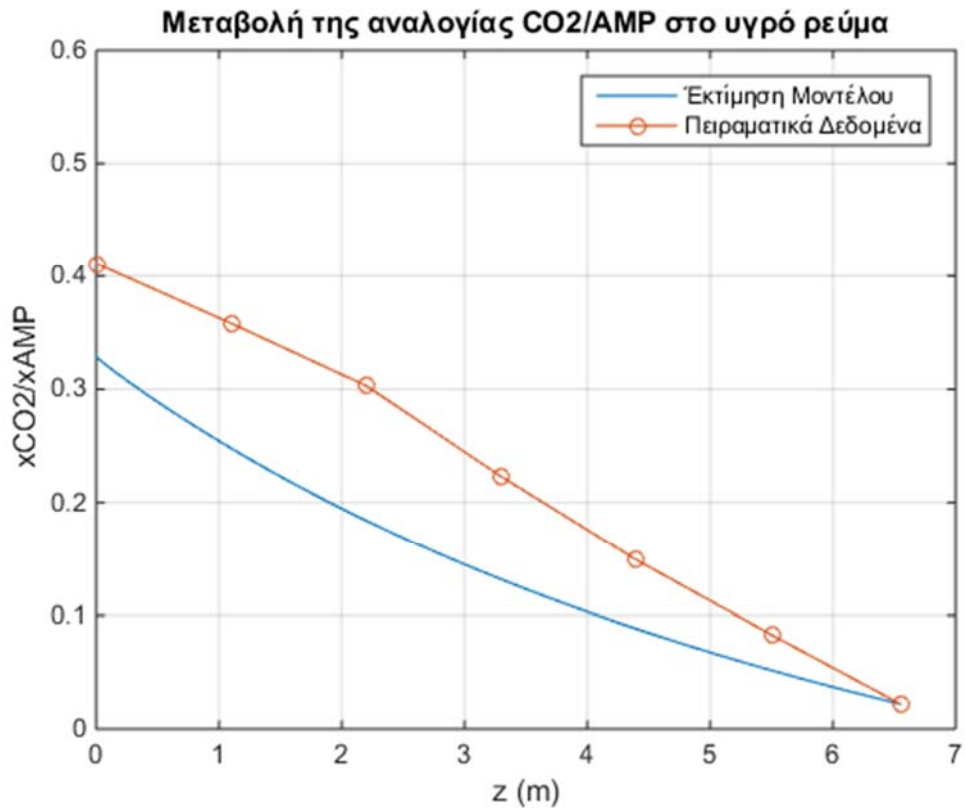
Οι ακριβείς τιμές των παραπάνω μεγεθών συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

<b>Αέριο Ρεύμα</b>	
Γραμμομοριακή Ροή (mol/s)	0,116
Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> (%)	18,65%
Συγκέντρωση H <sub>2</sub> O (%)	0,80%
Θερμοκρασία (K)	288
<b>Υγρό Ρεύμα</b>	
Γραμμομοριακή Ροή (mol/s)	0,899
Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> (%)	0,10%
Συγκέντρωση H <sub>2</sub> O (%)	95,10%
Θερμοκρασία (K)	288

[19]

### 5.3 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

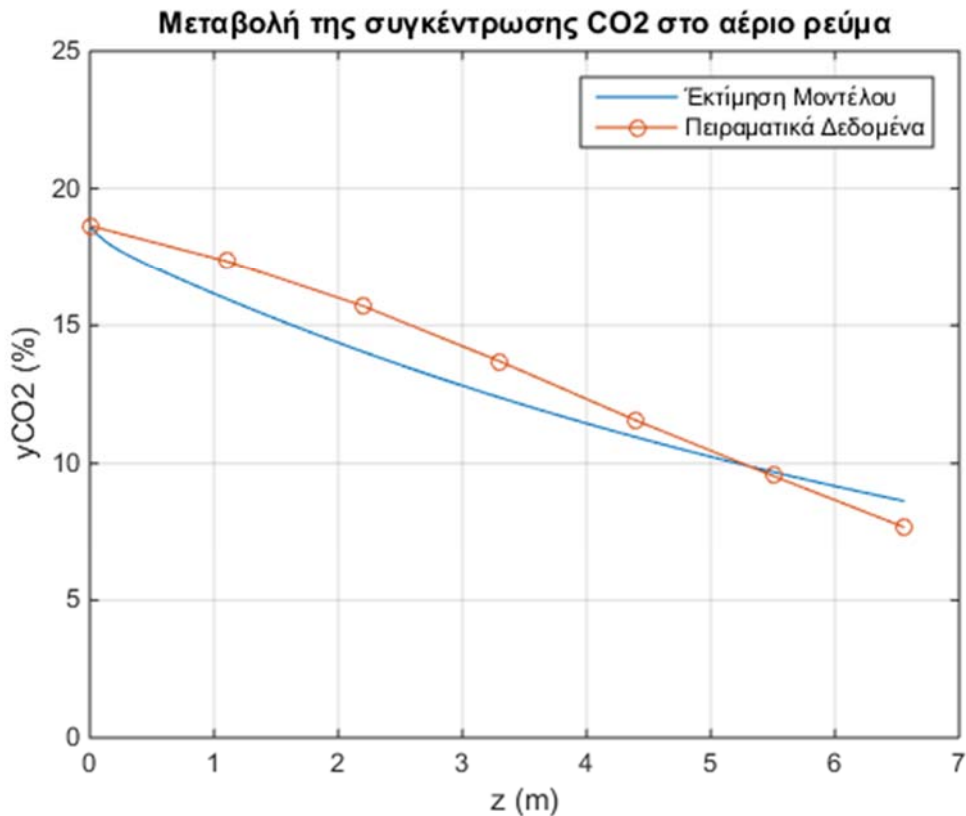
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά την επίτευξη σύγκλισης για το παραπάνω πρόβλημα οριακών τιμών παρουσιάζονται παρακάτω με την μορφή διαγραμμάτων στα οποία συγκρίνονται με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα τα οποία είναι διαθέσιμα από την βιβλιογραφία.



**Διάγραμμα 1.** Μεταβολή ως προς το ύψος της φόρτισης του υγρού ρεύματος σε CO<sub>2</sub> ( γραμμομοριακή αναλογία CO<sub>2</sub> σε σχέση με την Αμίνη)

Στο Διάγραμμα 1 απεικονίζεται η μεταβολή της φόρτισης του υγρού ρεύματος σε διοξείδιο του άνθρακα. Όπως είναι φανερό το υγρό ρεύμα εισέρχεται με σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και καθώς κατέρχεται απορροφά σχεδόν με σταθερό ρυθμό διοξείδιο του άνθρακα και εξέρχεται τελικά στη βάση του πύργου με γραμμομοριακή αναλογία περίπου 33% σε σχέση με την αμίνη.

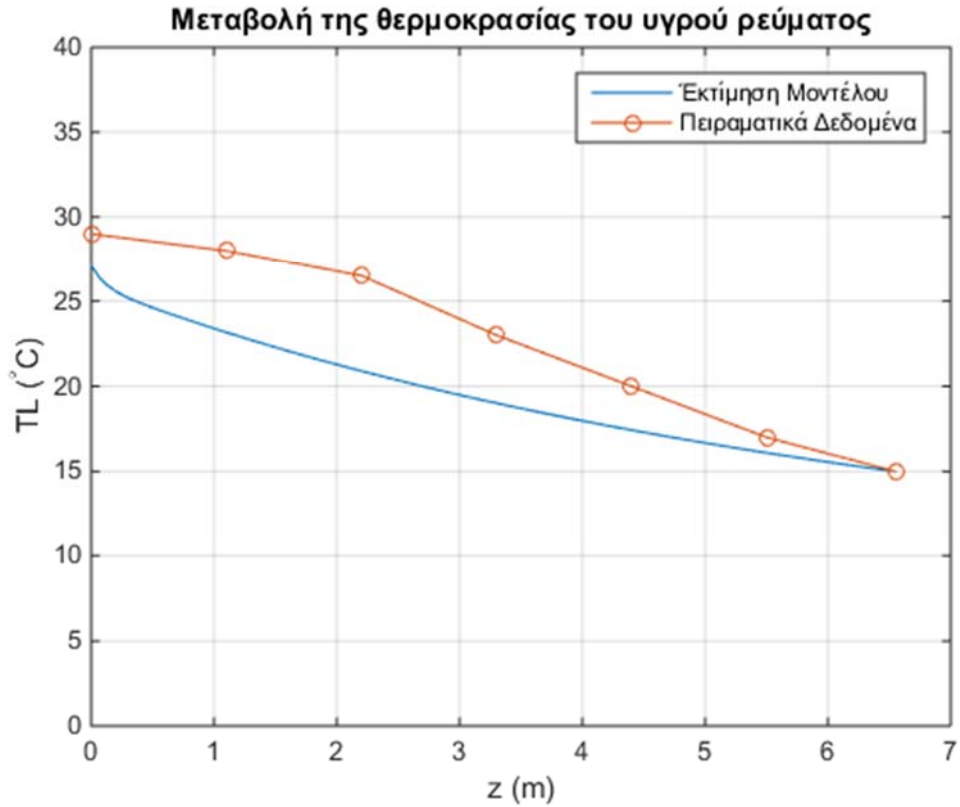
Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το υπολογιστικό μοντέλο παρατηρούμε ότι βρίσκονται σε μικρή απόκλιση σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα



**Διάγραμμα 2.** Μεταβολή ως προς το ύψος της γραμμομοριακής συγκέντρωσης του αερίου ρεύματος σε CO<sub>2</sub>.

Στο Διάγραμμα 2 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του αερίου ρεύματος σε διοξείδιο του άνθρακα όπως αυτή προέκυψε από το υπολογιστικό μοντέλο που αναπτύχθηκε σε σύγκριση με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

Παρατηρώντας το διάγραμμα μπορούμε να διαπιστώσουμε καταρχήν την αναμενόμενη μείωση της συγκέντρωσης από την είσοδό του αερίου στον πυθμένα μέχρι και την έξοδό του στην κορυφή του πύργου και αφετέρου την σχεδόν ταύτιση των αποτελεσμάτων του υπολογιστικού μοντέλου με τα διαθέσιμα από την βιβλιογραφία πειραματικά δεδομένα.



**Διάγραμμα 3.** Μεταβολή ως προς το ύψος της θερμοκρασίας του υγρού ρεύματος.

Τέλος, στο διάγραμμα 3 απεικονίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του υγρού ρεύματος στον πύργο όπως προκύπτει από το υπολογιστικό μας μοντέλο σε σύγκριση με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

Όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα παρατηρούμε μικρές αποκλίσεις των υπολογισθέντων καθ' ύψος θερμοκρασιών σε σχέση με τις αντίστοιχες μετρηθείσες θερμοκρασίες. Η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα όπως ήταν αναμενόμενο και από την θεωρία οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού ρεύματος κατά την ροή του από την κορυφή προς τον πυθμένα του πύργου.

## 5.4 Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η μοντελοποίηση του μηχανισμού απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από αέριο ρεύμα χρησιμοποιώντας ως υγρό ρεύμα ένα υδατικό διάλυμα αμίνης AMP.

Έτσι αναλύθηκαν τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας που διέπουν την μεταφορά μάζας καθ' ύψος του πύργου διατυπώθηκαν οι σχέσεις παρεμβολής για την εκτίμηση των απαιτούμενων ιδιοτήτων των δύο ρευμάτων και τέλος δομήθηκε με τη χρήση Matlab ένας υπολογιστικός αλγόριθμος για την υλοποίηση της όλης ανάλυσης.

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων που προηγήθηκαν γίνεται σαφές το γεγονός ότι το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να περιγράψει με αρκετά μεγάλη ακρίβεια το μηχανισμό της απορρόφησης του διοξειδίου καθώς τα αποτελέσματά του στο σύνολό τους εμφανίζουν μικρές αποκλίσεις από τα αντίστοιχα διαθέσιμα πειραματικά για το ίδιο πρόβλημα. Είναι προφανές τέλος, ότι οι μεταβολές όλων των ποσοτήτων έχουν την αναμενόμενη θεωρητικά μορφή.

Από τη στιγμή που το παραπάνω αναλυθέν μοντέλο είναι σε θέση να παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα για τη λειτουργία του πύργου απορρόφησης διοξειδίου άνθρακα χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα αμίνης το επόμενο στάδιο της μελέτης θα μπορούσε να αναλύσει την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στο βαθμό συγκράτησης του διοξειδίου, όπως η αρχική συγκέντρωση της αμίνης στο υγρό ρεύμα, η θερμοκρασία της διαδικασίας ή ακόμα και η συγκέντρωση του διοξειδίου στο αέριο ρεύμα.

## Βιβλιογραφία

1. Gabrielsen J, Michelsen M, Stenby E, Kontogeorgis G. Modeling of CO<sub>2</sub> absorber using an AMP solution. *AIChE Journal*. 2006;52: 3443–3451.
2. Xu S, Otto F D, Mather AE. Physical properties of aqueous AMP solutions. *J Chem Eng Data*. 1991;36:71-75.
3. Aspen plus user guide. 2006; Cambridge, USA.
4. Henni A, Hromek J J, Tontiwachwuthikul P, Chakma A. Volumetric properties and viscosities for aqueous AMP solutions from 25°C to 70°C. *J Chem Eng Data*. 2003;48:551-556.
5. Cheng S, Meisen A, Chakma A. Predict amine solution properties accurately. *Hydrocarbon Process*. 1996;75:81-84.
6. Reid R C, Prausnitz J M, Poling, B E. *The properties of gases and liquids*. 1987;New York: McGraw-Hill
7. Chiu L-F, Liu H-F, Li M-H. Heat capacity of alkanolamines by differential scanning calorimetry. *J Chem Eng Data*. 1999;44:631-636.
8. Cheng S, Meisen A, Chakma A. Predict amine solution properties accurately. *Hydrocarbon Process*. 1996;75:81-84.
9. Ko J-J, Tsai T-C, Lin C-Y, Wang H-M, Li M-H. Diffusivity of nitrous oxide in aqueous alkanolamine solutions. *J Chem Eng Data*. 2001;46:160-165.
10. Jamal A. Absorption and Desorption of CO<sub>2</sub> and CO in alkanolamine systems. PhD Thesis. 2002; University of British Columbia.
11. Vazquez G, Alvarez E, Navaza J M, Rendo R, Romero E. Surface tension of binary mixtures of water + monoethanolamine and water +2-amino-2-methyl-1-propanol and tertiary mixtures of these amines with water from 25°C to 50°C. *J Chem Eng Data*. 1997;42:57-59.
12. Saha A K, Bandyopadhyay S S, Biswas A K. Solubility and diffusivity of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *J Chem Eng Data*. 1993;38:78-82.

13. Chang L-C, Lin T-I, Li M-H. Mutual diffusion coefficients of some aqueous alkanolamines solutions. *J Chem Eng Data*. 2005;50:77-84.
14. Billet R, Schultes M. Predicting mass transfer in packed columns, *Chem. Eng. Technol*. 1993;16 :1–9.
15. Tontiwachwuthikul P, Meisen A, Choon J L. Solubility of CO<sub>2</sub> in 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *J Chem Eng Data*. 1991;36:130-133.
16. Βραχνός Αθανάσιος “Απορρόφηση όξινων αερίων σε υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών : Πειραματική διερεύνηση και θερμοδυναμική μοντελοποίηση” Αθήνα 2007
17. Κουνέλη Αθηνά “ Βέλτιστος σχεδιασμός μονάδας δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα σε παραγωγικές μονάδες ασβεστοποιΐας” Οκτώβριος 2013
18. F. Camacho S. Sanchez, R. Pacheco, A. Sanchez, and M. D. La Rubia Thermal Effects of CO<sub>2</sub> Absorption in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol July 2005
19. Noorlisa Harun Dynamic Simulation of MEA Absorption Process for CO<sub>2</sub> Capture from Power Plants Canada 2012
20. Κουμανάκος, Αντώνιος Κύρου. 2009. Θερμικά κυκλώματα με διατάξεις δέσμευσης του CO<sub>2</sub> για θερμοηλεκτρικούς σταθμούς που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Ελλάδα
21. Metz, Bert, Ogunlade Davidson, Hellen de Coninck, Manuela Loos, Leo Meyer.2005. Carbon dioxide capture and storage, Special Report. Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC. USA: Cambridge University Press



## Ιστότοποι

22. <https://www.slideshare.net/globalccs/ccs-status-and-opportunities-doha-nov-12>
23. <https://cleantechnica.com/2009/07/10/carbon-capture-and-storage>
24. <https://www.slideshare.net/UKCCSRC/06-fennell-ukccsyounresearchers>
25. <http://carboncapturetechnologies.weebly.com/technologies.html>
26. <http://carbonengineering.com/our-technology/>
27. <https://www.2b1stconsulting.com/ccs/>
28. <http://wes-worldwide.com/technology-main-industrial-air-quality-pollution-control.php>