



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Εργαστήριο Ατμοκινητήρων & Λεβήτων

Τομέας Θερμότητας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Πειραματικός προσδιορισμός της απορρόφησης CO_2 και C_6H_6 σε υδατικά ανθρακικά διαλύματα με χρήση FTIR ανάλυσης»

Του Φοιτητή

Δεσύπρη Γεώργιου-Αλέξανδρου

Επιβλέπων

Καρέλλας Σωτήριος, Αναπληρωτής Καθηγητής,
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2017

*Αφιερώνεται στην αδερφή μου, Ήρα,
και στους γονείς μου, Στέφανο και Αποστολία.*

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια των σπουδών μου στη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Καρέλλα Σωτήριο που μου έδωσε την δυνατότητα να εργαστώ σε ένα θέμα πρακτικού και ερευνητικού ενδιαφέροντος. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τεχνικό προσωπικό του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων για τη συμβολή του στην εκτέλεση των απαραίτητων για την πληρότητα της εργασίας πειραμάτων.

Ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα ΕΜΠ Γκριμέκη Δημήτριο για την άριστη συνεργασία και καθοδήγηση του, καθώς επίσης και τις γνώσεις που μου μετέδωσε. Δεν μου στάθηκε μόνο ως πολύτιμος συνεργάτης, αλλά και ως πραγματικός φίλος και η συμβολή του στην διεκπεραίωση της διπλωματικής εργασίας υπήρξε καθοριστική. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον συνεργάτη μου στην διεκπεραίωση της εργασίας Παυλή Χρήστο με τον οποίο συνεργάστηκα άριστα και περάσαμε πολλές όμορφες στιγμές.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη πειραματική διερεύνηση της συνδυασμένης απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και βενζολίου (C_6H_6) από υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) με ή χωρίς τη χρήση πρόσθετης αμίνης (MEA). Για τον πειραματικό προσδιορισμό της απορρόφησης πραγματοποιήθηκε ανάλυση της αέριας φάσης με αναλυτή FTIR και τα στάδια βαθμονόμησης του και βελτιστοποίησης της διακριτικής του ικανότητας αποτελούν επίσης αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας. Στόχος είναι ο προσδιορισμός αποδοτικών διαλυμάτων ως προς την απορρόφηση CO_2 , η μελέτη της επίδρασης των πησσών στην απορρόφηση του, καθώς επίσης να εξεταστεί η απομάκρυνση αρωματικών υδρογονανθράκων (βενζόλιο) σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με της μεθόδους φυσικής απορρόφησης. Επιπλέον εξετάζεται η ικανότητα μεθόδων FTIR να προσδιορίσουν τη σύσταση του εξερχομένου αερίου από διεργασίες χημικής απορρόφησης. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν ήταν αυτές των 60 °C και 70 °C, οι συστάσεις της MEA ήταν 1 wt. % και 5 wt. % και η σύσταση του βενζολίου στο αέριο ρεύμα 1000 ppm και 2000 ppm. Επιπλέον, εκτός από την απορρόφηση διερευνήθηκε και ο ρυθμός απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα ανάλογα με την θερμοκρασία απορρόφησης και της σύστασης της MEA.

Για την πραγματοποίηση της διερεύνησης αυτής κατασκευάστηκε εργαστηριακή διάταξη με αναδευόμενο αντιδραστήρα φυσαλίδων (stirred sparged reactor), στην οποία πραγματοποιήθηκε έκχυση βενζολίου με αντλίες σύριγγας (syringe pumps). Η ροή αερίων ρυθμίστηκε από ρυθμιστές ροής μάζας και οι παροχές των διάφορων αερίων προσομοίαζαν την σύσταση του αερίου σύνθεσης που προκύπτει κατά την αεριοποίηση υδρογονανθράκων. Με την χρήση αυτής της διάταξης πραγματοποιήθηκαν 18 πειράματα. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα και του βενζολίου ανεξάρτητα της σύστασης και της χρήση ή μη πρόσθετης αμίνης. Επίσης, η αύξηση της σύστασης του βενζολίου στη ροή του αερίου ρεύματος φαίνεται να επηρεάζει ελάχιστα, την διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα ωστόσο αυξάνει κατά πολύ την διαλυτότητα του ίδιου του βενζολίου. Τέλος, η προσθήκη πρόσθετης αμίνης MEA στο διάλυμα σε μεγάλη ποσότητα βελτιώνει κατά πολύ την διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα. Όσον αφορά τον ρυθμό απορρόφησης, η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει θετικά τη χημική κινητική, όπως ισχύει και με την προσθήκη πρόσθετης MEA σε σύσταση 1 wt. % και 5 wt. %.

Abstract

This diploma thesis focuses on the experimental investigation of the combined absorption of carbon dioxide (CO₂) and benzene (C₆H₆) from aqueous solutions of potassium carbonate (K₂CO₃) with or without the use of additional amine (MEA). For the experimental determination of absorption, gas phase analysis was performed with an FTIR analyzer and its calibration steps and optimization of its discretion are also the subject of the thesis. The objective is to identify efficient solutions for CO₂ absorption, to study the effect of tars on its absorption, and to consider the removal of aromatic hydrocarbons (benzene) at higher temperatures than physical absorption methods. In addition, the ability of FTIR methods to determine the composition of the effluent gas from chemical absorption processes is examined. Specifically, the temperatures studied were those of 60 °C and 70 °C, the MEA's composition was 1 wt. % and 5 wt. %, and the composition of benzene in the gas stream was 1000 ppm_v and 2000 ppm_v. Moreover, apart from absorption itself, the rate of carbon dioxide absorption was investigated, depending on the absorption temperature and the composition of the MEA.

In order to carry out this investigation an experimental setup was constructed with a stirred sparged reactor in which benzene was injected with syringe pumps. The gas flow was regulated by mass flow controllers and the flow rates of the various gases simulated the composition of the synthesis gas resulting from the gasification of hydrocarbons. 18 experiments were performed using this setup. The increase in temperature results in a reduction in the solubility of carbon dioxide and benzene, regardless of the composition and use or not of additional amine. Also, the increase in benzene composition in the flow of gas stream appears to have little effect, but the solubility of carbon dioxide greatly increases the solubility of benzene itself. Finally, the addition of additional amine to the solution in large amounts greatly improves the solubility of carbon dioxide. Regarding the rate of absorption, the increase in temperature positively affects chemical kinetics, as is the case with the addition of additional MEA at a consistency of 1 wt. % and 5 wt. %.

Περιεχόμενα

Ευρετήριο Σχημάτων.....	1
Ευρετήριο Πινάκων.....	3
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία	5
1.1 Εισαγωγή	5
1.2 Δομή διπλωματικής εργασίας	8
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό υπόβαθρο	9
2.1 Παραγωγή Τεχνητού Φυσικού Αερίου	9
2.2 Αεριοποίηση.....	9
2.2.1 Παραγωγή αερίου σύνθεσης.....	11
2.2.2 Σωματίδια	12
2.2.3 Ενώσεις του θείου	12
2.2.4 Ενώσεις του αζώτου	14
2.2.5 Ενώσεις του χλωρίου.....	14
2.2.6 Αλλά συστατικά/ενώσεις.....	14
2.3 Καθαρισμός αερίου σύνθεσης.....	14
2.4 Μεθανοποίηση	15
2.5 Αναβάθμιση αερίου σύνθεσης	16
2.6 Μηχανολογικές εγκαταστάσεις καθαρισμού αερίου σύνθεσης	18
2.6.1 Κυκλωνικοί διαχωριστές	18
2.6.2 Σακκόφιλτρα ή υφασματοφίλτρα	18
2.6.3 Φίλτρα ψεκασμού.....	19
2.7 Πίτσες.....	20
2.7.1 Θερμική διάσπαση	21
2.7.2 Καταλυτική διάσπαση	22
2.7.3 Διάσπαση με πλάσμα	23
2.7.4 Φυσικός διαχωρισμός.....	23
2.8 Τεχνολογίες Δέσμευσης CO ₂	24
2.8.1 Προσρόφηση.....	24
2.8.2 Συστήματα διαχωρισμού με μεμβράνες	25
2.8.3 Κρυσταλλικές διεργασίες	25
2.8.4 Φυσική απορρόφηση με υγρούς διαλύτες	26
2.8.5 Χημική απορρόφηση με χρήση υγρών διαλυτών.....	27
2.9 Σκοπός της εργασίας	33
Κεφάλαιο 3: Κατασκευή πειραματικής διάταξης και μεθοδολογία δοκιμών	35
3.1 Πειραματικές διατάξεις.....	35
3.1.1 Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής.....	35
3.1.2 Στήλη υγρών τοιχωμάτων.....	36
3.1.3 Απορροφητής υγρής σφαίρας	36
3.1.4 Απορροφητής τζετ στρωτής ροής	37
3.1.5 Αντιδραστήρας στήλης φυσαλίδων.....	38

3.1.6	Είδη ανάλυσης	40
3.2	Πειραματική διάταξη.....	42
3.2.1	Σύστημα στήριξης της εγκατάστασης	44
3.2.2	Σύστημα τροφοδοσίας και ανάμειξης.....	44
3.2.3	Δοχείο απορρόφησης.....	52
3.2.4	Διασκορπιστής αερίου	53
3.2.5	Δίκτυο σωληνώσεων	55
3.2.6	Σύστημα θέρμανσης.....	57
3.2.7	Σύστημα τροφοδοσίας ηλεκτρικής ενέργειας	59
3.2.8	Σύστημα μέτρησης πίεσης και θερμοκρασίας	60
3.2.9	Σύστημα ανάκτησης και μετατροπής δεδομένων	62
3.2.10	Λογισμικό ADAM Utility.....	63
3.2.11	Λογισμικό καταγραφής δεδομένων DASyLab	64
3.3	Σύστημα ανάλυσης αέριων FTIR.....	66
3.3.1	Μέθοδος ανάλυσης με υπέρυθη φασματοσκοπία	66
3.3.2	Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	68
3.3.3	Αλγόριθμος μετασχηματισμού Fourier	69
3.3.4	Δημιουργία φασμάτων αναφοράς	71
3.3.5	Ανάλυση πολλών ενώσεων.....	74
3.3.6	Περιοχές ανάλυσης και παρεμβολές	75
3.3.7	Παράδειγμα ανάλυσης πολλών ενώσεων	78
3.4	Πειραματική μεθοδολογία	79
3.4.1	Παρασκευή διαλύματος και προετοιμασία αναλυτή	79
3.4.2	Προετοιμασία της εγκατάστασης.....	80
3.4.3	Εκτέλεση πειράματος	81
3.4.4	Καθαρισμός εγκατάστασης και αναλυτή.....	82
3.5	Μεθοδολογία ανάλυσης αποτελεσμάτων	84
Κεφάλαιο 4:	Αποτελέσματα.....	87
4.1	Πειραματικά αποτελέσματα.....	87
4.2	Σταθερότητα παροχών, θερμοκρασιών και πιέσεων	88
4.2.1	Σταθερότητα παροχών.....	88
4.2.2	Σταθερότητα θερμοκρασιών	88
4.2.3	Σταθερότητα πιέσεων	89
4.3	Επίδραση παραμέτρων στη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα (CO ₂)	90
4.3.1	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	90
4.3.2	Επίδραση της σύστασης του βενζολίου.....	92
4.3.3	Επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης.....	93
4.4	Επίδραση παραμέτρων στη διαλυτότητα του βενζολίου (C ₆ H ₆).....	95
4.4.1	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	95
4.4.2	Επίδραση της σύστασης του βενζολίου.....	96
4.4.3	Επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης.....	98

4.5	Επίδραση παραμέτρων στο ρυθμό απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα (CO ₂)	99
	99	
4.5.1	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	99
4.5.2	Επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στους 60 °C.....	100
4.5.3	Επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στους 70 °C.....	101
Κεφάλαιο 5:	Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία.....	103
5.1	Συμπεράσματα	103
5.2	Προτάσεις για μελλοντική εργασία	104
Βιβλιογραφία		105

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1-1: Κατανάλωση και παραγωγή φυσικού αερίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση [4].	6
Σχήμα 1-2: Παγκόσμια κατανάλωση καυσίμου από το 1990 έως σήμερα [3].	7
Σχήμα 2-1: Διαδικασία παραγωγής τεχνητού φυσικού αερίου	9
Σχήμα 2-2: Επίδραση του H ₂ S στην αντίδραση μεθανοποίησης στον μεθανοποιητή Lurgi [16].	13
Σχήμα 2-3: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας παραγωγής syngas στα Great Plains των Η.Π.Α [20].	17
Σχήμα 2-4: Σχηματικό διάγραμμα μια διάταξης συστήματος απορροφητή – αναγεννητή [42].	28
Σχήμα 3-1: Πάνω αριστερά: Στήλη υγρών τοιχωμάτων, πάνω δεξιά: Αντιδραστήρας αναδεδυμένης δεξαμενής, κάτω αριστερά: Τζετ στρωτής ροής, κάτω δεξιά: Απορροφητής υγρής σφαίρας [49].	38
Σχήμα 3-2: Αντιδραστήρας στήλης φυσαλίδων [82].	40
Σχήμα 3-3: Μονογραμμικό σχέδιο της εγκατάστασης.	43
Σχήμα 3-4: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης που κατασκευάστηκε στο ΕΜΠ.	44
Σχήμα 3-5: Τομή ενός τυπικού μειωτήρα πίεσης [101], δεξιά: Μειωτήρας πίεσης της διάταξης τοποθετημένος σε φιάλη αερίου αζώτου.	45
Σχήμα 3-6: Το εσωτερικό ενός ρυθμιστή παροχής μάζας αερίου	46
Σχήμα 3-7: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον ρυθμιστή παροχής μάζας αερίου 700 NmL/min Tylan F280s	47
Σχήμα 3-8: Πειραματική διερεύνηση βελτίωσης της ταλαντωτικής συμπεριφοράς της αντλίας σύριγγας.	49
Σχήμα 3-9: Διαφορά στην διακύμανση της ροής 5 vol.% υγρασίας με χρήση σύριγγας 1 και 5 ml.	49
Σχήμα 3-10: Διαφορά στη διακύμανση της ροής 10 vol.% υγρασίας με χρήση σύριγγας 5 ml με ελαστική σωλήνωση και χωρίς.	50
Σχήμα 3-11: Αριστερά: Βελόνα έκχυσης υγρού, δεξιά: κόμβος ανάμειξης υγρού-αερίων.	52
Σχήμα 3-12: Ροή και μέγεθος φυσαλίδων για τους 3 διαφορετικούς διασκορπιστές. Αριστερά: Διασκορπιστής απλής σωλήνωσης, μέση: Δακτυλιοειδής διασκορπιστής, δεξιά: Πορώδης διασκορπιστής.	54
Σχήμα 3-13: Καμπύλη απορρόφησης με δακτυλιοειδή και πορώδη διασκορπιστή τους 60 °C.	55
Σχήμα 3-14: Αστοχία σωλήνωσης παροχής υγρού στη διάταξη.	56
Σχήμα 3-15: Έλεγχος διαρροών.	57
Σχήμα 3-16 : Θέρμανση δοχείου απορρόφησης.	59
Σχήμα 3-17: Πολυγραμμικό ηλεκτρικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης	60
Σχήμα 3-18: Συνδεσμολογία στους αναλογοψηφιακούς μετατροπείς.	63
Σχήμα 3-19: Φύλλο εργασίας του λογισμικού DASYLab.	64
Σχήμα 3-20: Αντίδραση μορίου CO ₂ υπό την εφαρμογή υπέρυθρης ακτινοβολίας.	67
Σχήμα 3-21: Το συμβολόμετρο Michelson.	68
Σχήμα 3-22: Η τελική μορφή της μονής δέσμης μετρά από τον μετασχηματισμό Fourier.	70
Σχήμα 3-23: Διάγραμμα βάσης CO ₂ σε σύσταση 3 vol. %.	72
Σχήμα 3-24: Διάγραμμα βάσης C ₆ H ₆ σε σύσταση 1800 ppmv.	73
Σχήμα 3-25: Διάγραμμα βάσης για CH ₄ σε σύσταση 3 vol. %.	73
Σχήμα 3-26 : Διάγραμμα βάσης H ₂ O σε σύσταση 6 vol. %.	74
Σχήμα 3-27: Διάγραμμα βάσης MEA σε σύσταση 500 ppmv	74
Σχήμα 3-28: Διάγραμμα δείγματος 61385 από πείραμα συνδυασμένης απορρόφησης CO ₂ και C ₆ H ₆ .	75
Σχήμα 3-29: Περιοχές ανάλυσης όπως απεικονίζονται στο δείγμα 61385 από πείραμα συνδυασμένης απορρόφησης CO ₂ και C ₆ H ₆ .	77
Σχήμα 3-30: Διάγραμμα βαθμονόμησης του αναλυτή.	78

Σχήμα 3-31: Πειραματικό διάγραμμα απορρόφησης CO ₂ στους 60°C χωρίς την προσθήκη MEA και C ₆ H ₆	82
Σχήμα 3-32: Σύγκριση φίλτρου σωματιδίων πριν και μετά την διεξαγωγή ενός πειράματος απορρόφησης.....	83
Σχήμα 4-1: Διάγραμμα σταθερότητας παροχών του πειράματος 1.....	88
Σχήμα 4-2: Διάγραμμα θερμοκρασιών για το πείραμα 1.	89
Σχήμα 4-3: Διάγραμμα πιέσεων δοχείου απορρόφησης και ρύθμιση πίσω πίεσης για το πείραμα 1. ...	90
Σχήμα 4-4: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα CO ₂ χωρίς την προσθήκη C ₆ H ₆	91
Σχήμα 4-5: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα CO ₂ με την προσθήκη C ₆ H ₆	92
Σχήμα 4-6: Επίδραση της σύστασης του C ₆ H ₆ στη διαλυτότητα CO ₂	93
Σχήμα 4-7: Επίδραση της σύστασης του MEA στη διαλυτότητα CO ₂	94
Σχήμα 4-8: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα C ₆ H ₆	95
Σχήμα 4-9: Επίδραση της σύστασης του C ₆ H ₆ στη διαλυτότητα C ₆ H ₆	97
Σχήμα 4-10: Επίδραση της σύστασης της MEA στη διαλυτότητα C ₆ H ₆	98
Σχήμα 4-11: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό απορρόφησης του CO ₂	99
Σχήμα 4-12: Επίδραση σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στο ρυθμό απορρόφησης του CO ₂ στους 60 °C	101
Σχήμα 4-13: Επίδραση σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στο ρυθμό απορρόφησης του CO ₂ στους 70 °C	102

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1-1: Φυσικό Αέριο: Κατανάλωση σε ευρωπαϊκές χώρες σε δισεκατομμύρια κυβικά μέτρα [3].	6
Πίνακας 2-1: Κυρίες αντιδράσεις αεριοποίησης στους 25 °C [12].	10
Πίνακας 2-2: Επίδραση του τύπου αεριοποιητή στη σύσταση του αερίου σύνθεσης [11], [13].	12
Πίνακας 2-3: Προδιάγραφες τεχνητού φυσικού αερίου όπως έχουν οριστεί από την εταιρία Gasunie [19].	17
Πίνακας 2-4: Κατάταξη των πισσών σύμφωνα με το κέντρο ECN [24].	20
Πίνακας 2-5: Σύγκριση τεχνολογιών αφαίρεσης πισσών [32].	24
Πίνακας 2-6: Σύγχρονοι και αναδυόμενοι τρόποι δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες διεργασίες [34].	26
Πίνακας 2-7: Περίληψη των διαλυτών που μελετώνται συχνά στη διαδικασία χημικής απορρόφησης για εμπορική εφαρμογή [46].	30
Πίνακας 2-8: Στοιχεία από προηγούμενες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε συνδυασμένα διαλύματα ανθρακικού καλίου και ουσιών – ενισχυτών [48].	32
Πίνακας 3-1: Είδη ανάλυσης και αναλυτές από διάφορους ερευνητές που ανασκοπήθηκαν	41
Πίνακας 3-2: Αντλίες σύριγγας και μεγέθη συρίγγων.	48
Πίνακας 3-3: Στατιστικά μεγέθη που προέκυψαν με την πειραματική διερεύνηση των αντλιών σύριγγας.	50
Πίνακας 3-4: Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με έγχυση πισσών μέσω αντλίας σύριγγας.	51
Πίνακας 3-5: Πίνακας τιμών α,β για την βαθμονόμηση των μετρητικών συστημάτων της εγκατάστασης	65
Πίνακας 3-6: Πίνακας συστάσεων που χρησιμοποιήθηκαν ως φάσματα αναφοράς	72
Πίνακας 3-7: Περιοχές ανάλυσης και παρεμβολές ενώσεων προς ανάλυση.	76
Πίνακας 3-8: Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος 61385	79
Πίνακας 4-1: Πίνακας πειραμάτων και πειραματικών αποτελεσμάτων.	87

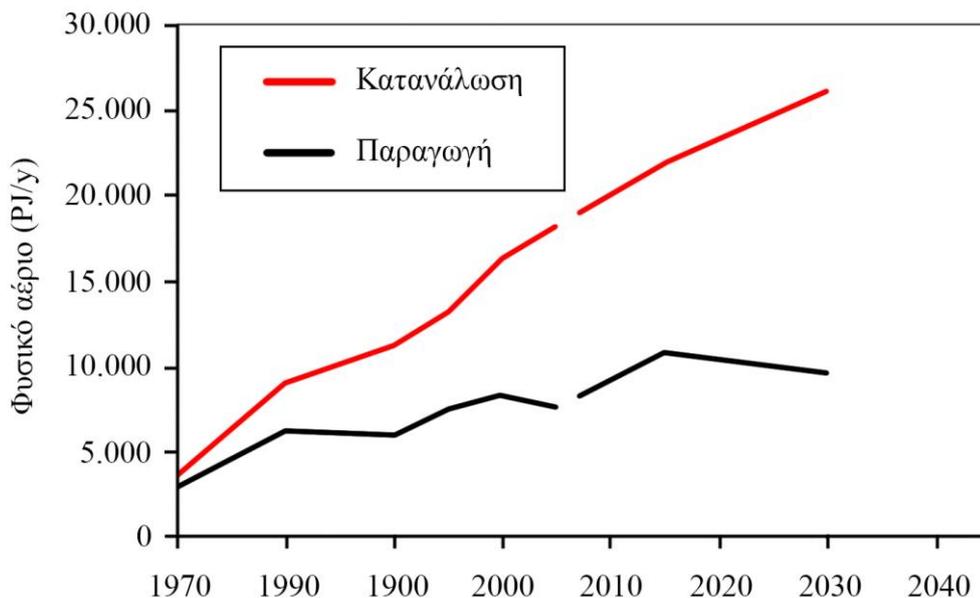
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία

1.1 Εισαγωγή

Η αλματώδης εξέλιξη της τεχνολογίας έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην εποχή μας. Συγκεκριμένα οι ενεργειακές ανάγκες για την παραγωγή και την κατανάλωση αυξάνονται καθημερινά. Η παραγωγή ενέργειας στηρίζεται σε μεγάλο ποσοστό στην καύση των ορυκτών καυσίμων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται, όλο και περισσότερες έρευνες και μελέτες, με στόχο την αντικατάσταση τους από άλλες πηγές, καθώς είναι πεπερασμένα σε αριθμό. Αυτό ισχύει ειδικά για τη χρήση λιθανθράκων και λιγνίτη [1]. Ωστόσο, αναμένεται τις επόμενες δεκαετίες η παραγωγή και η κατανάλωση ενέργειας να εξαρτάται άμεσα από αυτά.

Η τάση κατανάλωσης των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Οι δυο κύριοι παράγοντες είναι η κατανάλωση και η τιμή [2]. Το 2015 παρατηρήθηκε 1 % αύξηση στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας η οποία είναι χαμηλότερη από το 1,9 % που είναι ο μέσος όρος ανάπτυξης της δεκαετίας. Συγκεκριμένα το 23,8 % της παγκόσμιας κατανάλωσης καλύφθηκε από φυσικό αέριο. Η μεγαλύτερη αύξηση στην κατανάλωση φυσικού αερίου σημειώθηκε σε ανερχόμενες οικονομίες όπως Κίνα (+4,7 %) και Ιράν (+6,2 %) [3]. Το επόμενο σημαντικό στοιχείο όπως προαναφέρθηκε είναι η τιμή. Τα αποδεδειγμένα κοιτάσματα ορυκτών καυσίμων θα εξαρτώνται από τις οικονομικές συνθήκες δηλαδή, θα συρρικνώνονται όταν οι τιμές είναι πολύ χαμηλές για την εξόρυξη τους και θα αυξάνονται όταν οι τιμές είναι απαγορευτικές για την ανάκτηση τους. Επιπροσθέτως, οι τιμές των ορυκτών καυσίμων επηρεάζουν άμεσα την κατανάλωση τους. Από την άλλη, η μη σταθερότητα στις τιμές των ορυκτών καυσίμων επηρεάζει κι άλλες παραμέτρους της οικονομίας, όπως τον παγκόσμιο πληθωρισμό, την παγκόσμια αύξηση του ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος, κ.α. [2].

Προκειμένου να υπάρξει ενεργειακή ανεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών βιώσιμων πηγών ενέργειας που θα τα αντικαταστήσουν γίνεται όλο και πιο φανερή. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν μπορούν να αποτελέσουν αυτόν τον κρίκο, καθώς η παραγωγή ενέργειας από αυτές εμπεριέχει την έννοια της τυχαιότητας και όπως έχει αποδειχθεί η αποθήκευση της περίσσειας ενέργειας δεν είναι συχνά οικονομικά συμφέρουσα. Όπως προαναφέρθηκε, το φυσικό αέριο καθιστά ένα πολύ σημαντικό ποσοστό της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. Η προτίμηση του μπορεί να αποδοθεί στην καθαρή καύση, στον υψηλό βαθμό μετατροπής ενέργειας που παρουσιάζει καθώς και στην εύκολη φύλαξη και μεταφορά του. Η αποθήκευσή του είναι ευκολότερη σε σχέση με το υδρογόνο, ενώ η μεταφορά του γίνεται με αγωγούς, η πίεση των οποίων εξαρτάται από την απόσταση κατά την οποία γίνεται η μεταφορά και είναι συνήθως μικρότερη για τοπικά δίκτυα διανομής. Εκτός από τη χρήση φυσικού αερίου για θέρμανση ή ηλεκτροπαραγωγή, η δυνατότητα αποθήκευσής του με συμβατικά μέσα το καθιστούν καλή επιλογή για την χρήση του σε εφαρμογές μέσων μεταφοράς, όπως σε αυτοκίνητα, λεωφορεία κλπ.. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, υπάρχει αρκετή διαφορά στην κατανάλωση και στην παραγωγή του στην Ευρώπη πράγμα που σημαίνει ότι πρέπει να γίνεται εισαγωγή καυσίμου από χώρες εκτός της ΕΕ, όπως η Αλγερία και η Ρωσία [4].



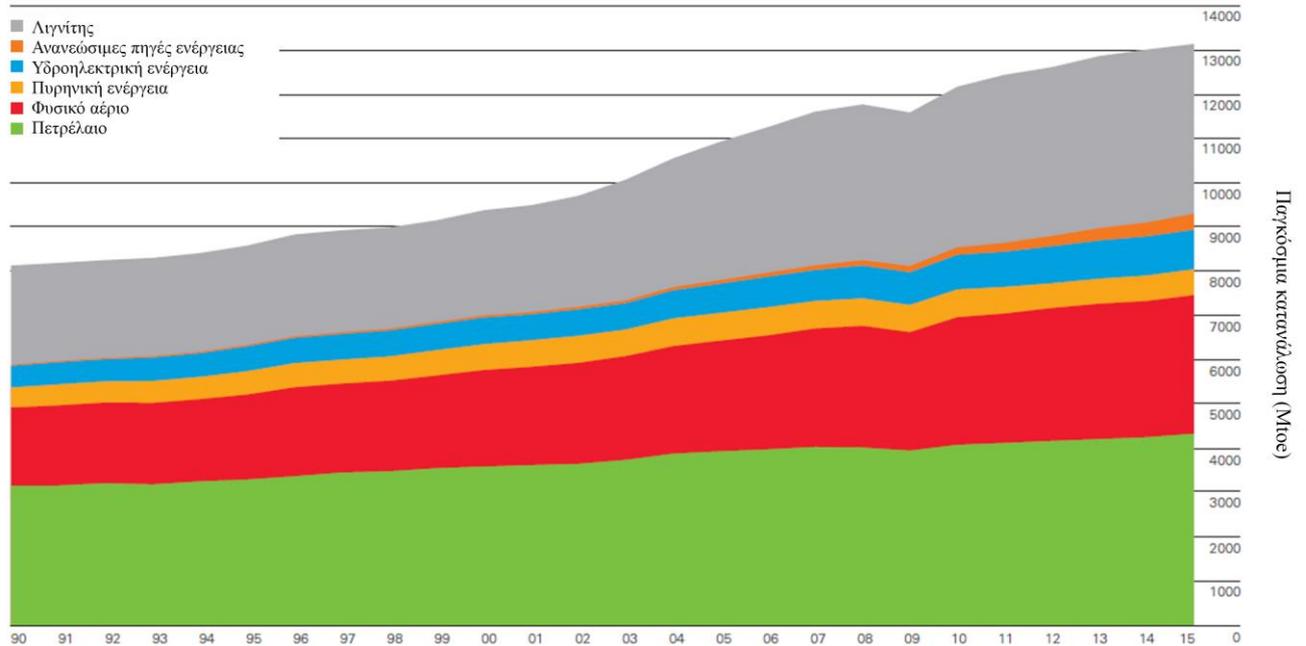
Σχήμα 1-1: Κατανάλωση και παραγωγή φυσικού αερίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση [4].

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται κάποιες χαρακτηριστικές καταναλώσεις ευρωπαϊκών χωρών τα τελευταία χρόνια, καθώς και ένα διάγραμμα από το 1998 έως σήμερα για την τιμή του φυσικού αερίου[3].

Πίνακας 1-1: Φυσικό Αέριο: Κατανάλωση σε ευρωπαϊκές χώρες σε δισεκατομμύρια κυβικά μέτρα [3].

	Δισεκατομμύρια κυβικά μέτρα (billion m ³)					
	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Αυστρία	9,2	10	9,4	8,9	8,6	7,9
Βουλγαρία	2,3	2,6	2,9	2,7	2,6	2,6
Γαλλία	42,7	47,3	41,1	42,5	43,1	36,2
Γερμανία	80,7	84,1	77,3	77,5	81,2	71,1
Δανία	4,4	5	4,2	3,9	3,7	3,2
Ελλάδα	3,3	3,6	4,4	4	3,6	2,7
Ιταλία	71	75,6	70,9	68,2	63,8	56,3
Ισπανία	34,7	34,6	32,1	31,7	29	26,3
Λευκορωσία	16,1	19,7	18,3	18,5	18,5	18,3
Ολλανδία	38,9	43,5	38	36,4	37	32
Πορτογαλία	4,7	5,1	5,2	4,5	4,3	4,1
Ρωσία	389,6	414,1	424,6	416,2	413,5	411,9
Τουρκία	35,7	39	40,9	41,4	41,8	44,7
Συνολική κατανάλωση για Ευρώπη και Ευρασία	1041,5	1116	1089,1	1071,6	1051,2	1006,4

Συμπερασματικά, όπως φαίνεται στον πίνακα, η ετήσια κατανάλωση των ευρωπαϊκών χωρών σε φυσικό αέριο είναι σημαντική. Επιπλέον η Ρωσία, μια χώρα η οποία παράγει μεγάλες ποσότητες φυσικού αερίου, φαίνεται ότι το χρησιμοποιεί εκτός από πώληση και για ιδιοκατανάλωση.



Σχήμα 1-2: Παγκόσμια κατανάλωση καυσίμου από το 1990 έως σήμερα [3].

Στη δεκαετία του '70, λόγω των υψηλών τιμών του φυσικού αερίου καθώς και της κρίσης των πετρελαιοειδών, ξεκίνησε η ανάπτυξη διεργασιών που θα μπορούσαν να προσφέρουν ένα «τεχνητό» φυσικό αέριο από άνθρακα. Το αέριο αυτό ονομάστηκε συνθετικό φυσικό αέριο (Synthetic Natural Gas, SNG) [4]. Όπως και στην περίπτωση του ορυκτού φυσικού αερίου, τα πλεονεκτήματα του SNG είναι η υψηλή απόδοση μετατροπής, οι ήδη υπάρχουσες υποδομές διανομής φυσικού αερίου, όπως τα δίκτυα σε σχεδόν όλες της ευρωπαϊκές πόλεις και οι καθιερωμένες αποδοτικές σύγχρονες τεχνολογίες, όπως αυτοκίνητα CNG (Compressed Natural Gas – Συμπιεσμένου Φυσικού Αερίου), τεχνολογίες θέρμανσης, σταθμοί συμπαραγωγής (CHP, Combined Heat and Power, καθώς και υπερσύγχρονοι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με συνδυασμένο κύκλο. Ο άνθρακας ή η βιομάζα μετατρέπονται με θερμοχημικές διεργασίες σε SNG μέσω διαδοχικών θερμοχημικών και καταλυτικών μετατροπών και συγκεκριμένα αεριοποίησης και μεθανοποίησης, επιτυγχάνοντας ενεργειακό βαθμό απόδοσης της μετατροπής έως και 65 % (χημική ενέργεια εξόδου προς χημική ενέργεια εισόδου από την πρώτη ύλη). Έχει επιπλέον αποδειχθεί ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθάνιο στο αέριο παράγωγης η συνολική χημική απόδοση αυξάνεται κι άλλο καθώς με αυτόν τον τρόπο μειώνονται οι απώλειες θερμότητας κατά το στάδιο της μεθανοποίησης [5],[6]. Το SNG το οποίο παράγεται από βιομάζα συγκεκριμένα έχει το επιπρόσθετο κέρδος ότι είναι πρακτικά μη ρυπογόνο για το περιβάλλον καθώς έχει μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα να αποθηκευτεί το παραγόμενο CO₂ και να χρησιμοποιηθεί σε άλλες εφαρμογές [4].

1.2 Δομή διπλωματικής εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από 4 βασικά κεφάλαια.

Στο 2^ο κεφάλαιο, αρχικά παρουσιάζεται η διαδικασία με την οποία παράγεται το τεχνητό φυσικό αέριο. Συγκεκριμένα, αναλύονται όλα τα στάδια παραγωγής του αερίου σύνθεσης, δηλαδή το στάδιο της αεριοποίησης, η παραγωγή του καθώς και η σύσταση του, το στάδιο του καθαρισμού του, η μεθανοποίηση και αναβάθμιση του σε τεχνητό φυσικό αέριο. Στη συνέχεια δίνεται έμφαση στα στάδια καθαρισμού του αερίου σύνθεσης και συγκεκριμένα στις υπάρχουσες μηχανολογικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό. Επιπλέον, αναλύονται σε βάθος οι τεχνολογίες δέσμευσης και διάσπασης πισσών καθώς και οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη χημική απορρόφηση η οποία αποτελεί και αντικείμενο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Στο 3^ο κεφάλαιο, αναλύεται η κατασκευή της πειραματικής διάταξης καθώς και η μεθοδολογία των πειραματικών δοκιμών. Συγκεκριμένα, αναλύεται η λειτουργία πειραματικών διατάξεων οι οποίες χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία καθώς και ο τρόπος ανάλυσης και δειγματοληψίας. Στη συνέχεια αναλύεται η πειραματική διάταξη που κατασκευάστηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας και περιγράφονται όλα τα μέρη που την αποτελούν. Επιπλέον, αναλύεται το σύστημα ανάλυσης με υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR), καθώς και η πειραματική μεθοδολογία και η μεθοδολογία ανάλυσης που ακολουθήθηκε κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

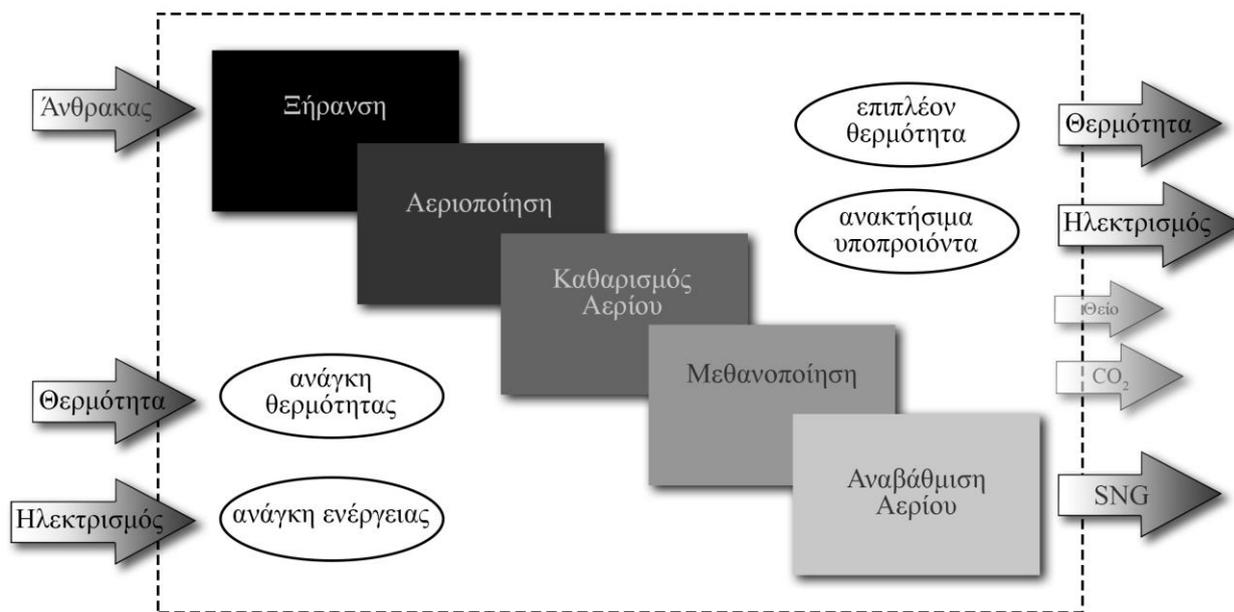
Στο 4^ο κεφάλαιο πραγματοποιείται η επεξεργασία και η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά την πειραματική διερεύνηση της συνδυασμένης απορρόφησης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται όλα τα πειραματικά αποτελέσματα, η σταθερότητα θερμοκρασιών, πιέσεων και παροχών κατά την διάρκεια των πειραμάτων και τέλος οι επίδραση των παραμέτρων που μελετήθηκαν στην διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα, του βενζολίου, καθώς και στο ρυθμό απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα.

Τέλος, στο 5^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα καθώς και προτάσεις για μελλοντική εργασία.

Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό υπόβαθρο

2.1 Παραγωγή Τεχνητού Φυσικού Αερίου

Μια γενική περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής του SNG απεικονίζεται στο Σχήμα 2-1. Η αλυσίδα αυτή μπορεί ουσιαστικά να εφαρμοστεί σε σχεδόν κάθε βιογενές στερεό καύσιμο με πολύ μικρές τροποποιήσεις.



Σχήμα 2-1: Διαδικασία παραγωγής τεχνητού φυσικού αερίου

Το εισερχόμενο καύσιμο προς αεριοποίηση αφού ξηρανθεί, μετατρέπεται από στερεά σε αέρια κατάσταση, μαζί με στερεά υπολείμματα τα οποία αποτελούνται από τέφρα και μη αεριοποιημένο εξανθράκωμα. Η αέρια αυτή φάση, η οποία ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas), θα πρέπει να καθαριστεί από τυχόν προσμίξεις, όπως σωματίδια, πίσσες, ενώσεις του θείου και άλλες, πριν μετατραπεί καταλυτικά σε ένα τελικό μείγμα που περιέχει κυρίως μεθάνιο (CH₄) σε ποσοστό άνω του 92-95 % και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) μετά το στάδιο της μεθανοποίησης. Το τελικό βήμα αναβάθμισης του αερίου είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθεί τεχνητό φυσικό αέριο υψηλής θερμογόνου ικανότητας που θα εισαχθεί στο δίκτυο. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα που απομακρύνεται, ξηραίνεται και συμπίεζεται για χρήση σε άλλες πιθανές διεργασίες [7].

2.2 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι η διεργασία θερμοχημικής μετατροπής στερεών ή υγρών ανθρακούχων καυσίμων, με κάποιο μέσο αεριοποίησης, σε αέριο καύσιμο. Η θερμική αξία των παραγόμενων αερίων είναι συνήθως χαμηλή ως μέτρια. Κατά την διαδικασία της καύσης το παραγόμενο αέριο προϊόν δεν χαρακτηρίζεται από θερμογόνο ικανότητα, όπως συμβαίνει στο αέριο σύνθεσης. Κατά την αεριοποίηση πραγματοποιείται πλήθος ετερογενών και ομογενών αντιδράσεων με σημαντικότερες τις αντιδράσεις μερικής οξειδωσης, τις αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό, της αντιδράσεις υδρογόνωσης, την αντίδραση Boudouard κ.α.. Στη διεργασία απαιτείται επιπλέον ατμός, διοξείδιο του άνθρακα, αέρας, οξυγόνο ή κάποιο μίγμα δυο ή περισσότερων μέσων αεριοποίησης. Το μέσο αεριοποίησης επιλέγεται

σύμφωνα με την επιθυμητή χημική σύνθεση του αερίου σύνθεσης και της αποδοτικότητας [8],[9],[10]. Η σύσταση του αερίου που προκύπτει είναι ένα καύσιμο το οποίο αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρατμούς (H₂O), μεθάνιο (CH₄), ορισμένους υδρογονάνθρακες σε πολύ μικρή ποσότητα καθώς και σωματίδια άνθρακα, πίσσες και τέφρα [11].

Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (μεταξύ 550 και 1400 °C) και σε εύρη πιέσεως από ατμοσφαιρική έως και περίπου 30 bar. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, τα στάδια στα οποία γίνεται η αεριοποίηση διαδέχονται ταχύτατα το ένα το άλλο και δεν υπάρχει σαφές όριο μεταξύ τους. Τα στάδια αυτά είναι τα παρακάτω:

- Θέρμανση και ξήρανση των στέρεων καυσίμων: Κατά το πρώτο στάδιο της ξήρανσης, η υγρασία του καυσίμου απομακρύνεται σε θερμοκρασίες μέχρι 105 οC. Η υγρασία του καυσίμου διαφέρει ανάλογα με την προέλευσή του και τις μεθόδους διαχείρισης και αποθήκευσής του. Για ορισμένα είδη βιομάζας, όπως το χλωρό ξύλο είναι 30-60 %, ενώ για άλλα ξεπερνάει το 80 %, καθιστώντας στην τελευταία περίπτωση αναγκαία την εφαρμογή άλλων μεθόδων αξιοποίησης.
- Πυρόλυση: Η διεργασία της πυρόλυσης συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ 150 και 400 °C και έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός στερεού ανθρακούχου υπολείμματος το οποίο ονομάζεται εξανθράκωμα, αέρια (συμπυκνώσιμα ή μη) καθώς και υγρό καύσιμο (έλαιο).
- Αεριοποίηση: Σε αυτή την φάση στο μίγμα αερίων που έχει προκύψει αντιδρά ο λεγόμενος οξειδωτικός παράγοντας που όπως αναφέρθηκε παραπάνω μπορεί να είναι ατμός, διοξείδιο του άνθρακα, αέρας, οξυγόνο ή κάποιο μίγμα δυο ή περισσότερων παραγόντων αεριοποίησης. Η ενέργεια που απαιτείται για τις αντιδράσεις ανάγωγης και την πυρόλυση παράγεται σε αυτό το στάδιο.

Το εξανθράκωμα μετατρέπεται κυρίως σε CO, CH₄ και H₂. Το εξανθράκωμα βιομάζας είναι συνήθως πιο πορώδες και αντιδραστικό από το κοκ. Οι διάφορες μεταξύ τους είναι αρκετά μεγάλες έτσι ώστε οι αντιδράσεις που γίνονται κατά την διάρκεια της αεριοποίησης να είναι διαφορετικές ανά περίπτωση για λιγνίτη, κάρβουνο και τύρφη.

Η αεριοποίηση περιλαμβάνει αρκετές αντιδράσεις μεταξύ του εξανθρακώματος και των παραγόντων αεριοποίησης οι οποίες παράγουν μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Οι βασικές αντιδράσεις φαίνονται στον παρακάτω πίνακα [12].

Πίνακας 2-1: Κυρίες αντιδράσεις αεριοποίησης στους 25 °C [12].

Είδος αντιδράσεων	Αντιδράσεις	Ενέργεια αντίδρασης (kJ/mol)
Αντιδρασεις αεριοποίησης ή ανθράκωσης	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172
	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131
	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,8
	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-111
Αντιδράσεις οξειδωσης	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394

	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-284
	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	-803
	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-242
Αντίδραση μετατόπισης	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2
Αντιδράσεις μεθανοποίησης	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-247
	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165
Αντιδράσεις αναμόρφωσης	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206
	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-36

2.2.1 Παραγωγή αερίου σύνθεσης

Όπως προαναφέρθηκε τόσο η ποσότητα όσο και η ποιότητα του συνθετικού φυσικού αερίου που παράγεται μέσω της αεριοποίησης εξαρτάται από τις ιδιότητες της πρώτης ύλης αλλά και από τον τύπο του αεριοποιητή.

Για την αεριοποίηση έχουν χρησιμοποιηθεί πολλών ειδών καύσιμα όπως άνθρακας, κοκ, βαριά υπολείμματα πετρελαίου, αστικά απόβλητα και άλλα. Μεταξύ αυτών το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο είναι ο άνθρακας (~49 %) και στη συνέχεια τα υπολείμματα από την διύλιση του πετρελαίου (~40 %). Το υπόλοιπο 11 % αποτελείται από βιομάζα, αστικά απόβλητα και λοιπά. Το κάρβουνο έχει πολύ υψηλή αναλογία άνθρακα/υδρογόνου (~1) και η θερμική του αξία είναι υψηλή. Επίσης η περιεκτικότητα του σε πτητικές ουσίες είναι μέτρια (20 %) εκτός από την περίπτωση του ανθρακίτη. Λόγω αυτού η δραστηριότητα του είναι μέτρια και μπορεί να αεριοποιηθεί σε θερμοκρασίες 900 - 1000 °C, Επιπροσθέτως η γενικά χαμηλή περιεκτικότητα του σε θεικές ενώσεις το κάνει κατάλληλο για αεριοποίηση. Ωστόσο η αεριοποίηση άνθρακα ο οποίος περιέχει υψηλά ποσοστά τέφρας μπορεί να προκαλέσει διάφορα λειτουργικά προβλήματα.

Το κοκ, καθώς και τα υπολείμματα της διύλισης του πετρελαίου έχουν πολύ υψηλά ποσοστά άνθρακα, οπότε η περιεκτικότητα τους σε πτητικές ουσίες είναι μικρότερη. Έτσι, αποτελούν λιγότερο δραστικές πρώτες ύλες και η αεριοποίηση τους πρέπει να γίνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1400 – 1500 °C). Επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο του κοκ απαιτεί να γίνουν επιπλέον διεργασίες για να αφαιρεθούν οι παραγόμενες ενώσεις θείου από το συνθετικό φυσικό αέριο. Τα βαρέα υπολείμματα συμπεριλαμβανομένου και του κοκ είναι προτιμώμενα σαν πρώτες ύλες καθώς δεν έχουν εμπορική αξία. Η αεριοποίηση γίνεται πολύ σπάνια σε ύλες που η τιμή τους κυμαίνεται πάνω από 10 δολάρια/βαρέλι.

Τα είδη των αεριοποιητών χωρίζονται σε δυο τύπους, στους σταθερής και στους ρευστοποιημένης κλίνης. Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης αποτελούν τον πιο διαδεδομένο τύπο και λειτουργούν σε θερμοκρασίες περίπου 1000 °C. Ανάλογα με την ροή του αέρα, χωρίζονται σε αεριοποιητές ανοδικής, καθοδικής ή σταυροροής. Επιπλέον, η αεριοποίηση ρευστοποιημένης κλίνης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την αναβάθμιση των καυσίμων για πολλά χρόνια καθώς ένα πλεονέκτημα της συγκριτικά με τους αεριοποιητές σταθερής κλίνης είναι η ευκολία επίτευξης ομοιόμορφης θερμοκρασίας στη ζώνη αεριοποίησης. Η ομοιομορφία αυτή επιτυγχάνεται μέσω μιας

κλίνης από λεπτόκοκκο υλικό εντός του οποίου εισάγεται το οξειδωτικό μέσο, ρευστοποιώντας το υλικό της κλίνης εξασφαλίζοντας έτσι την καλή ανάμειξη του με το θερμό αέριο και με το στερεό καύσιμο. Ανάλογα με την ταχύτητα του μέσου ρευστοποίησης, οι ρευστοποιημένες κλίνες χωρίζονται σε αναβράζουσες ρευστοποιημένες κλίνες (Bubbling fluidized bed – BFB) και σε ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας (Circulating fluidized bed – CFB).

Η ποιότητα του αερίου σύνθεσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως τον τύπο του καυσίμου, τον τύπο του αεριοποιητή αλλά και τις συνθήκες στις οποίες λειτουργεί. Η επίδραση του τύπου αεριοποιητή έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές σε διαφορετικούς τύπους αεριοποιητών. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 2-2 [11], [13].

Πίνακας 2-2: Επίδραση του τύπου αεριοποιητή στη σύσταση του αερίου σύνθεσης [11], [13].

	Καθοδικής ροής	Ανοδικής ροής	BFB	CFB
Πίσσα (mg/Nm ³)	10 - 6000	10000 - 150000	-	2000 - 30000
Σωματίδια	100 - 8000	100 - 3000	-	8000 - 100000
LHV (MJ/Nm ³)	4,0 – 5,6	3,7 – 5,1	3,7 – 8,4	3,6 – 5,9
H ₂ (vol%)	15 - 21	10 - 14	5 – 16,3	15 - 22
CO (vol%)	10 - 22	15 - 20	9,9 – 22,4	13 - 15
CO ₂ (vol%)	11 - 13	8 -10	9 – 19,4	13 - 15
CH ₄ (vol%)	1 - 5	2 - 3	2,2 – 6,2	2 - 4
C _n H _m (vol%)	0,5 - 2	-	0,2 – 3,3	0,1 – 1,2
N ₂ (vol%)	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο	41,6 – 61,6	Υπόλοιπο

Τα κύρια συστατικά του αερίου σύνθεσης στην έξοδο του αεριοποιητή είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρογόνο (H₂) και νερό (H₂O). Εκτός από αυτά υπάρχουν κι άλλα, όπως άζωτο (N₂), αργό (Ar) και μεθάνιο (CH₄). Σε αυτό το σημείο θα εξεταστούν και αλλά συστατικά τα οποία μπορεί να υπάρχουν στη ροή του αερίου σύνθεσης σε διαφορετικούς βαθμούς όπως τα ακόλουθα:

- Ενώσεις του θείου (H₂S, COS)
- Ενώσεις του χλωρίου NCl, NH₄Cl, MeCl
- Σωματίδια (C, στάχτη)
- Άλλα συστατικά/ενώσεις (Pb, Hg, As, HF, Ni(CO)₄, Fe(CO)₅)

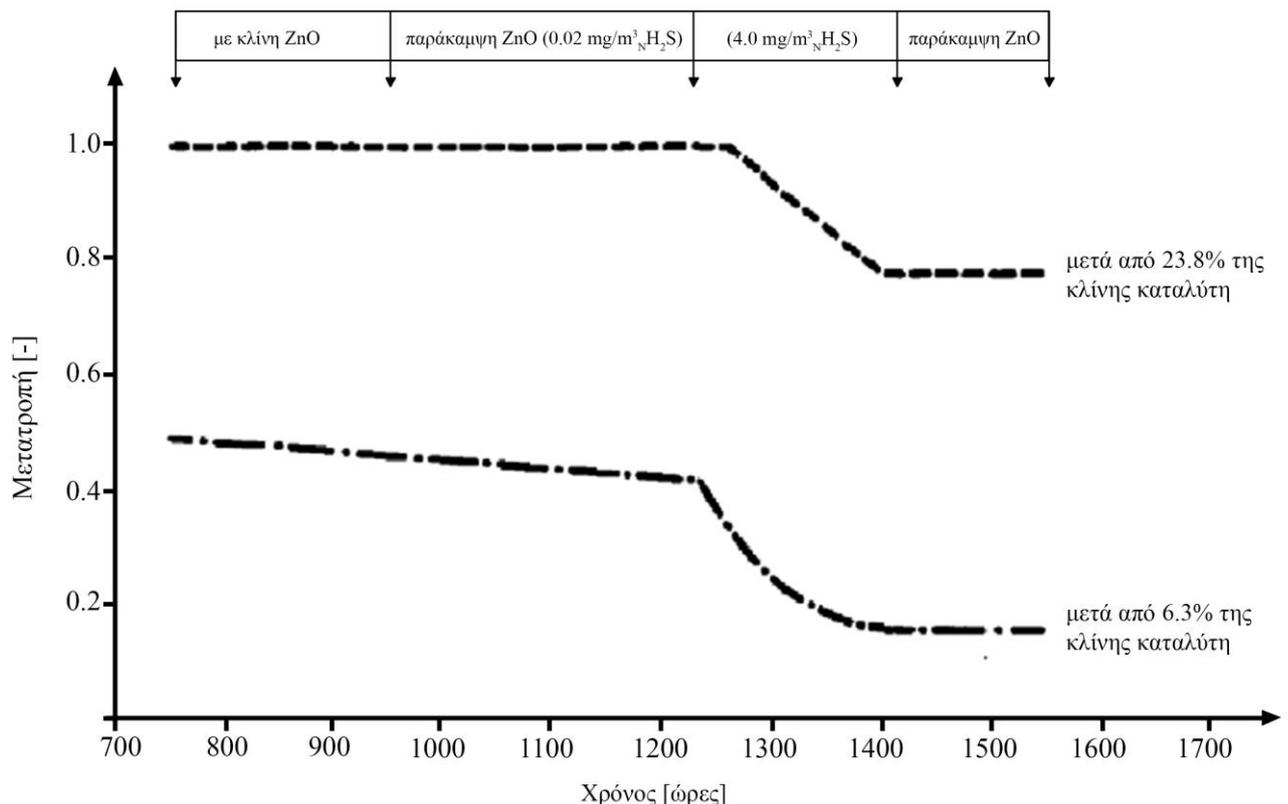
2.2.2 Σωματίδια

Κατά την λειτουργία των αεριοποιητών δημιουργούνται σωματίδια τα οποία συνήθως έχουν την μορφή του καθαρού άνθρακα στην στερεή μορφή του (εξανθράκωμα). Επιπλέον ως σωματίδια μπορεί να θεωρηθεί στάχτη που διαφεύγει λόγω της καύσης, καθώς και αδρανές υλικό. Συγκεκριμένα σε περίπτωση που για την αεριοποίηση χρησιμοποιείται ρευστοποιημένη κλίνη η διαφυγή των σωματιδίων μπορεί να είναι μεγάλη και να χρειάζεται επανακυκλοφορία των σωματιδίων αυτών εντός της κλίνης.

2.2.3 Ενώσεις του θείου

Το μεγαλύτερο μέρος (>90 %) των συστατικών του θείου στην τροφοδοσία μετατρέπονται σε υδρόθειο (H₂S) και το υπόλοιπο σε καρβονυλοσουλφίδιο (COS). Ενώσεις όπως SO_x και CS₂ είναι πρακτικά απύσες από την ροή. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας αφαίρεσης των όξινων αερίων με υγρά διαλύματα όπως αμμωνίας, αμινών ή ανθρακικών αλάτων, μπορεί να επιτευχθεί έως και 99.8%

αφαίρεση του συνολικού θείου από την ροή. Συγκεκριμένα για το καρβονυλοσουλφίδιο το οποίο δεν είναι εύκολο να αφαιρεθεί, συμπεριλαμβάνεται μια μονάδα υδρόλυσης η οποία το μετατρέπει σε υδρόθειο πριν το στάδιο της απομάκρυνσης των όξινων αερίων [14], [15]. Η επίδραση των θειούχων ενώσεων κατά την μεθανοποίηση του αερίου σύνθεσης μελετήθηκε σε πειραματικές και πιλοτικές διατάξεις. Σε αυτές τις μελέτες αυτές βρέθηκε ότι υψηλές συγκεντρώσεις θειούχων ενώσεων οδηγούν σε δηλητηρίαση και τελικά απενεργοποίηση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την καταλυτική μετατροπή, όπως για παράδειγμα τους καταλυτές Ni/Al₂O₃. Η επίδραση του υδρόθειου απεικονίζεται σε γραφική παράσταση στο Σχήμα 2-2 όπου η μετατροπή σε 6,3 % και 23,8 % της συνολικής κλίνης καταλύτη απεικονίζεται σε γραφική παράσταση έναντι του χρόνου λειτουργίας. Από τις 750 έως τις 950 ώρες η εγκατάσταση πραγματοποιήθηκε με μια μονάδα καθαρισμού με φυσική απορρόφηση που λειτουργεί με την διεργασία Rectisol και με μια κλίνη ZnO, η οποία μειώνει τη συνολική ποσότητα θείου στα 0,04 mg/m³ και στα 0,02 mg/m³ για το H₂S. Μετά από 6,3 % της κλίνης καταλύτη, η μετατροπή μειώνεται από 0,5 σε 0,46, ενώ καμία μεταβολή δεν προσδιορίστηκε μετά το 23,8 % της κλίνης. Από τις 950 έως 1230 ώρες η κλίνη ZnO παρακάμπτεται και η μετατροπή μειώθηκε γραμμικά σε 0,42 μετά το 6,3 % της κλίνης. Στην τρίτη περίοδο, δηλαδή από 1230 έως 1380 ώρες 4,0 mg/m³ H₂S προστέθηκαν στο αέριο σύνθεσης. Σε αυτή την περίπτωση, η μετατροπή μειώθηκε δραματικά από 1,0 σε 0,78 μετά από 6,3 % της κλίνης καταλύτη. Κατά τον Eisenlohr [16] 150 h με 4,0 mg/m³ H₂S αντιστοιχεί σε λειτουργία ενός έτους με 0,08 mg/m³ συνολικού θείου στο αέριο τροφοδοσίας προς μεθανοποίηση [5].



Σχήμα 2-2: Επίδραση του H₂S στην αντίδραση μεθανοποίησης στον μετανοποιητή Lurgi [16].

2.2.4 Ενώσεις του αζώτου

Το άζωτο εισέρχεται στον αεριοποιητή τόσο ως μοριακό άζωτο (υπάρχει στην παροχή του οξειδωτικού μέσου) όσο και σε αζωτούχες ενώσεις που υπάρχουν στη παροχή καυσίμου. Έχει βρεθεί ότι κατά την διάρκεια της αεριοποίησης είναι σύνηθες να παράγονται ενώσεις όπως υδροκυάνιο (HCN) και αμμωνία (NH₃), καθώς και NO_x σε αμελητέες ποσότητες γιατί το οξυγόνο (O₂) δεν βρίσκεται σε περίσσεια. Φαίνεται ότι η πλειονότητα του υδροκυανίου και της αμμωνίας προέρχεται από δεσμευμένο άζωτο του καυσίμου και όχι από το μοριακό άζωτο το οποίο χαρακτηρίζεται από πολύ ισχυρούς δεσμούς. Επιπλέον οι αναλογίες αυτών εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του τύπου του καυσίμου. Πιθανά προβλήματα που μπορεί να προκύψουν από την ύπαρξη υδροκυανίου στη ροή του αερίου σύνθεσης είναι ότι μπορεί να αντιδράσει με διάφορες αμίνες που χρησιμοποιούνται για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και να τις υποβαθμίσουν καθώς και ότι ενεργεί ως δηλητήριο για κάποιες καταλυτικές διαδικασίες. Τόσο το υδροκυάνιο όσο και η αμμωνία έχουν πολύ υψηλή διαλυτότητα σε νερό οπότε μπορούν να αφαιρεθούν κατά τον καθαρισμό σε στήλες απορρόφησης, πλυντρίδες τύπου Venturi κλπ. [14],[15].

2.2.5 Ενώσεις του χλωρίου

Το μεγαλύτερο μέρος του χλωρίου που υπάρχει στο καύσιμο μετατρέπεται σε αέριο υδροχλώριο (HCl). Μέταλλα στον άνθρακα υπάρχει περίπτωση να δημιουργήσουν χλωριούχες ενώσεις, όπως παραδείγματος χάριν χλωριούχο νάτριο (NaCl) με σημεία τήξης της τάξεως των 350-800 °C. Ενώσεις του χλωρίου στο καύσιμο θα αντιδράσουν επιπλέον με την αμμωνία για τον σχηματισμό χλωριούχου αμμωνίου (NH₄Cl), το οποίο στερεοποιείται στους 280°C. Οι χλωριούχες ενώσεις μπορεί να φθείρουν τα ψυχρά μέρη από τα οποία περνάει το αέριο σύνθεσης εάν δεν ληφθούν υπόψη κατά τον σχεδιασμό. Το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων του αυτών μπορούν να αφαιρεθούν κατά τον καθαρισμό με φίλτρα ψεκασμού [14],[15].

2.2.6 Αλλά συστατικά/ενώσεις

Εκτός από τα κυρία συστατικά τα οποία καλυφθήκαν μέχρι τώρα, έχουν βρεθεί στοιχεία σχεδόν από όλο τον περιοδικό πίνακα στην παροχή του καυσίμου. Παραδείγματα τέτοιων ιχνοστοιχείων σε επίπεδα ppmw είναι ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg) και το αρσενικό (As). Ο σχηματισμός καρβονυλίων μετάλλων, όπως καρβονύλιο του νικελίου (Ni(CO)₄) και καρβονύλιο του σιδήρου (Fe(CO)₅) είναι πιθανός. Επιπλέον έχουν μετρηθεί και ίχνη υδροφθορίου (HF) που σχηματίστηκε στον αεριοποιητή [14],[15].

2.3 Καθαρισμός αερίου σύνθεσης

Οι μονάδες παραγωγής τεχνητού φυσικού αερίου περιλαμβάνουν εγκαταστάσεις για τον καθαρισμό του παραγόμενου αερίου κατά την αεριοποίηση από τις διάφορες ανεπιθύμητες προσμίξεις. Από τα κυρία συστατικά που αποτελούν το αέριο σύνθεσης αυτά που πρέπει να καθαριστούν είναι:

- Ενώσεις θείου
- Ενώσεις αζώτου
- Ενώσεις χλωρίου
- Σωματίδια

- Διοξείδιο του άνθρακα
- Πίτσες

Ο καθαρισμός των ενώσεων του θείου, του αζώτου και του χλωρίου γίνεται με τις διαδικασίες που μερικώς αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η απομάκρυνση των ενώσεων του θείου από το αέριο σύνθεσης αποτελεί βασικό ζητούμενο, αφού όπως αναφέρθηκε, εξασφαλίζει την ομαλή και αποδοτική λειτουργία της μονάδας μεθανοποίησης, ενώ εξασφαλίζει μείωση του κόστους αντικατάστασης του υλικού του καταλύτη. Ο καθαρισμός του αερίου σύνθεσης από H_2S , COS και άλλων θειούχων ενώσεων με όξινα χαρακτηριστικά μπορεί να επιτευχθεί με διεργασίες χημικής απορρόφησης σε υδατικά διαλύματα αμινών, όπως MDEA ή υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου. Επιπλέον, μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση στερεού απορροφητή ZnO για τη δέσμευση του υδροθείου, ο οποίος ωστόσο δεν είναι αποδοτικός για τη δέσμευση των άλλων θειούχων οργανικών ενώσεων. Έτσι, απαιτείται η μετατροπή των οργανικών θειούχων ενώσεων πρώτα σε H_2S (π.χ. με τη λειτουργία αντιδραστήρων HDS) πριν το στάδιο της απομάκρυνσης όξινων αερίων. Θειούχες οργανικές ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους και υψηλής θερμοκρασίας βρασμού μπορούν να απομακρυνθούν από το αέριο σύνθεσης μέσω συμπύκνωσης. Επιπλέον, θειούχες οργανικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν επιλεκτικά από στερεά απορροφητικά υλικά, όπως το οξείδιο του χαλκού, CuO . Η αφαίρεση ενώσεων θείου δεν αποτελεί αντικείμενο της διπλωματικής.

Στη συνέχεια θα αναλυθούν οι μηχανολογικές εγκαταστάσεις στις οποίες γίνεται καθαρισμός των σωματιδίων (που σε αρκετές περιπτώσεις συμπίπτει με τον καθαρισμό των πισσών), καθώς και οι τρόποι που γίνεται η απομάκρυνση των πισσών και του διοξειδίου του άνθρακα, τα οποία αποτέλεσαν και αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η αφαίρεση των πισσών, δηλαδή των υδρογονανθράκων αρωματικής ή πολύ-αρωματικής φύσης, με μοριακό βάρος μεγαλύτερο ή ίσο του βενζολίου, απαιτείται για δύο βασικούς λόγους. Καταρχάς, μεγάλες συγκεντρώσεις πισσών με υψηλή θερμοκρασία βρασμού μπορούν να συμπυκνωθούν και να προκαλέσουν προβλήματα φραγής σωληνώσεων και φίλτρων, δημιουργώντας την ανάγκη προγραμματισμού συχνών εργασιών συντήρησης. Επιπλέον, μπορούν να προκαλέσουν απενεργοποίηση των καταλυτών όταν βρίσκονται σε υψηλή συγκέντρωση και ανάλογα με την αναλογία τους στο συνολικό μίγμα των υδρογονανθράκων. Το γεγονός αυτό συχνά αποφεύγεται για υδρογονάνθρακες μικρότερου μοριακού βάρους, οι οποίες συχνά μπορούν να αναμορφωθούν και να αξιοποιηθούν για την αύξηση του περιεχομένου του συνθετικού φυσικού αερίου σε μεθάνιο.

Η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιείται για δύο λόγους, αφενός γιατί το τελικό προϊόν SNG πρέπει να πληροί συγκεκριμένες προδιαγραφές και να έχει μόνο μικρή ποσότητα CO_2 (τυπικά μέχρι 1 %), και αφετέρου, η αφαίρεση του CO_2 πριν τη διεργασία της μεθανοποίησης οδηγεί σε μειωμένη κατανάλωση υδρογόνου σύμφωνα με την αντίδραση Sabatier, το οποίο μπορεί να ανακυκλοφορήσει στο πρώτο ή σε ενδιάμεσο στάδιο της διεργασίας για αποδοτικότερη μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε SNG. Ακόμη, η αφαίρεση του CO_2 πριν τη μεθανοποίηση συνεπάγεται μείωση της συνολικής παροχής του αερίου ρεύματος και κατά συνέπεια οφέλη λόγω της μείωσης του μεγέθους εξοπλισμού, όπως μονάδων καθαρισμού, αντιδραστήρων, σωληνώσεων κ.α. κατόντι της μονάδας φυσικής ή χημικής απορρόφησης.

2.4 Μεθανοποίηση

Το καθαρισμένο αέριο σύνθεσης μπορεί να μετατραπεί με την βοήθεια καταλύτη με το ακόλουθο βήμα. Η κύρια αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της μεθανοποίησης είναι η μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και του υδρογόνου (H_2) σε μεθάνιο (CH_4) και νερό (H_2O). Όπως

τεκμηριώνεται στη βιβλιογραφία [17], και φαίνεται από την παρακάτω εξίσωση η ιδανική αναλογία υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα είναι 3/1.



Ωστόσο, η αναλογία αυτή είναι συχνά μικρότερη από την επιθυμητή, οπότε για την παραγωγή του επιπλέον υδρογόνου γίνεται χρήση της αντίδρασης μετατροπής υδατερίου όπως φαίνεται στην συνέχεια.



Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ακόμα ένας τρόπος να παραχθεί μεθάνιο από το παράγωγο αέριο [7].



Όπως φαίνεται στην παραπάνω εξίσωση, χρειάζεται τετραπλάσια ποσότητα υδρογόνου από ότι διοξείδιο του άνθρακα, πράγμα που κάνει αυτή την μέθοδο να εμφανίζεται ασύμφορη όσον αφορά την ενεργειακή και οικονομική ωφέλεια. Εντούτοις στο βαθμό στον οποίο είναι γνωστό, ο ρυθμός του σχηματισμού του μεθανίου με καταλυτική υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να υλοποιηθεί πολύ πέρα από όλες τις άλλες γνωστές μεθόδους για την χημική μετατροπή του. Καθώς η μεθανοποίηση αυτή λαμβάνει χώρα στους 250 – 450 °C, η μεγάλη ποσότητα θερμότητας που παράγεται από την εξώθερμη αντίδραση και επιπλέον, αν η μερική καύση του παραγομένου μεθανίου χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μπορούν να επιτευχθούν πολύ μεγάλες θερμοκρασίες που μπορεί να πλησιάζουν μέχρι και τους 1000 °C. Έτσι, θεωρείται ότι αυτή η μορφή μεθανοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια είδους χημική αντλία θερμότητας μέσω της οποίας χαμηλή θερμοκρασία, δηλαδή χαμηλής αξίας ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε υψηλή θερμοκρασία, δηλαδή υψηλής αξίας ενέργεια μέσω χημικών αντιδράσεων [18].

Με αυτόν τον τρόπο, ο εξώθερμος χαρακτήρας της αντίδρασης της μεθανοποίησης θεωρείται μια ενδιαφέρουσα πηγή ανάκτησης θερμότητας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής τεχνητού φυσικού αερίου [7].

2.5 Αναβάθμιση αερίου σύνθεσης

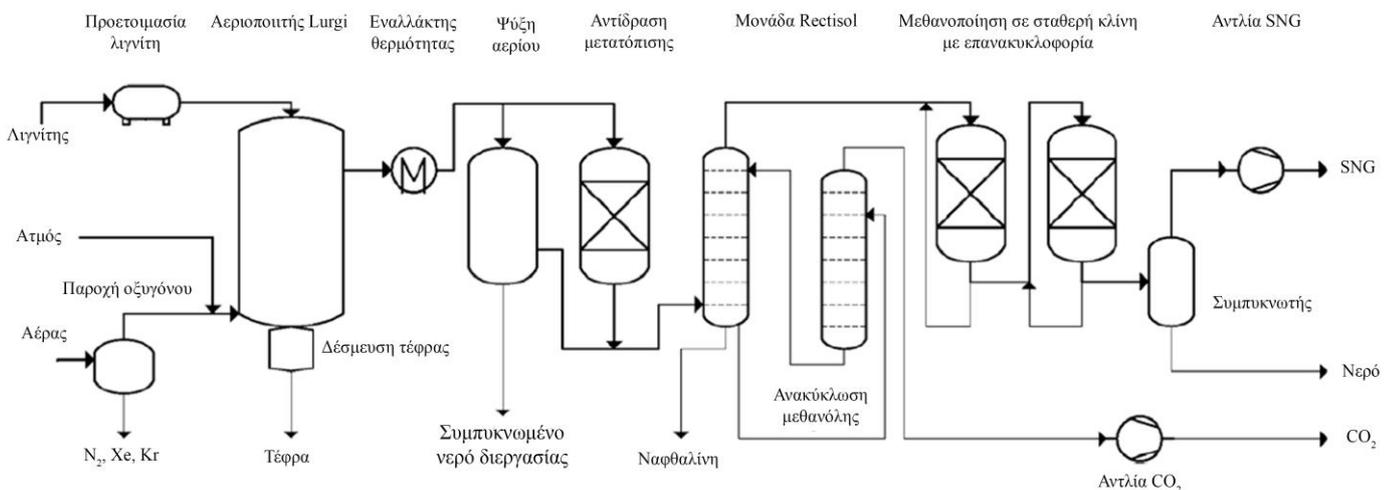
Το SNG το οποίο θα ενσωματωθεί με το δίκτυο πρέπει να πληροί αυστηρές προδιαγραφές όσον αφορά την σύνθεση του, το δείκτη Wobbe, την θερμιδική του αξία και τη σχετική του πυκνότητα. Με βάση την συμπεριφορά των διαφόρων του συστατικών, την καύση και την συμπεριφορά κατά την μεταφορά, καθώς και θέματα υγείας η εταιρία Gasunie που δραστηριοποιείται στη Γερμανία και την Ολλανδία, έχει καθορίσει κριτήρια με τα οποία το συνθετικό φυσικό αέριο μπορεί να μεταφερθεί, να αποθηκευτεί και να πωληθεί χωρίς να χρειάζεται να επιβάλλονται πρόσθετες δαπάνες για την βελτίωση της ποιότητας και ως εκ τούτου να μην προκαλέσει βλάβες είτε στο σύστημα μεταφοράς, είτε στις συσκευές των καταναλωτών. Προκειμένου να μεταφερθεί μέσω του υπάρχοντος δικτύου, το SNG θα πρέπει να έχει δείκτη Wobbe που να συνάδει με τον αντίστοιχο δείκτη του φυσικού αερίου. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι εν λόγω προδιαγραφές όπως ορίστηκαν από την εταιρία Gasunie [19].

Πίνακας 2-3: Προδιάγραφες τεχνητού φυσικού αερίου όπως έχουν οριστεί από την εταιρία Gasunie [19].

Συνιστώσα		
Θερμογόνος ικανότητα	31,6 – 38,7	MJ/m ³
Δείκτης Wobbe	43,4 – 44,4	MJ/m ³
Υγροί υδρογονάνθρακες	5	mg/ m ³
Στερεοί υδρογονάνθρακες	Πρακτικά μηδενικοί	
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0,025	mol .%
Σημείο δρόσου νερού	-8	°C στα 70 bar
Περιεκτικότητα σε θείο	<20	mg/ m ³
H ₂ S + COS	<5	mg/ m ³
Περιεκτικότητα σε θείο που προκαλείται από αλκυλοθειόλες	<6	mg/ m ³
CO ₂	<3	mol .%
O ₂	<0,0005	mol .%
Hg	<0,015	mg/ m ³
H ₂		
CO ₂		
Cl		
F		

Το αέριο δεν πρέπει να περιέχει άλλα στοιχεία ή ακαθαρσίες όπως μεθανόλη, άλλα αέρια ή παράγοντες οσμής προκειμένου να εισέλθει στο δίκτυο του φυσικού αερίου.

Μια αναλυτικότερη παρουσίαση των διαφορετικών αντιδραστήρων και διατάξεων επεξεργασίας κατά τη μετατροπή άνθρακα σε SNG φαίνεται στο Σχήμα 2-3.



Σχήμα 2-3: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας παραγωγής syngas στα Great Plains των Η.Π.Α [20].

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα ροής το καύσιμο, στην προκειμένη περίπτωση ο λιγνίτης, εισέρχεται στη μονάδα στην πρώιμη μορφή του και αφού προετοιμαστεί, δηλαδή ξηραθεί και κονιορτοποιηθεί εισέρχεται στον αεριοποιητή. Στο αεριοποιητή εισέρχεται οξυγόνο και ατμός ως μέσο αεριοποίησης. Στη συνέχεια παράγεται το αέριο σύνθεσης το οποίο σε έναν εναλλάκτη θερμότητας ψύχεται και συμπυκνώνεται νερό αντίδρασης που χρησιμοποιείται για την αύξηση του ατμού επεξεργασίας. Το οξυγόνο παρέχεται από μια μονάδα διαχωρισμού αέρα που αποτελείται από μοριακά κόσκινα και μια μονάδα κρυογονικού διαχωρισμού. Μετά τον καθαρισμό στην μονάδα Rectisol εντοπίστηκαν μόνο ίχνη υδρογονανθράκων και ενώσεων θείου. Μετά την μονάδα μεθανοποίησης σε

σταθερή κλίση με επανακυκλοφορία, το αέριο προϊόν συμπιέζεται και ξηραίνεται, το CO₂ αφαιρείται και το SNG που προκύπτει διανέμεται μέσω του δικτύου φυσικού αερίου. Από το 1999, το CO₂ που παράγεται στην μονάδα αναβάθμισης αυτού του εργοστασίου χρησιμοποιείται για την ενίσχυση ανάκτησης πετρελαίου σε κοντινή μονάδα εξόρυξης πετρελαίου. Εκτός από το SNG και το CO₂ που παράγεται σε αυτή την μονάδα παράγονται και τα ακόλουθα υποπροϊόντα: Ναφθαλίνη, φαινόλη και αποφαινοποιημένο κερολικό οξύ παράγονται από την μονάδα διαχωρισμού υγρού αερίου. Θεικό αμμώνιο παράγεται στη μονάδα αποθέωσης καυσαερίων. Επιπλέον, ένα εργοστάσιο παραγωγής αμμωνίας προστέθηκε για την παραγωγή λιπάσματος το οποίο χρησιμοποιεί μια απομάστευση του παράγωγου αερίου μετά την μονάδα Rectisol. Το εμπορικό εργοστάσιο στο Great Plains της Dakota έχει παράξει SNG από την έναρξη της λειτουργίας του το 1984 με διαθεσιμότητα 98,7 % σε διάστημα 20 ετών. Σχεδιάστηκε με σκοπό να παράγει 3,54 εκατομμύρια κυβικά συνθετικού φυσικού αερίου ανά ημέρα. Μετά το 1992, αφού πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις παράγει 4,81 εκατομμύρια κυβικά συνθετικού φυσικού αερίου ανά ημέρα [20].

2.6 Μηχανολογικές εγκαταστάσεις καθαρισμού αερίου σύνθεσης

2.6.1 Κυκλωνικοί διαχωριστές

Οι κυκλωνικοί διαχωριστές χρησιμοποιούνται συνήθως ως το αρχικό βήμα καθαρισμού του κυρίου μέρους των σωματιδίων σχεδόν σε όλα τα συστήματα αεριοποίησης καθώς είναι αποτελεσματικοί και έχουν σχετικά χαμηλό κόστος για την κατασκευή και την λειτουργία τους. Ο κυκλώνας είναι απλή αλλά πολύ βασική μηχανολογική κατασκευή, χωρίς κινούμενα μέρη, όπου τα απαέρια αναγκάζονται, λόγω κατάλληλης διαμόρφωσης της εισόδου, να κινηθούν σε ελικοειδή τροχιά. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην επίδραση φυγόκεντρων και αδρανειακών δυνάμεων. Οι κυκλωνικοί διαχωριστές είναι ιδιαίτερα καλοί στην απομάκρυνση μεγάλων σωματιδίων και μπορούν να λειτουργήσουν σε διάφορες θερμοκρασίες αποδοτικά ανάλογα και με το υλικό κατασκευής τους. Συνήθως κατασκευάζονται ως πολλές μονάδες σε σειρά και μπορούν να αφαιρέσουν περισσότερο από το 90 % των μεγάλων σωματιδίων. Ωστόσο όπως έχει φανεί από αναλύσεις, μπορούν να αφαιρέσουν και συμπυκνωμένες πίσσες και αλκάλια από το ρεύμα αερίου, αν και οι αντίστοιχες αέριες μορφές τους παραμένουν στην ροή. Η πρακτική αυτή συχνά οδηγεί σε προβλήματα δημιουργίας επικαθίσεων στους κυκλώνες λόγω της συσσωμάτωσης στερεών σωματιδίων και ενός κολλώδους μίγματος πίσσων και για αυτό το λόγο η συλλογή τους με κυκλώνες συχνά αποφεύγεται. Στην πράξη, ο διαχωρισμός των σημαντικών ποσοτήτων πίσσας από το αέριο μπορεί να γίνει διαδοχικά αφαιρώντας πρώτα τα σωματίδια σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπου οι πίσσες παραμένουν σε αέρια μορφή. Στη συνέχεια το αέριο ρεύμα ψύχεται και οι συμπυκνωμένες πίσσες αφαιρούνται [21].

2.6.2 Σακκόφιλτρα ή υφασματοφίλτρα

Τα σακκόφιλτρα αποτελούνται από τεμάχια υλικού τα οποία έχουν πορώδη επιφάνεια η οποία εμποδίζει τα μικρά σωματίδια να περάσουν [22]. Στην πορώδη επιφάνεια με την πάροδο του χρόνου κατά την λειτουργία του δημιουργείται μια στερεή κρούστα (cake), η οποία χαρακτηρίζεται από πορώδη υφή. Αυτά τα φίλτρα, έχουν αποδειχτεί ότι είναι εξαιρετικά στην απομάκρυνση των σωματιδίων κοκκομετρίας κάτω του ενός μικρού (μm) [22]. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι το κύριο στοιχείο το οποίο κάνει την κατακράτηση των σωματιδίων είναι η δημιουργία της κρούστας. Αυτή αποτελείται από κατακρατημένα σωματίδια, τα οποία αναγκάζουν το ρεύμα των απαερίων να κάνει κυκλικές διαδρομές οι οποίες συμβάλουν στην κατακράτηση των μικρών σωματιδίων, ενώ τα χονδρότερα

σωματίδια διατηρούν μια ανοιχτή δομή την οποία διαπερνά εύκολα η ροή των αερίων [23]. Επιπλέον, τα φίλτρα αυτά λειτουργούν σε θερμοκρασίες μέχρι και 350 °C.

Αυτά τα φίλτρα έχει αποδειχθεί ότι είναι πάρα πολύ αποτελεσματικά, καθώς μπορούν να κάνουν κατακράτηση σωματιδίων άνω του 99 % [21],[22]. Ωστόσο, αν και έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορα συστήματα δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε συστήματα αεριοποίησης. Στα συστήματα αυτά, τα φίλτρα απαιτούν το θερμό αέριο προϊόν να ψυχθεί πριν περάσει από το φίλτρο. Για το λόγο αυτό, είναι πιο κατάλληλα για εφαρμογές όπου η ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών του παράγωγου αερίου δεν είναι απαραίτητη. Επιπλέον, η παρουσία των πηλίων στο αέριο μπορεί να προκαλέσει επιπλέον προβλήματα, δεδομένου ότι η συμπίκνωση της πίσσας στην κρούστα μπορεί να δημιουργήσει φραγή στις διόδους του αερίου. Έτσι για να γίνει χρήση τους πρέπει να διασφαλιστεί ότι οι πίσσες είτε απομακρύνονται πριν από το φίλτρο, είτε ότι η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή ώστε να αποφεύγεται η συμπίκνωση τους [21].

2.6.3 Φίλτρα ψεκασμού

Η τεχνολογία ψεκασμού χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές τόσο για την απομάκρυνση σωματιδίων όσο και για άλλες εφαρμογές όπως η δέσμευση θειούχων ενώσεων και διοξειδίου του άνθρακα μέσω της χρήσης χημικών απορροφητών [22]. Αυτού του είδους τα φίλτρα χρησιμοποιούν υγρά σταγονίδια (σπρέι) και συνήθως νερό. Τα σωματίδια συλλέγονται από την πρόσκρουση τους με σταγονίδια υγρού και αυτά στη συνέχεια αφαιρούνται από την ροή του αερίου σε έναν θάλαμο αντιθάμβωσης [21].

Αν και ως διατάξεις απομάκρυνσης φίλτρων έχουν μικρότερες αποδόσεις από τα φίλτρα φραγμού και τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, παρέχουν τη δυνατότητα υψηλής αποδοτικότητας απομάκρυνσης για σωματίδια πολύ μικρών διαμέτρων της τάξης των μικρομέτρων και ακόμα μικρότερων [22]. Όταν συνδυάζονται με βελτιστοποίηση της ανάμιξης του αερίου με τη ροή του υγρού, αυξημένη μεταφορά μάζας και τη χρήση διαλύματος μεγάλης απορροφητικής ικανότητας και ταχείας χημικής κινητικής αντίδρασης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δέσμευση αερίων ενώσεων, όπως για παράδειγμα θειούχων ενώσεων.

Οι πιο κοινές διατάξεις ψεκασμού είναι οι πλυντρίδες Venturi (Venturi scrubbers) οι οποίες δημιουργούν πτώση πίεσης που με την σειρά της επιτρέπει τον εύκολο ψεκασμό του υγρού διαλύματος στο αέριο ρεύμα. Οι ταχύτητες του αερίου είναι συνήθως 60 - 125 m/sec στην περιοχή του λαιμού. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των σωματιδίων είναι ανάλογη με την πτώση πίεσης κατά μήκος του σωλήνα Venturi. Με πτώσεις πιέσεων 2,5 - 25 kPa, αυτές οι πλυντρίδες μπορούν να αφαιρέσουν μέχρι και 99,9 % των σωματιδίων πάνω από 2 μm, και 95-99 % πάνω από 1 μm όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία [21],[22].

Τα υγρά σωματίδια απομακρύνονται από τις πλυντρίδες Venturi όπως προαναφέρθηκε με την χρήση ενός θαλάμου αντιθάμβωσης. Αυτός ο θάλαμος μπορεί να είναι ένας κυκλωνικός διαχωριστής, μια κλίνη ή κάποια άλλη μορφή συλλέκτη. Η διαδικασία αυτή προϋποθέτει το νερό να είναι σε υγρή μορφή, που σημαίνει ότι το παράγωγο αέριο πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C. Η απώλεια αυτής της θερμότητας μπορεί να είναι ανεπιθύμητη σε κάποια συστήματα [21].

Το κόστος των φίλτρων ψεκασμού είναι χαμηλότερο σε σχέση με τα φίλτρα φραγμού και τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, σε αντίθεση με το κόστος λειτουργίας και συντήρησης που είναι πολύ μεγαλύτερο λόγω της λειτουργίας τους σε υψηλές πιέσεις αλλά και λόγω προβλημάτων που σχετίζονται με την διάβρωση του υγρού, το μπλοκάρισμα λόγω των στερεών εναποθέσεων και τα προβλήματα επανεκκίνησης μετά την διακοπή λειτουργίας [22].

Τα περισσότερα συστήματα αεριοποίησης βιομάζας που χρησιμοποιούν φίλτρα ψεκασμού, τα χρησιμοποιούν κυρίως για την απομάκρυνση των πηλίων, πάρα για την απομάκρυνση των σωματιδίων

από την ροή του αερίου. Η αφαίρεση των σωματιδίων σε άλλο στάδιο μπορεί να αποτελέσει ωφέλιμη λύση, καθώς έτσι αποτρέπεται η συμπίκνωση κολλωδών πισσών στην επιφάνεια στερεών σωματιδίων που μπορούν με την σειρά τους να δημιουργήσουν έμφραξη και ρύπανση των επιφανειών του φίλτρου.

2.7 Πίσσες

Ο πιο ευρέως αποδεκτός ορισμός για τις πίσσες είναι ότι αποτελούν ενώσεις αρωματικές και πολυαρωματικές, με μοριακό βάρος μεγαλύτερο ή ίσο με το βενζόλιο (C_6H_6). Με την πάροδο των χρόνων αυτός ο ορισμός έχει βελτιωθεί περισσότερο. Συγκεκριμένα το ερευνητικό κέντρο της Ολλανδίας ECN έχει αναπτύξει μια πολύ ολοκληρωμένη κατάταξη πισσών η οποία δίνει έμφαση στις ιδιότητες της πίσσας και στα τυπικά της χαρακτηριστικά [24].

Πίνακας 2-4: Κατάταξη των πισσών σύμφωνα με το κέντρο ECN [24].

1ης Τάξεως	Μη ανιχνεύσιμες πίσσες από χρωματογράφο: Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει τις βαρύτερες πίσσες, οι οποίες συμπυκνώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.	Βαρυμετρικές πίσσες
2ης Τάξεως	Ετεροκυκλικό αιθέρες: Αυτές είναι ουσίες οι οποίες γενικά παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα, λόγω της πολικότητάς τους.	Πυριδίνη, φαινόλη, κρεσόλη, κινολίνη
3ης Τάξεως	Αρωματικοί αιθέρες: Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι δεν είναι σημαντικοί για την συμπίκνωση, θα μπορούσαν ωστόσο να προκαλέσουν προβλήματα σχετικά με την διαλυτότητα του στο νερό.	Ξυλόλιο, στυρόλιο, τολουόλιο
4ης Τάξεως	Ελαφροί πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (2 – 3 δακτύλιοι): Αυτοί οι υδρογονάνθρακες συμπυκνώνονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και ενδιάμεσες θερμοκρασίες	Ναφθαλένιο, μεθυλο-ναφθαλίνο, διφαινύλιο, Αιθενυλοναφθαλίνο, ακεναφθένιο, Ακεναφθένιο, φθορένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο
5ης Τάξεως	Βαριοί πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (4 – 5 δακτύλιοι): Κύριο χαρακτηριστικό αυτών των ενώσεων είναι ότι συμπυκνώνονται σε Σχετικά υψηλές θερμοκρασίες σε χαμηλές συγκεντρώσεις	Φθορανθενίου, πυρενίου, βενζο-ανθρακενίου, Χρυζένιο, βενζο-φθορανθένιο, βενζο-Πυρένιο, περυλένιο, ινδενο-πυρένιο, διβενζο-Ανθρακένιο, βενζο-πεπυλένιο

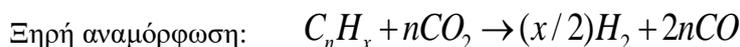
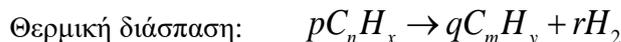
Η συγκέντρωση της πίσσας δεν αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο, αλλά το σημείο δρόσου της, το οποίο καθορίζει το σημείο στο οποίο αρχίζει να γίνεται προβληματική. Ως σημείο δρόσου (dew point) ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία η ολική μερική πίεση της πίσσας ισούται με την πίεση κορεσμού της και κατά τη φάση αυτή πραγματοποιείται η συμπίκνωση της. Τα τυπικά σημεία δρόσου των πισσών είναι μεταξύ των 150 – 350 °C, οι οποίες είναι θερμοκρασίες συνήθως πολύ πάνω από τις θερμοκρασίες των ψυχρών διεργασιών κατά την παραγωγή SNG. Όπως έχει προαναφερθεί, η περίπτωση συμπίκνωσης των πισσών σε τμήματα του μηχανολογικού εξοπλισμού μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα στη λειτουργία του σε περίπτωση που η συγκέντρωση τους δεν έχει μειωθεί σημαντικά πριν το παραγόμενο αέριο φτάσει σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες. Πίσσες των κατηγοριών 1,4 και 5 μειώνουν σημαντικά το σημείο δρόσου, καθώς συμπυκνώνονται εύκολα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα ρύπανσης του εξοπλισμού και απώλειας της αποτελεσματικότητας του. Πίσσες που ανήκουν στις κατηγορίες 2 και 3 ασκούν περιορισμένη επιρροή στο σημείο δρόσου, ωστόσο είναι ευκολά διαλυτές στο νερό, που σημαίνει, ότι

προκαλούν προβλήματα ρύπανσης στο υγρό απόβλητο των μονάδων καθαρισμού του αερίου σύνθεσης [25].

Μεγάλο μέρος της ερευνητικής προσπάθειας ήταν και εξακολουθεί να υπάρχει στην ανάπτυξη μιας αποτελεσματικής και οικονομικά αποδεκτής μεθόδου για την μείωση των συγκεντρώσεων των πισσών στην παροχή του παραγόμενου αερίου. Υπάρχουν τέσσερις βασικές προσεγγίσεις για την αφαίρεση των πισσών από το παραγωγό αέριο:

- Θερμική διάσπαση
- Καταλυτική διάσπαση
- Διάσπαση με πλάσμα
- Φυσικός διαχωρισμός

Στη θεωρία, η χημική ισορροπία προβλέπει την απουσία ενώσεων πίσσας υπό τις συνθήκες τις αεριοποίησης. Στην πράξη όμως, υπάρχει πάντα κάποια πίσσα στο αέριο που μειώνεται σε όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία λαμβάνει χώρα η αεριοποίηση αλλά και ανάλογα με την τεχνολογία της αεριοποίησης. Η θερμική διάσπαση, η καταλυτική διάσπαση και η διάσπαση με πλάσμα σαν μέθοδοι αφαίρεσης πισσών προσπαθούν να προάγουν αντιδράσεις που διασπούν τις πίσσες και τις μετατρέπουν σε πιο στοιχειώδεις ενώσεις. Από την άλλη πλευρά ο φυσικός διαχωρισμός συμβαίνει με την ψύξη του αερίου σύνθεσης ενώ οι πίσσες συμπυκνώνονται και απομακρύνονται με φυσικά μέσα. Οι βασικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τις θερμικές διεργασίες για τη μείωση των πισσών στο αέριο σύνθεσης είναι οι ακόλουθες. Υιοθετείται ο συμβολισμός C_nH_x για το γενικό χημικό τύπο των βαρύτερων αυτών υδρογονανθράκων.



2.7.1 Θερμική διάσπαση

Στη θερμική διάσπαση πισσών γίνεται η χρήση υψηλών θερμοκρασιών, προκειμένου οι πολυαρωματικές οργανικές ενώσεις να διασπαστούν σε ελαφρύτερες, οι οποίες συμπυκνώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες που επιβάλλονται κυμαίνονται από 1100 έως 1300 °C. Χαρακτηριστικό είναι ότι σε όσο χαμηλότερη θερμοκρασία γίνεται η διάσπαση τόσο μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής απαιτούνται για να γίνει αποτελεσματικά. Για παράδειγμα η σύσταση της ναφθαλίνης ($C_{10}H_8$) μπορεί να μειωθεί ως και 80 % σε περίπου 1 s στους 1150 °C ενώ χρειάζονται πάνω από 5 s για παρόμοια μείωση στους 1075 °C [26]. Μελέτες από τους Brandt και Henriksen έδειξαν ότι σε θερμοκρασίες 1250 °C χρειάζονται μόνο 0,5 s για αποτελεσματική μείωση της σύστασης των πισσών [27].

Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την διάσπαση των πισσών είναι μέσω της μερικής οξειδωσης με την προσθήκη οξυγόνου ή αέρα στην παροχή του αερίου σύνθεσης. Προφανώς, οι συνιστώσες του αερίου είναι ήδη μερικώς οξειδωμένες από την διαδικασία της αεριοποίησης και αυτή η μερική οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμικής αξίας του αερίου [25].

Πάρα την απλοϊκότητα της θερμικής διάσπασης η εφαρμογή της έχει αποδειχθεί δύσκολη και δαπανηρή σαν μέθοδος μείωσης των συγκεντρώσεων των πισσών κατάντι του αεριοποιητή. Οι

αεριοποιητές που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (δηλαδή καταστρέφουν την πλειονότητα των πισσών κατά την δημιουργία του αερίου σύνθεσης) είναι πολύ πιο δαπανηροί στην λειτουργία τους από αεριοποιητές που λειτουργούν σε μικρότερες θερμοκρασίες. Αυτό αποδίδεται στην σημαντική αύξηση του κόστους για την χρήση πιο εξελιγμένου εξοπλισμού αεριοποίησης ο οποίος είναι πιο ακριβός από έναν άλλου είδους αναμορφωτή πισσών κατάντι και έναν αεριοποίησή χαμηλότερων θερμοκρασιών. Επιπροσθέτως, η θερμική διάσπαση συνδέεται με την αύξηση της παραγωγής αιθάλης η οποία αυξάνει το σωματιδιακό φορτίο του αερίου και την απαίτηση για συχνότερο καθαρισμό και εργασίες συντήρησης [26].

2.7.2 Καταλυτική διάσπαση

Η καταλυτική διάσπαση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι η θερμική διάσπαση, μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω με την χρήση καταλυτών. Με αυτόν το τρόπο μειώνονται οι θερμικές απώλειες που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα και έχουν σχέση με την λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο με την χρήση των καταλυτών προκύπτουν προβλήματα που αφορούν τους ίδιους του καταλυτές και μειώνουν την δραστηριότητα τους, όπως η δηλητηρίαση, ο κατακερματισμός και εναποθέσεις άνθρακα. Η δηλητηρίαση σε έναν καταλυτή συμβαίνει όταν μολυσματικά μόρια απορροφούνται μόνιμα σε ενεργές θέσεις του καταλυτή. Κοινό δηλητήριο για τους καταλυτές είναι οι ενώσεις του θείου. Ο κατακερματισμός ενός διαλύτη οφείλεται σε διάφορα αίτια. Οι ακραίες θερμοκρασίες και πιέσεις καταπονούν και θρυμματίζουν τα σωματίδια των καταλυτών σε μικρότερα κομμάτια και η ροή του αερίου τα συμπαρασύρει εκτός του αντιδραστήρα. Τέλος η εναπόθεση άνθρακα είναι το φαινόμενο κατά το οποίο στέρεος λεπτός άνθρακας εναποθέτεται πάνω στον καταλυτή και μειώνει την δραστηριότητα του καθώς καταλαμβάνει μόνιμα τις ενεργές του θέσεις [26]. Η εναπόθεση άνθρακα οφείλεται σε σημαντικό βαθμό και στην αντιστροφή της αντίδρασης Boudouard.

Τα κριτήρια για την επιλογή των καταλυτών κατά τον Sutton είναι τα εξής [25]:

- Ο καταλυτής πρέπει να είναι αποτελεσματικός στην αφαίρεση πισσών
- Εάν το επιθυμητό προϊόν είναι καθαρό αέριο σύνθεσης ο καταλυτής πρέπει να είναι ικανός να αναμορφώνει μεθάνιο
- Θα πρέπει να παρέχει μια κατάλληλη αναλογία H_2/CO για την προβλεπόμενη διαδικασία
- Ο καταλυτής πρέπει να είναι ανθεκτικός στην απενεργοποίηση λόγω εναποθέσεων άνθρακα
- Η καταλυτική του δράση πρέπει να είναι ισχυρή
- Ο καταλυτής πρέπει να φθηνός και ευκολά διαθέσιμος

Κύριοι καταλυτές για αυτήν την διεργασία είναι οι καταλυτές που έχουν ως βάση το νικέλιο (Ni-based catalysts). Επιπλέον χρησιμοποιούνται ως καταλυτές ή ως επί μέρους υλικά καταλυτών το μαγνήσιο (Mg), το αργίλιο (Al), το μολυβδαίνιο (Mb) καθώς και ενώσεις όπως WO_3 , $LaCoO_3$, Mo_3O και ως υποστρώματα καταλυτή τα Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 και άλλα. Ακόμα καλή καταλυτική συμπεριφορά παρουσιάζουν και άλλα μέταλλα και οξειδία μετάλλων όπως τα ρόδιο (Rh), ρουθίνιο (Ru), παλλάδιο (Pd), λευκόχρυσος (Pt) και τέλος το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO).

2.7.3 Διάσπαση με πλάσμα

Το πλάσμα αποτελεί αντιδραστικό μείγμα ελευθέρων ριζών, ιόντων και άλλων διεγερμένων μορίων. Αυτή η αντιδραστική ατμόσφαιρα είναι ικανή να ξεκινήσει την διάσπαση των μορίων των πισσών. Το πλάσμα μπορεί να δημιουργηθεί σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν κατά πολύ τις θερμοκρασίες που είναι δυνατόν να δημιουργηθούν κατά την αεριοποίηση (θερμικό πλάσμα) ή από υψηλής ενέργειας συγκρούσεις ηλεκτρονίων με μόρια (μη θερμικό πλάσμα) [26]. Η διάσπαση με πλάσμα χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, την διάσπαση με θερμικό πλάσμα και την διάσπαση με μη θερμικό πλάσμα [25].

Διάσπαση με θερμικό πλάσμα

Η διεργασία αυτή εφαρμόζεται σε συστήματα ενός σταδίου και σε συστήματα δύο σταδίων. Στα συστήματα ενός σταδίου, το πλάσμα, τα οποίο παράγεται μέσω ηλεκτρικού τόξου, χρησιμεύει κυρίως ως πηγή θερμότητας, που σημαίνει ότι η θερμοκρασία της διαδικασίας μπορεί να ελεγχθεί ανεξάρτητα από τις διακυμάνσεις στην ποιότητα και την ποσότητα του μέσου αεριοποίησης. Επιπλέον, σε αυτό το θερμό περιβάλλον λαμβάνει χώρα θερμική διάσπαση των πισσών. Σε συστήματα δύο σταδίων το πλάσμα καθαρίζει την ροή του παράγωγου αερίου καθώς αυτό εξέρχεται από τον αεριοποιητή [25].

Διάσπαση με μη θερμικό πλάσμα

Τα συστήματα διάσπασης πισσών με μη θερμικό πλάσμα χρησιμοποιούνται με επιτυχία για τον έλεγχο της ρύπανσης και κυρίως για την απομάκρυνση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs-Volatile Organic Compounds). Διάφοροι τύποι τέτοιων συστημάτων είναι διαθέσιμοι, όπως συστήματα στεμματικών παλμών (pulsed corona), πλάσμα RF, πλάσμα μικροκυμάτων και στεμματικές εκκενώσεις DC (DC corona discharges). Ενώ αυτές οι τεχνολογίες υπήρξαν αποτελεσματικές, το κόστος, η ενεργειακή απαίτηση, η διάρκεια ζωής τους και η λειτουργική τους πολυπλοκότητα, κάνουν την εφαρμογή τους περιορισμένη, ωστόσο είναι ένας τομέας ο οποίος είναι ακόμα σε πολύ προκαταρκτικά στάδια [25].

2.7.4 Φυσικός διαχωρισμός

Όταν η θερμοκρασία του παραγωγού αερίου πέσει κάτω από τους 450 °C κάποιες από τις πίσσες αρχίζουν να συμπυκνώνονται και να σχηματίζουν σταγονίδια – αεροζόλ μέσα στο ρεύμα του αερίου. Τα σταγονίδια αυτά έχουν αρκετά μεγαλύτερη μάζα από τους υδρατμούς και μοιάζουν περισσότερο με τη σωματιδιακή ύλη. Τα σταγονίδια αυτά, μπορούν να απομακρυνθούν λοιπόν με τις τεχνικές που αναλύθηκαν παραπάνω στον καθαρισμό των σωματιδίων. Πολλές φυσικές μέθοδοι όπως τα ηλεκτροστατικά φίλτρα αλλά και τα φίλτρα ψεκασμού απαιτούν χαμηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου να λειτουργούν αποτελεσματικά και έτσι για την λειτουργία τους απαιτείται μερική ψύξη του παράγωγου αερίου, γεγονός που περιορίζει την θερμική αξία και την αποτελεσματικότητά τους [25]. Όσον αφορά τον διαχωρισμό των πισσών με φίλτρα ψεκασμού ο διαχωρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτός από την χρήση νερού και με την χρήση ελαίων. Θεωρητικά, ο ρύπος στην αέρια φάση πρέπει να έχει κάποια διαλυτότητα στο υγρό καθαρισμού. Λόγω του γεγονότος ότι η πίσσα είναι ένα μίγμα αρκετών εκατοντάδων οργανικών ενώσεων οι οποίες μπορεί να έχουν χαμηλή έως και καθόλου διαλυτότητα στο νερό (υδρόφοβες ουσίες), το νερό δεν είναι κατάλληλο για την απομάκρυνση αυτών των πισσών. Συνεπώς, η χρήση άλλων ειδών απορροφητικών, ιδιαίτερα υδρόφοβων απορροφητικών, θα πρέπει να είναι πιο αποτελεσματική για την απορρόφηση πισσών [28]. Για την

απορρόφηση πτητικών οργανικών ενώσεων έχουν διερευνηθεί αρκετά υδρόφοβα απορροφητικά όπως φυτικά ελαία, λιπαντικά ελαία, ελαία πυριτίου, πετρέλαιο ντίζελ και πολυγλυκόλες [29],[30],[31].

Μια σύγκριση μεταξύ των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων των βασικών παραπάνω μεθόδων φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2-5: Σύγκριση τεχνολογιών αφαίρεσης πισών [32].

Διεργασία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Πιθανοί κίνδυνοι
Φίλτρα ψεκασμού με νερό	<ul style="list-style-type: none"> Υψηλή αποδοτικότητα. Ομαλή λειτουργία χωρίς προβλήματα. 	<ul style="list-style-type: none"> Οι πίσες μετατρέπονται από υγρή σε αέρια φάση. Υψηλό κόστος λειτουργίας. 	<ul style="list-style-type: none"> Υπαρξη ελαφρών υδρογονανθράκων στο αέριο ρεύμα.
Θερμική διάσπαση	<ul style="list-style-type: none"> Πλήρης απομάκρυνση πισών Η χημική ενέργεια των υδρογονανθράκων παραμένει στο παραγωγό αέριο. 	<ul style="list-style-type: none"> Παραγωγή αιθάλης. Υψηλό κόστος λειτουργίας. Χαμηλή θερμική απόδοση. 	
Καταλυτική διάσπαση	<ul style="list-style-type: none"> Δυνητική πλήρης απομάκρυνση πισών. Η χημική ενέργεια παραμένει στο παραγωγό αέριο. Η σύνθεση του αερίου προϊόντος μπορεί να ρυθμιστεί. 	<ul style="list-style-type: none"> Παραγωγή αιθάλης. Κατανάλωση καταλύτη και κόστος αντικατάστασης του. Καταστροφή του καταλύτη λόγω του νικελίου. 	<ul style="list-style-type: none"> Σχηματισμός εξανθρακωμάτων και συνεπώς απενεργοποίηση καταλύτη.
Φίλτρα ψεκασμού με έλαια	<ul style="list-style-type: none"> Σταθερότητα και υψηλή διαθεσιμότητα. Η χημική ενέργεια παραμένει στο παραγωγό αέριο (ανακύκλωση υδρογονανθράκων). Υψηλή αποδοτικότητα. 	<ul style="list-style-type: none"> Ανάγκη ύπαρξης επιπροσθέτων μονάδων καθαρισμού για $\text{NH}_3, \text{HCL}, \text{H}_2\text{S}$. Υψηλό επίπεδο διήθησης σε υψηλές θερμοκρασίες. 	<ul style="list-style-type: none"> Χρειάζεται περεταίρω μελέτη καθώς υπάρχουν ενδείξεις για ύπαρξη ναφθαλίνης στο παραγωγό αέριο.

2.8 Τεχνολογίες Δέσμευσης CO₂

Υπάρχουν 4 κύριες μέθοδοι διαχωρισμού του CO₂: χημική και φυσική απορρόφηση, προσρόφηση, συστήματα διαχωρισμού με μεμβράνες και κρυογονικός διαχωρισμός. Η επιλογή κάθε τεχνολογίας εξαρτάται από τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής [33].

2.8.1 Προσρόφηση

Στη διαδικασία προσρόφησης χρησιμοποιούνται μοριακά κόσκινα ή ενεργός άνθρακας για την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα της ροής του αερίου [34]. Κατά την διαδικασία αυτή, τα μόρια του αερίου προσκολλώνται πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού λόγω των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Τα στερεά προσροφητικά υλικά συνήθως χρησιμοποιούνται σε κυκλικές διεργασίες προσρόφησης και εκρόφησης. Στο στάδιο της εκρόφησης το προσροφώμενο αέριο απελευθερώνεται από το στερεό [35]. Η εκρόφηση από αυτά τα κόσκινα γίνεται με την λειτουργία εναλλαγής πίεσης (PSA) ή με την λειτουργία εναλλαγής θερμοκρασίας (TSA), οι οποίες είναι διαδικασίες στις οποίες είτε γίνεται μεταβολή της πίεσης είτε γίνεται πρόσδοση θερμότητας [34]. Ένα μειονέκτημα της προσρόφησης σε σύγκριση με άλλες μεθόδους δέσμευσης CO₂ είναι ότι απαιτεί μεγαλύτερη κατεργασία

του αερίου πριν αυτό δεσμευτεί, καθώς τα περισσότερα προσροφητικά υλικά είναι ευαίσθητα στην υγρασία και τη θερμότητα και επιπλέον μπορούν να επηρεαστούν από οξειδία του θείου και υδρόθειο. Αυτό σημαίνει ότι το αέριο ρεύμα πρέπει να ψυχθεί και να ξηραθεί και πιθανότατα να καθαριστεί μερικώς [35].

2.8.2 Συστήματα διαχωρισμού με μεμβράνες

Η τεχνολογία διαχωρισμού με την χρήση μεμβρανών είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, η οποία αντιμετωπίζει πολλά μειονεκτήματα που έχουν οι συμβατικές μέθοδοι απορρόφησης αερίου και μπορεί να προσφέρει υψηλή επιλεκτικότητα πάρα την χαμηλή μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα [36]. Το σύστημα που μελετάται σε μεγάλο βαθμό αυτή την περίοδο είναι ένα υβριδικό σύστημα μεμβράνης - απορροφητή το οποίο αναπτύσσεται για την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα κατά την έξοδο του καυσαερίου στο περιβάλλον. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούν μεμβράνες, για να δημιουργηθεί ένας μεγάλος λόγος εμβαδού επιφάνειας προς όγκο αερίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται σε μεγάλο ποσοστό η εναλλαγή μάζας μεταξύ του αερίου και του διαλύτη. Έτσι δημιουργείται ένα σύστημα διεπαφής στο οποίο η μεμβράνη δημιουργεί ένα διαπερατό φιλμ μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης. Σε γενικές γραμμές, η μεμβράνη δεν εμπλέκεται κατά την διαδικασία του διαχωρισμού. Στην περίπτωση των πορωδών μεμβρανών τα αέρια συστατικά διαχέονται μέσα από τους πόρους και απορροφούνται από το υγρό και στην περίπτωση μη πορωδών μεμβρανών διαλύονται στην μεμβράνη και διαχέονται μέσω της μεμβράνης. Το εμβαδόν της επιφάνειας είναι ανεξάρτητο από τον το αέριο και από τον ρυθμό ροής του υγρού. [34],[36]. Τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αυτών συγκριτικά με τις παραδοσιακές μεθόδους απορρόφησης είναι μεγαλύτερη λειτουργική ευελιξία, καθώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω δεν εξαρτάται από την ποσότητα του αερίου και τον ρυθμό ροής του υγρού διαλύτη, έχει ελεγχόμενη και γνωστή διεπιφανειακή περιοχή καθώς και μια γραμμική κλιμάκωση και τέλος καταναλώνει σε γενικές γραμμές λιγότερη ενέργεια και δεν πάσχει από σχηματισμό σταγονιδίων του διαλύτη στη ροή του αερίου αφού η υγρή και η αέρια φάση παραμένουν διαχωρισμένες κατά την διάρκεια της απορρόφησης [36]. Όπως και άλλες διεργασίες που εξαρτώνται από την πίεση, έτσι η κινητήρια δύναμη για τον διαχωρισμό είναι η διαφορά στη μερική πίεση των συστατικών που θα μεταφερθούν. Πρακτικά προβλήματα που σχετίζονται με τα συστήματα αυτά είναι η σταθερότητα των μεμβρανών και η πητικότητα των υγρών. Επιπλέον η απορροφητικότητα μειώνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης στην πλευρά της τροφοδοσίας. Επίσης, καθώς η συνολική πίεση τροφοδοσίας αυξάνεται, η διαπερατότητα ανεπιθύμητων συστατικών αυξάνεται και αυτή. Τέλος, η επιλεκτικότητα μειώνεται από την μείωση του πάχους της μεμβράνης [36].

2.8.3 Κρυογονικές διεργασίες

Η τεχνική του κρυογονικού διαχωρισμού προϋποθέτει την ύπαρξη πολύ χαμηλών θερμοκρασιών. Το τριπλό σημείο του διοξειδίου του άνθρακα είναι στους $-56,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ και σε πίεση 5,18 bar. Για συνθήκες άνω του τριπλού σημείου, το διοξείδιο του άνθρακα λαμβάνεται σε υγρή μορφή ενώ τα άλλα συστατικά του αερίου παραμένουν σε αέρια φάση. Σε περίπτωση που απαιτείται πολύ μεγάλη καθαρότητα του ρεύματος, είναι απαραίτητο ένα στάδιο απόσταξης για αφαίρεση άλλων ενώσεων [37].

Ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει σε έναν απλό συμπυκνωτή διοξειδίου του άνθρακα ο οποίος επιτρέπει μερικά στάδια διαχωρισμού. Ο συμπυκνωτής συνήθως λειτουργεί σε σταθερές πιέσεις και η ροή του αερίου γίνεται με αυξομείωση της θερμοκρασίας. Η στήλη διαχωρισμού είναι εξοπλισμένη με έναν αναβραστήρα και συμπυκνωτή. Στο εσωτερικό της μπορεί να έχει είτε δίσκους είτε πληρωτικό

υλικό. Ανάλογα επίσης με την καθαρότητα και το ποσοστό των τυχόν ακαθαρσιών απαιτείται και στήλη αποστάξεως πολλών βαθμίδων [37].

Η απόσταξη σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι αποδοτική από άποψη κόστους όταν το αέριο μείγμα βρίσκεται σε υψηλές πιέσεις. Είναι μια μέθοδος η οποία χρειάζεται μεγάλα ποσά ενέργειας καθώς απαιτείται η ψύξη και η συμπίεση του αερίου. Επιπλέον, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση των συστατικών των οποίων το σημείο πήξης βρίσκεται πάνω από την θερμοκρασία λειτουργίας, όπως πίσσες, ώστε να αποφεύγεται η συσσώρευση στερεων επικαθίσεων και η ανάγκη απόφραξης του εξοπλισμού [37].

Πίνακας 2-6: Σύγχρονοι και αναδυόμενοι τρόποι δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες διεργασίες [34].

	Ροή παράγωγου αερίου		Δέσμευση μετά την καύση		Δέσμευση πριν την καύση	
	CO ₂ /CH ₄		CO ₂ /N ₂		CO ₂ /H ₂	
Τεχνολογίες δέσμευσης	Σύγχρονες	Αναδυόμενες	Σύγχρονες	Αναδυόμενες	Σύγχρονες	Αναδυόμενες
Απορρόφηση	-Φυσικοί διαλύτες -Χημικοί διαλύτες	-Βελτιωμένοι διαλύτες -Καινοτόμος εξοπλισμός επαφής -Βελτιωμένος σχεδιασμός διαδικασιών	-Χημικοί διαλύτες	-Βελτιωμένοι διαλύτες -Καινοτόμος εξοπλισμός επαφής -Βελτιωμένος σχεδιασμός διαδικασιών	-Φυσικοί διαλύτες -Χημικοί διαλύτες	-Βελτιωμένοι διαλύτες -Καινοτόμος εξοπλισμός επαφής -Βελτιωμένος σχεδιασμός διαδικασιών
Μεμβράνες	-Πολυμερή	-Κεραμικές -Εύκολες ως προς την μεταφορά -Από άνθρακα -Βελτίωση επαφής	-Πολυμερή	-Κεραμικές -Εύκολες ως προς την μεταφορά -Από άνθρακα -Βελτίωση επαφής	-Πολυμερή	-Κεραμικές -Από παλλάδιο - Αντιδραστήρες -Βελτίωση επαφής
Στερεοί προσρόφητες	-Ζεόλιθοι -Ενεργός άνθρακας		-Ζεόλιθοι -Ενεργός άνθρακας		-Ζεόλιθοι -Ενεργός άνθρακας -Αλουμίνα	-Ανθρακίτες ανθρακικών αλάτων -Πυριτικά άλατα
Κρυογονικός διαχωρισμός	-Διεργασία Ryan-Holmes		-Υγροποίηση	-Υβριδικές διεργασίες	-Υγροποίηση	-Υβριδικές διεργασίες

2.8.4 Φυσική απορρόφηση με υγρούς διαλύτες

Η φυσική απορρόφηση βασίζεται στο νόμο του Henry. Το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται υπό υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία και εκροφάται σε χαμηλότερη πίεση και υψηλότερη θερμοκρασία. Η τεχνολογία αυτή έχει εφαρμοστεί σε πολλές βιομηχανικές διαδικασίες παραγωγής αερίων με υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα, όπως στις διεργασίες καθαρισμού φυσικού αερίου και στις διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης και υδρογόνου. Υπάρχουν πολλές εμπορικές διεργασίες όπως η Selexol, η Rectisol, η Purisol, η Morphysorb και η Fluor. Οι απορροφητικές ενώσεις

είναι ο διμεθυλαιθέρας ή προπυλενογλυκόλη για τη Selexol, η μεθανόλη για την διαδικασία Rectisol, η N-μεθυλοπυρρολιδόνη για την διαδικασία Purisol, η μορφολίνη για την διαδικασία Morphysorb και το ανθρακικό προπυλαίνιο για την διαδικασία Fluor [38].

Η διαδικασία Selexol μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση τόσο του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και του υδροθείου (H₂S) σε χαμηλή θερμοκρασία, και η αναγέννηση πραγματοποιείται με μείωση της πίεσης. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η χαμηλή τάση ατμών, η μικρή τοξικότητα και η ύπαρξη λιγότερο διαβρωτικού διαλύτη. Η διαδικασία Rectisol ευνοείται όταν το αέριο από το οποίο καλείται να απομακρύνει το διοξείδιο του άνθρακα περιέχει ενώσεις του θείου. Βασικό πλεονέκτημα της διαδικασίας αυτής είναι ότι η μεθανόλη είναι πολύ σταθερός και λιγότερο διαβρωτικός απορροφητής. Η διαδικασία Purisol είναι μια διαδικασία με πολύ χαμηλή κατανάλωση ενέργειας πράγμα που αποτελεί και το βασικό της πλεονέκτημα έναντι των άλλων διαδικασιών. Η διαδικασία Morphysorb είναι μία διαδικασία που αναπτύχθηκε πολύ πρόσφατα και βασικό της προτέρημα είναι ότι το κόστος λειτουργίας της είναι 30 – 40 % χαμηλότερη από την διαδικασία Selexol. Τέλος η διαδικασία Fluor είναι κατάλληλη για αέρια που περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα σε μερικές πιέσεις υψηλότερες από 4.1 bar [38].

2.8.5 Χημική απορρόφηση με χρήση υγρών διαλυτών

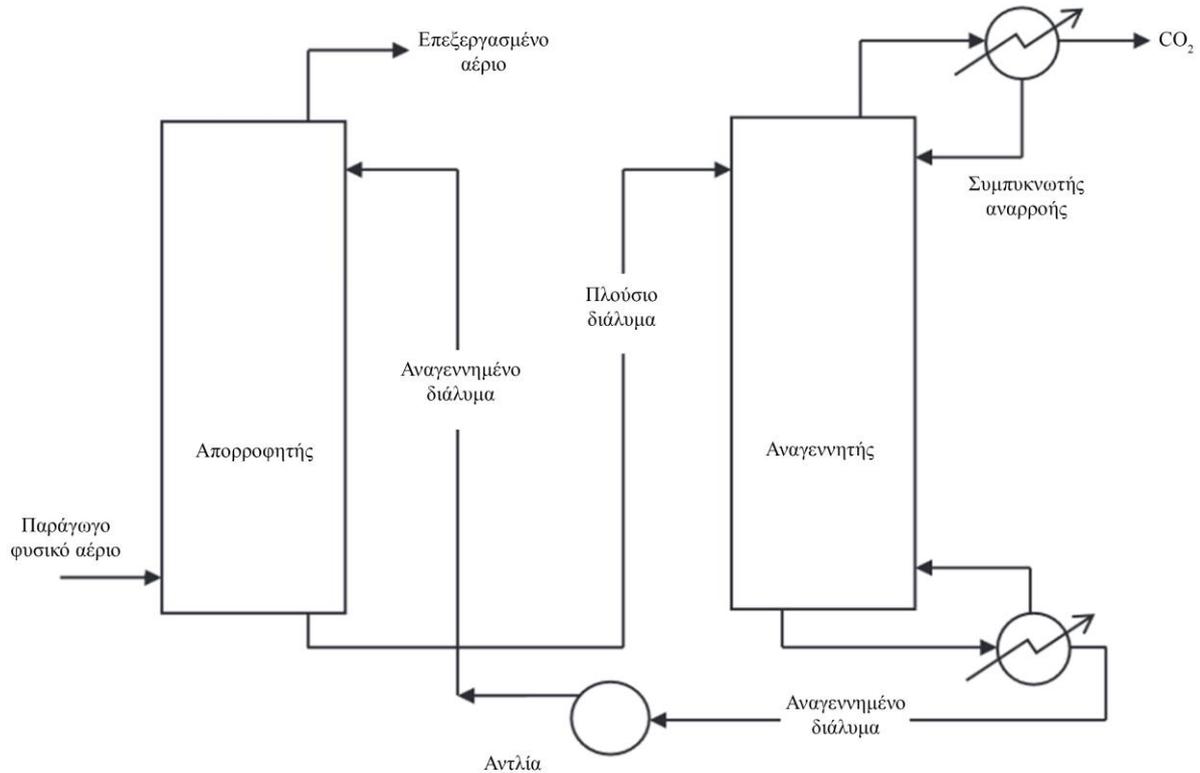
2.8.5.1 Χημική απορρόφηση με την χρήση ανθρακικού καλίου

Η χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από το θερμό ανθρακικό κάλιο μελετήθηκε για πρώτη φορά από τον Benson το 1954 [39]. Η διαδικασία αυτή προτάθηκε για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από το αέριο σύνθεσης που προοριζόταν για την σύνθεση Fischer-Tropsch. Δεδομένου ότι το αέριο σύνθεσης ήταν διαθέσιμο σε υψηλότερες πιέσεις, κρίθηκε ωφέλιμο να χρησιμοποιηθεί μια διαδικασία απορρόφησης που θα λειτουργούσε σε υψηλότερες πιέσεις. Ως εκ τούτου, προτάθηκε η χρήση θερμού πυκνού αλκαλικού διαλύματος ανθρακικού καλίου υπό πίεση [40]. Από μελέτες διαλυτότητας στο σύστημα K₂CO₃-KHCO₃-CO₂-H₂O βρέθηκε ότι η χρήση ενός διαλύματος 60 wt. % είναι απαγορευτική για θερμοκρασίες της τάξης των 120 °C, καθώς παρατηρήθηκε η δημιουργία ιζήματος στο σημείο που η μετατροπή σε όξινο ανθρακικό κάλιο έφτανε το 35 %. Επίσης, το διάλυμα 50 wt. % δεν αποδείχτηκε αποδεκτό καθώς η δημιουργία ιζήματος που παρατηρήθηκε κοντά στο σημείο βρασμού (113 °C) περιόριζε την μετατροπή σε όξινο ανθρακικό κάλιο μέχρι μετατροπής 48 %. Σε διάλυμα 40 wt. % ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε δημιουργία ιζήματος στους 107 °C (σημείο βρασμού) μέχρι η μετατροπή σε όξινο ανθρακικό κάλιο να φτάσει το 90 % [40]. Έτσι, προτάθηκε πως αυτό είναι ένα τυπικό άνω όριο για το υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου, προκειμένου να εξασφαλίζεται η λειτουργικότητα και η μειωμένη συντήρηση των μονάδων απορρόφησης.

2.8.5.2 Διεργασία Απορρόφησης / Αναγέννησης

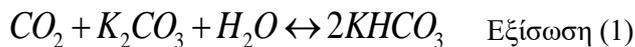
Ο απαραίτητος εξοπλισμός για τη χημική απορρόφηση είναι οι στήλες απορρόφησης και εκρόφησης (αναγέννησης) και ανάλογα με το διαλύτη που χρησιμοποιείται είναι πιθανό να απαιτείται και εναλλάκτης θερμότητας. Επιπλέον απαιτείται αναβραστήρας για τη στήλη εκρόφησης, δοχεία διαστολής, αντλίες, συμπυκνωτής για το ρεύμα του όξινου αερίου και συμπιεστής πριν την δεξαμενή αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Το αέριο ρεύμα εισέρχεται από τον πυθμένα του απορροφητή και την ίδια στιγμή το υγρό διάλυμα εισέρχεται από την κορυφή του. Το αέριο και το υγρό ρεύμα βρίσκονται σε αντιρροή και καθώς έρχονται σε επαφή το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται και απορροφάται από το διάλυμα. Το πλούσιο πλέον σε διοξείδιο υγρό διάλυμα, εξέρχεται από τον πυθμένα

του απορροφητή και περνά από τον εναλλάκτη θερμότητας στον οποίο και προθερμαίνεται από το υγρό διάλυμα που εξέρχεται από τη στήλη αναγέννησης. Το προθερμασμένο υγρό εισέρχεται από την κορυφή του αναγεννητή, όπου το διοξείδιο εκροφάται με την βοήθεια ατμού που εισέρχεται από το κάτω μέρος της στήλης αναγέννησης. Το καθαρό διάλυμα, εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης και χρησιμοποιείται για προθέρμανση του πλούσιου διαλύματος, όπως αναφέρεται παραπάνω. Αντίστοιχα πριν το καθαρό διάλυμα εισέλθει και πάλι στο απορροφητή για να επαναλάβει τον κύκλο, υπόκειται σε ψύξη [41].

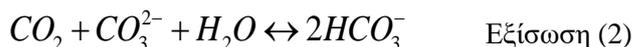


Σχήμα 2-4: Σχηματικό διάγραμμα μια διάταξης συστήματος απορροφητή – αναγεννητή [42].

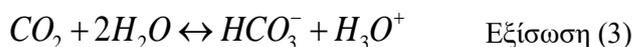
Η συνολική αντίδραση όταν το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται σε ένα διάλυμα ανθρακικού καλίου και όξινου ανθρακικού καλίου δίνεται από την εξίσωση (1):

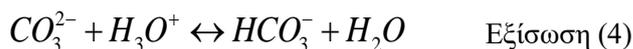


Το ανθρακικό κάλιο, καθώς και το όξινο ανθρακικό κάλιο είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες και ως εκ τούτου το κάλιο βρίσκεται σε ιοντική μορφή. Αυτό μπορεί να αναπαρασταθεί στην εξίσωση (2):



Η παραπάνω αντίδραση αποτελείται από μια σειρά από στοιχειώδη βήματα (μηχανισμός αντίδρασης). Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να υποστεί τις παρακάτω δύο αντιδράσεις σε ένα αλκαλικό διάλυμα.





Και οι δύο αυτές αντιδράσεις συνοδεύονται με τη στιγμιαία διάσπαση του νερού στα αντίστοιχα ιόντα του.



Οι επικρατούσες χημικές αντιδράσεις είναι ως εκ τούτου οι (3),(4),(5). Οι αντιδράσεις (4),(5) είναι στιγμιαίες αντιδράσεις των οποίων η ισορροπία αποκαθίσταται ακαριαία και συνεπώς η αντίδραση (3) είναι η αντίδραση που ορίζει τον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα [40],[43],[44]. Δεδομένου ότι η αντίδραση με το υδροξείδιο είναι ο περιοριστικός παράγοντας της χημικής κινητικής, ο ρυθμός της αντίδρασης ορίζεται με μια έκφραση δεύτερης τάξης [43].

$$r_{CO_2} = k_{OH^-} [OH^-] [CO_2]$$

2.8.5.3 Χημική απορρόφηση με την χρήση αμινών

Οι αμίνες είναι οργανικές ενώσεις που προέρχονται από αμμωνία (NH₃), οπότε ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν υποκατασταθεί με μια αλκυλική ή αρωματική ομάδα. Η λειτουργική ομάδα, η οποία παρέχει μία σταθερή βάση και μπορεί να αντιδράσει με τα όξινα αέρια είναι η (-NH₂). Η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα λαμβάνει χώρα μέσω ενός μηχανισμού που αποτελείται από δύο στάδια. Αρχικά γίνεται η διάλυση του αερίου το υδατικό διάλυμα και στη συνέχεια ακολουθεί η αντίδραση του διαλύματος ασθενούς οξέος με την ασθενώς βασική αμίνη. Η κινητήρια δύναμη που κάνει δυνατή την φυσική απορρόφηση είναι η ύπαρξη της μερικής πίεσης στην τροφοδοσία του αερίου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο δεύτερο στάδιο της απορρόφησης έχουν μελετηθεί ευρέως και οι κυρίες από αυτές είναι οι παρακάτω [45].

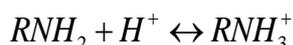
Διάσπαση του νερού:



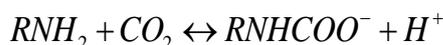
Υδρόλυση και διαχωρισμός του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα:



Πρωτονίωση της αμίνης:



Σχηματισμός του καρβαμιδίου:



Οι αντιδράσεις διάσπασης παρουσιάζονται με σκοπό να τονιστεί ότι το pH του διαλύματος της αμίνης είναι σημαντική παράμετρος στη διαδικασία, καθώς οι συγκεντρώσεις των ιοντικών ειδών H⁺, OH⁻ και HCO₃⁻ στο διάλυμα αμίνης επηρεάζουν τις άλλες αντιδράσεις που περιλαμβάνουν την αμίνη [40],[43],[45].

Οι αμίνες μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων που έχουν αντικατασταθεί, ως πρωτοταγείς (R-NH₂, όπου R είναι μια αλυσίδα υδρογονάνθρακα), δευτεροταγείς (R-NH-R') ή τριτοταγείς (R'-NR-R''). Στις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, όπως η μονοαιθυλοαμίνη (MEA) και διαιθυλοαμίνη (DEA) υπερσχύει η αντίδραση σχηματισμού καρβαμιδίου, η οποία είναι και πολύ ταχύτερη από την αντίδραση υδρόλυσης του διοξειδίου του άνθρακα. Η ίδια η στοιχειομετρία της αντίδρασης σχηματισμού του καρβαμιδίου υποδεικνύει ότι η ικανότητα απορρόφησης των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμιμών περιορίζεται σε 0,5 mol διοξειδίου του άνθρακα ανά γραμμομόριο αμίνης. Ωστόσο σε συστήματα που βασίζονται στην διαιθυλοαμίνη, μπορεί να επιτευχθεί απορρόφηση μεγαλύτερη από 0,5 mol διοξειδίου του άνθρακα ανά mole αμίνης καθώς μέσω της μερικής υδρόλυσης του καρβαμιδίου σε διττανθρακικό διοξείδιο το οποίο αναγεννεί ένα μέρος της αμίνης. Τέλος οι τριτοταγείς αμίνες όπως η N-μεθυλδιαιθυλοαμίνη (MDEA), οι οποίες δεν έχουν ένα ελεύθερο άτομο υδρογόνου γύρω από το κεντρικό άζωτο, δεν αντιδρούν άμεσα με τον διοξείδιο του άνθρακα για τον σχηματισμό του καρβαμιδίου. Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα μια αντίδραση μεταξύ της τριτοταγούς αμίνης και του διοξειδίου του άνθρακα και είναι η παρακάτω.



Η στοιχειομετρία της εξίσωσης δείχνει ότι θεωρητικά οι τριτοταγείς αμίνες μπορούν να επιτύχουν φορτίο 1 mol διοξείδιο του άνθρακα ανά mole αμίνης, δηλαδή έχουν διπλάσια δυνατότητα φόρτωσης διοξειδίου του άνθρακα συγκριτικά με τις πρωτοταγείς αμίνες. Επιπλέον, η απαιτούμενη θερμότητα αναγέννησης είναι χαμηλότερη για τις τριτοταγείς αμίνες. Ένα μειονέκτημα των τριτοταγών αμιμών είναι ότι η κινητική απορρόφησης είναι πιο αργή από τις αντίστοιχες των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμιμών.

Τα μειονεκτήματα της διαδικασίας απορρόφησης με τη χρήση αμιμών περιλαμβάνουν:

- Ο καθαρισμός γίνεται σε θερμοκρασίες που συνήθως δεν υπερβαίνουν τους 40 °C, το αέριο επομένως πρέπει να ψυχθεί πριν καθαριστεί
- Μεγάλα ποσά ενέργειας απαιτούνται για την αναγέννηση της αμίνης
- Έχουν σχετικά χαμηλή ικανότητα ανθράκωσης, οπότε απαιτείται σημαντική παροχή διαλυτή αλλά και μεγάλης διαμέτρου στήλες απορρόφησης που λειτουργούν σε υψηλές πιέσεις
- Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την απορρόφηση δημιουργούν διαβρωτικά διαλύματα που διαβρώνουν τον εξοπλισμό με γρήγορους ρυθμούς
- Οι αμίνες αντιδρούν με χημικές ενώσεις στο ρεύμα του αερίου σύνθεσης και δημιουργούν σταθερές ενώσεις που δεν αναγεννούνται εύκολα

Στην συνέχεια παρουσιάζεται μια περίληψη των διαλυτών που έχουν μελετηθεί ευρέως στη χημική διαδικασία απορρόφησης για εμπορικές εφαρμογές [46].

Πίνακας 2-7: Περίληψη των διαλυτών που μελετώνται συχνά στη διαδικασία χημικής απορρόφησης για εμπορική εφαρμογή [46].

Διαλύτης	Πλεονέκτημα	Μειονέκτημα
Μονοαιθυλοαμίνη (MEA)	<ul style="list-style-type: none"> - Υψηλή αντιδραστικότητα και γρήγορος ρυθμός απορρόφησης, πράγμα που επιτρέπει η απορρόφηση να λαμβάνει χώρα σε μικρότερη στήλη) - Χαμηλή απορρόφηση υδρογονανθράκων 	<ul style="list-style-type: none"> - Περιορισμένη ικανότητα δέσμευσης CO₂ λόγω του σχηματισμού στερεών καρβαμιδίων - Υποβάθμιση διαλύματος λόγω των μην αναστρέψιμων παράπλευρων αντιδράσεων - Λειτουργικά προβλήματα όπως απώλειες διαλύτη, ρύπανση, αυξημένο ιξώδες και διάβρωση

Διαθαλαοαμίνη (DEA)	<ul style="list-style-type: none"> - Υψηλή δραστηριότητα και γρήγορος ρυθμός απορρόφησης - Το καρβαμίδιο που σχηματίζεται δεν είναι τόσο σταθερό όσο το καρβαμίδιο της MEA (μειωμένη ενεργειακή απαίτηση αναγέννησης) 	<ul style="list-style-type: none"> - Περιορισμένη ικανότητα δέσμευσης CO₂ - Επιρρεπής σε κάποιο βαθμό από την διάβρωση και την υποβάθμιση του διαλύτη
Μεθυλδιαθαλαοαμίνη (MDEA)	<ul style="list-style-type: none"> -Ανώτερη ικανότητα δέσμευσης συγκριτικά με MEA και DEA λόγω διαφορετικής χημικής αντίδρασης -Χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης με τα όξινα αέρια η οποία οδηγεί σε μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων για αναγέννηση του διαλύματος -Χαμηλότερο ποσοστό υποβάθμισης του διαλύματος συγκριτικά με MEA και DEA -Δεν είναι διαβρωτικό για επιφάνειες γάλυβα 	-Αργή κινητική απορρόφησης με CO ₂
Δισοπροπανοαμίνη (DIPA)	<ul style="list-style-type: none"> -Λιγότερο διαβρωτική από MEA ή DEA -Απαιτεί λιγότερη θερμότητα στην αναγέννηση του διαλύματος 	<ul style="list-style-type: none"> -Έχει μέτριο ρυθμό αντίδρασης με το CO₂ και είναι επιρρεπής στην υποβάθμιση του διαλύτη -Έχει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για δέσμευση H₂S
2-αμινο-2-μεθυλο-1-προπανόλη (AMP)	<ul style="list-style-type: none"> -Ανώτερη ικανότητα δέσμευσης συγκριτικά με την MEA -Απαιτεί σχετικά χαμηλή κατανάλωση ενέργειας για την αναγέννηση του διαλύτη -Προκαλεί λιγότερη διάβρωση -Παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή σε υποβάθμιση 	-Χαμηλότερο ποσοστό απορρόφησης συγκριτικά με την MEA
Πιπεραζίνη (PZ)	<ul style="list-style-type: none"> -Μεγαλύτερη χωρητικότητα φόρτωσης συγκριτικά με την MEA -Η αντίδραση του CO₂ με την πιπεραζίνη είναι πολύ ταχύτερη από τον μηχανισμό σχηματισμού καρβαμιδίων -Αντοχή σε θερμοκρασίες έως και 120 °C -Ανθεκτική σε οξειδωτική υποβάθμιση -Λιγότερο πτητική από την MEA 	-Η ύπαρξη υψηλής συγκέντρωσης στο διάλυμα δεν είναι δυνατή καθώς υπάρχει περιορισμός στην διαλυτότητα σε νερό.
Αμμωνία	<ul style="list-style-type: none"> -Υψηλή ικανότητα και υψηλός ρυθμός απορρόφησης -Τα άλατα που σχηματίζονται από την αντίδραση με το CO₂ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα -Απαιτεί χαμηλή ενεργειακή απαίτηση για την αναγέννηση του διαλύτη -Υψηλή αντοχή σε οξειδωτική και θερμική υποβάθμιση 	<ul style="list-style-type: none"> -Η θερμοκρασία απορρόφησης πρέπει να είναι χαμηλότερη από τους 60 °C καθώς πάνω από αυτή την θερμοκρασία δεν μπορεί να επιτευχθεί η χημική αντίδραση της απορρόφησης -Εξαιρετικά ασταθής, συχνά παρατηρείται διαφύγη αμμωνίας στην έξοδο του καθαρισμένου αερίου
Ανθρακικό Κάλιο (K ₂ CO ₃)	<ul style="list-style-type: none"> -Σημαντικά χαμηλότερη ενθαλπία απορρόφησης συγκριτικά με τους διαλύτες που βασίζονται στις αμίνες 	-Πολύ χαμηλός ρυθμός απορρόφησης (αργή κινητική) CO ₂

	-λιγότερο διαβρωτικό σε σχέση με τις αμίνες -καλή ικανότητα δέσμευσης μεγάλων ποσοτήτων CO ₂ -μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό σε υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας σε αντίθεση με τις αμίνες	
--	--	--

Η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα με την χρήση αμινών είναι μια μέθοδος που μελετάται τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον, η διαδικασία απορρόφησης με θερμό διάλυμα ανθρακικού καλίου (γνωστή ως διαδικασία Benfield) χρησιμοποιείται εναλλακτικά για την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Σε σύγκριση με διαλύτες με βάση αμίνες (ιδίως μονοαιθυλοαμίνη (MEA)), τα διαλύματα ανθρακικού καλίου παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλή θερμοκρασία απορρόφησης, χαμηλό κόστος, είναι λιγότερο τοξικά και παρουσιάζουν λιγότερες απώλειες διαλύτη, δεν παρουσιάζουν θερμική και οξειδωτική αποικοδόμηση και δεν σχηματίζουν θερμικά σταθερά άλατα. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο αργός ρυθμός αντίδρασης της απορρόφησης. Προκειμένου λοιπόν να βελτιωθεί η κινητική της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα μελετάται και εφαρμόζεται η χρήση συνδυασμένων διαλυμάτων ανθρακικού καλίου και ενώσεων που θα ενισχύσουν την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα (Promoters) [47].

Η ενίσχυση του διαλύματος μπορεί να γίνει με την πρόσθεση ουσιών στο διάλυμα ανθρακικού καλίου - νερού. Οι ουσίες αυτές μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες, τις οργανικές, όπως οι διάφορες αμίνες που αναφέρθηκαν παραπάνω και τις ανόργανες, όπως το τριοξείδιο του αρσενικού (As₂O₃), βαναδικό οξύ (H₃VO₄) και αρσενικό οξύ (H₃AsO₃). Επιπλέον τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μελέτη κατά πόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν βιολογικά ένζυμα [42]. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι όταν χρησιμοποιείται μια τέτοια ουσία – ενισχυτής η διεργασία γίνεται αποδοτικότερη ως προς τα τελικά επίπεδα καθαρισμού που επιτυγχάνονται αλλά και την ενεργειακή απαίτηση και αποκτά αρκετά πλεονεκτήματα έναντι διαλυτών που βασίζονται στην χρήση αμιγώς αμινών όπως η MEA [43],[48]. Στην περίπτωση της πιπερίνης (PZ) συγκεκριμένα ο ρυθμός αντίδρασης ξεπερνά τον ρυθμό αντίδρασης των συνηθισμένων αμινών. Προηγούμενες μελέτες που έγιναν σε συνδυασμένα διαλύματα ανθρακικού καλίου και ουσιών – ενισχυτών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα [48].

Πίνακας 2-8: Στοιχεία από προηγούμενες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε συνδυασμένα διαλύματα ανθρακικού καλίου και ουσιών – ενισχυτών [48].

Ουσία - Προαγωγός	Συγκέντρωση Προαγωγού	Συγκέντρωση K ₂ CO ₃	Θερμοκρασιακό Έυρος	Μερική Πίεση CO ₂ (kPa)
Διαιθαλοαμίνη (DEA)	1 - 3 wt%	30 wt%	100 °C	-
	2 M	1 M	18 °C	100
Τριαιθαλοαμίνη (TEA)	1 - 3 wt%	30 wt%	100 °C	-
Μονοαιθαλοαμίνη (MEA)	1 - 3 wt%	30 wt%	100 °C	-
	2 M	1 M	18 °C	100
Πιπεραζίνη (PZ)	0,45 - 3,6 M	0 - 3,1 M	25 - 110 °C	0 - 48
Δισοπροπανολαμίνη (DIPA)	0,6 M	2M	90 °C	30
Βορικό οξύ (B(OH)₃)	1 - 5 wt%	30 wt%	50 - 80 °C	-

2.9 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η πειραματική διερεύνηση της συνδυασμένης απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και βενζολίου από υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου με ή χωρίς την χρήση πρόσθετης αμίνης (ΜΕΑ) σε αναδευόμενο αντιδραστήρα φυσαλίδων (stirred sparged reactor). Για τον πειραματικό προσδιορισμό της απορρόφησης πραγματοποιήθηκε ανάλυση της αέριας φάσης με αναλυτή FTIR και τα στάδια βαθμονόμησης του και βελτιστοποίησης της διακριτικής του ικανότητας αποτελούν επίσης αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (60 °C - 70 °C), της σύστασης της ΜΕΑ (1 wt.% - 5 wt.%) καθώς και της σύστασης του βενζολίου στο εισερχόμενο αέριο (1000 ppmv – 2000 ppmv) στη διαλυτότητα. Επιδιώκεται να προσδιοριστεί η ικανότητα των διαλυμάτων ανθρακικού καλίου να χρησιμοποιούν για τον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης πριν το στάδιο της μεθανοποίησης κατά την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου. Η μελέτη στοχεύει να προσδιορίσει διαλύματα αποδοτικά ως προς την απορρόφηση CO₂, να μελετήσει την επίδραση των πηκτών στην απορρόφηση του καθώς επίσης να εξετάσει την ακαταλληλότητα των διαλυμάτων για απομάκρυνση ή δέσμευση αρωματικών υδρογονανθράκων σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με της μεθόδους φυσικής απορρόφησης. Επιπλέον εξετάζεται η ικανότητα μεθόδων FTIR να προσδιορίσουν τη σύσταση του εξερχομένου αερίου από διεργασίες χημικής απορρόφησης.

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή πειραματικής διάταξης και μεθοδολογία δοκίμων

3.1 Πειραματικές διατάξεις

Στην επιστημονική βιβλιογραφία έχει χρησιμοποιηθεί πληθώρα διαφορετικών πειραματικών διατάξεων και ειδών αναλύσεων για τον πειραματικό προσδιορισμό της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα καθώς και του ποσοστού απομάκρυνσης των πισσών από το αέριο ρεύμα. Στις διατάξεις αυτές επιδιώκεται η βελτιστοποίηση και ο έλεγχος της μεταφοράς μάζας, προκειμένου να γίνεται πιο γρήγορα και αποδοτικά η απορρόφηση, γεγονός που σημαίνει την αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης. Επιπλέον, πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων κατά την μέτρηση των πειραματικών μεγεθών, γεγονός που προϋποθέτει την χρήση εξειδικευμένων μεθόδων και ειδών ανάλυσης. Οι κυριότεροι μηχανισμοί οι οποίοι ευνοούν την μεταφορά μάζας και επιτυγχάνουν καλύτερη απορρόφηση είναι:

- Η δημιουργία λεπτών φιλμ υγρής φάσης τα οποία διαρρέουν διάμεσου της αέριας φάσης.
- Ο ψεκασμός της υγρής φάσης στην αέρια φάση μέσω του οποίου δημιουργούνται μικρά σταγονίδια.
- Ο διαχωρισμός της αέρας φάσης σε φυσαλίδες οι οποίες διαχέονται στην υγρή φάση.

Επιπροσθέτως τα είδη ανάλυσης διαχωρίζονται ανάλογα με την ανάλυση της κάθε φάσης:

- Διατάξεις χωρίς ανάλυση υγρής ή αέριας φάσης.
- Διατάξεις με ανάλυση αέριας φάσης.
- Διατάξεις με ανάλυση υγρής φάσης.
-

3.1.1 Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής

Ο αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής (stirred reactor) είναι από τους πιο συνηθισμένους και ευρέως χρησιμοποιούμενους αντιδραστήρες, κυρίως λόγω της ευκολίας κατασκευής τους και της απλότητας της λειτουργίας τους. Στα πειράματα απορρόφησης χρησιμοποιούνται κυρίως σε πειραματικές μεθόδους που περιλαμβάνουν διακοπτόμενα πειράματα. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διάταξης είναι ότι οι ρυθμοί απορρόφησης μπορούν να μετρηθούν χρησιμοποιώντας ένα υγρό με μια και μόνο γνωστή σύνθεση. Η ανάλυση της υγρής φάσης δεν απαιτείται εφόσον ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι γνωστός, καθώς η μείωση της πίεσης είναι ο μονός καθοριστικός παράγοντας για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων. Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι ο αναδευτήρας που περιέχει πρέπει να κινείται από έναν κινητήρα σταθερής ταχύτητας. Ένα σχήμα αυτού του τύπου αντιδραστήρα που λειτουργεί σε διακοπτόμενα πειράματα απεικονίζεται στο Σχήμα 3- 2. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από τρία μέρη, την κάτω φλάντζα στην πλευρά του υγρού, την άνω φλάντζα αερίου και έναν σωλήνα με επένδυση μεταξύ τους. Ένας αισθητήρας πίεσης είναι τοποθετημένος στην φλάντζα αερίου που σε συνδυασμό με κατάλληλο σύστημα συλλογής δεδομένων επιτρέπει τη μέτρηση της θερμοκρασίας της φάσης αερίου και υγρού. Ο αντιδραστήρας επιπλέον περιέχει και κατάλληλες σωληνώσεις εισόδου και εξόδου για το αέριο και το υγρό. Τόσο η φάση αερίου όσο και η φάση υγρού αναδύονται από πτερωτές, οι οποίες είναι τοποθετημένες στον ίδιο άξονα. Τέλος, μέσω του μανδύα του αντιδραστήρα κυκλοφορεί νερό ή λάδι προκειμένου να εξασφαλιστούν ισοθεμικές συνθήκες [49]. Συγκεκριμένα, έγινε χρήση αυτού του είδους αντιδραστήρα για την μέτρηση της απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε μη υδατικά διαλύματα [50], αλλά και σε υδατικά με την προσθήκη αμινών

[51], [52] με την τροποποίηση ότι χρησιμοποιήθηκαν έξι πτερωτές. Επιπροσθέτως, μετρήσεις απορρόφησης σε υδατικά διαλύματα με την προσθήκη αμινών πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρες αναδεδυμένης δεξαμενής με τέσσερις πτερωτές [53]. Τέλος τέτοιοι αντιδραστήρες με δυο πτερωτές έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της κινητικής αντιδράσεων απορρόφησης [54], τον υπολογισμό απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε 1,8-Diamino-p-menthane [55], αλλά και σε πειράματα που δεν αφορούν την απορρόφηση CO₂, όπως την απορροφήση οζοντος (O₃) σε οξίνα υδατικά διαλύματα [56].

3.1.2 Στήλη υγρών τοιχωμάτων

Αυτή η διάταξη έχει τη μορφή ενός κάθετου κυλινδρικού σωλήνα συνήθως κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Το υγρό αντλείται μέσω του εσωτερικού του σωλήνα. Με αυτόν τον τρόπο, το υγρό υπερχειλίζει και κατανέμεται ομοιόμορφα με την μορφή λεπτής μεμβράνης κατά μήκος της εξωτερικής επιφάνειας του σωλήνα. Το αέριο εισέρχεται από την βάση της διάταξης και έρχεται σε επαφή με το υγρό κατά αντίρροπή. Ο θάλαμος απορρόφησης είναι ένας γυάλινος κύλινδρος ο οποίος περικλείεται από ένα χιτώνιο. Μέσω αυτού του χιτωνίου κυκλοφορεί νερό γύρω από τον θάλαμο προκειμένου να εξασφαλιστούν ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Ο ρυθμός απορρόφησης μετράται από το εξερχόμενο αέριο ως διαφορά των συγκεντρώσεων των συστατικών του μεταξύ εισόδου και εξόδου. Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η πιθανή εμφάνιση κυματισμών στην επιφάνεια του φιλμ, γεγονός που μπορεί να εμφανίσει σφάλματα στα πειραματικά αποτελέσματα. Τέτοιες συμπεριφορές του υγρού μπορούν να αποφευχθούν ωστόσο με τη χρήση ειδικών επιφανειοδραστικών παραγόντων. Ένα ακόμη μειονέκτημα το οποίο ονομάζεται λιμνάζουσα επίστρωση (stagnant layer end effect), είναι ο σχηματισμός ενός άκαμπτου αδρανούς φιλμ επιφανειακά ενεργού υγρού το οποίο συσσωρεύεται και παραμένει στον πυθμένα της διάταξης. Επομένως, για υπολογισμούς απορρόφησης σε αυτή τη διάταξη πρέπει να συνυπολογιστεί αυτό το φαινόμενο και να πραγματοποιηθούν τυχόν διορθώσεις στο συνολικό ύψος του φιλμ [49]. Η σχηματική αναπαράσταση μιας στήλης υγρών τοιχωμάτων φαίνεται στο Σχήμα 3- 2. Διατάξεις απορρόφησης με στήλη υγρών τοιχωμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη του ρυθμού απορρόφησης και της διαλυτότητας διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικά διαλύματα μονοαιθαλοαμίνης (MEA) και πιπεραζίνης (PZ), [57],[58] καθώς και για την μελέτη του φαινομένου Gibbs-Marangoni που έχει σχέση με την μελέτη της επιφανειακής τάσης των υγρών [59].

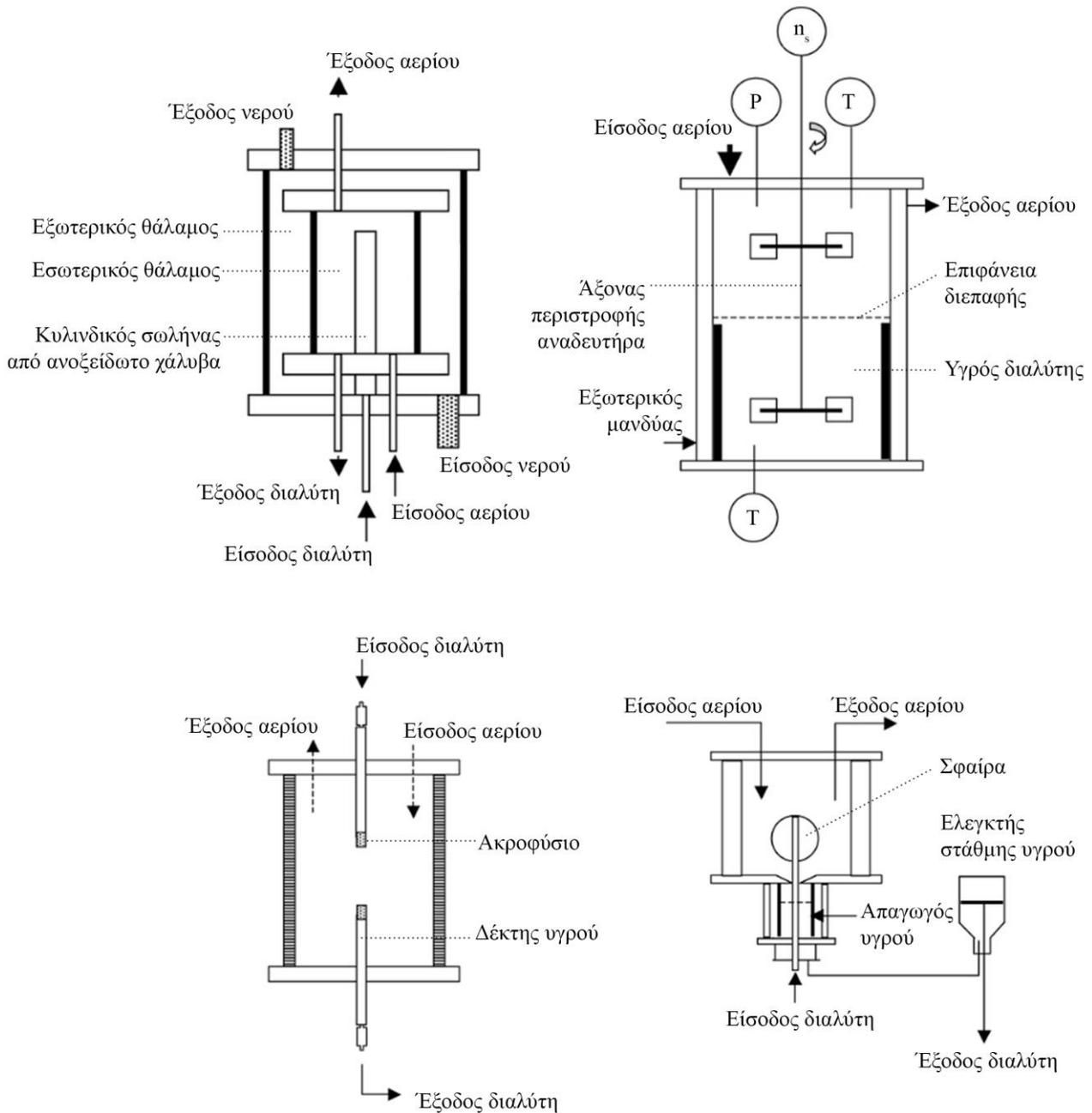
3.1.3 Απορροφητής υγρής σφαίρας

Ο απορροφητής αυτού του τύπου είναι σε μεγάλο βαθμό παρόμοιος με την στήλη υγρών τοιχωμάτων ωστόσο δημιουργήθηκε προκειμένου να λύσει τα διάφορα προβλήματα που δημιουργούνται κατά την χρήση του. Ένας τυπικός απορροφητής υγρής σφαίρας φαίνεται στο Σχήμα 3- 2. Ο θάλαμος απορρόφησης είναι ένας γυάλινος κύλινδρος με μανδύα, ο οποίος είναι τοποθετημένος μεταξύ δυο χαλύβδινων φλαντζών. Το υγρό το οποίο λειτουργεί ως απορροφητής ρέει από την επιφάνεια μιας σφαίρας, η οποία στηρίζεται από έναν κάθετο σωλήνα ο οποίος την διαπερνά αντιδιαμετρικά. Μέσω του σωλήνα αυτού, το υγρό ρέει από την κορυφή στην επιφάνεια της σφαίρας και με αυτό τον τρόπο δημιουργείται στην εξωτερική της πλευρά ένα λείο φιλμ. Στη συνέχεια το υγρό ρέει στο εξωτερικό μέρος του σωλήνα και συσσωρεύεται στον απαγωγό υγρού. Η ροή του ρευστού είναι μεταβλητή προκειμένου να εξασφαλιστεί σταθερό πάχος του φιλμ στην επιφάνεια της σφαίρας. Το μήκος μεταξύ του κάτω μέρους της σφαίρας και του ύψους του υγρού στον απαγωγό ελέγχεται από έναν ελεγκτή στάθμης υγρού. Οι ρυθμοί απορρόφησης μπορούν να εκτιμηθούν με την χρήση ενός μετρητή σάπωνας (soap-film meter). Τα κυρία πλεονεκτήματα αυτού του είδους απορροφητή συγκριτικά με έναν απορροφητή στήλης υγρών τοιχωμάτων είναι η μείωση του φαινομένου της λιμνάζουσας επίστρωσης καθώς και η μείωση των επιφανειακών κυματισμών [49]. Συγκριμένα σε απορροφητή υγρής σφαίρας έχουν γίνει πειράματα για

τις φυσικοχημικές ιδιότητες της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικά διαλύματα μεθυλδιεθλοαμίνης (MDEA) [60].

3.1.4 Απορροφητής τζετ στρωτής ροής

Σε αρκετές περιπτώσεις στη βιβλιογραφία γίνεται η χρήση απορροφητή με τζετ στρωτής ροής. Ένα σχέδιο της διάταξης που χρησιμοποιείται παρουσιάζεται στο Σχήμα 3- 2. Ο θάλαμος απορρόφησης είναι ένας γυάλινος κύλινδρος ο οποίος περικλείεται από ένα χιτώνιο. Το υγρό εισάγεται στο θάλαμο μέσω ενός σωλήνα εισόδου. Στο τέλος αυτού του σωλήνα τοποθετείται κατάλληλο ακροφύσιο το οποίο έχει την μορφή μιας κυκλικής οπής σε ένα χαλύβδινο φύλλο. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται ένας πίδακας υγρού διαλύματος πολύ μικρής διαμέτρου ο οποίος ρέει προς τα κάτω μέσα σε μια ατμόσφαιρα του αερίου προς απορρόφηση και καταλήγει σε έναν δεκτή όπου και συλλέγεται. Ο συλλέκτης είναι μια τριχοειδής οπή η οποία έχει διανοιχθεί σε μια ράβδο. Το ύψος της στάθμης του υγρού ελέγχεται και σε αυτή τη διάταξη με έναν μετρητή σάπωνας. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι το μήκος του πίδακα δεν μπορεί να μεταβάλλεται σε ευρύ φάσμα, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι υπάρχει περιορισμός στο εύρος της περιοχής διεπιφάνειας αερίου και υγρού. Η συγκέντρωση του αερίου διαλύματος μεταβάλλεται με την αλλαγή της συνολικής πίεσης στη συσκευή και έτσι μπορεί να μετρηθεί εύκολα. Ωστόσο σε αυτή την περίπτωση δεν είναι επιθυμητή η εισαγωγή αδρανούς αερίου, καθώς έτσι αλλάζει η μερική πίεση του διαλυτού αερίου και συνεπώς μπορεί να εμφανιστούν αβεβαιότητες σχετικά με την αντίσταση στην πλευρά του αερίου. Ο χρόνος επαφής μεταξύ του υγρού διαλύματος με το αέριο ρεύμα προσδιορίζεται από το μήκος και την διάμετρο του πίδακα, καθώς και από την ταχύτητα ροής του υγρού και είναι ανεξάρτητος από την πυκνότητα και το ιξώδες του υγρού [49]. Τέτοιες διατάξεις έχουν χρησιμοποιηθεί για την λήψη πειραματικών δεδομένων που αφορούν την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικά διαλύματα μεθυλδιεθλοαμίνης [60],[53] και διαιθλοαμίνης [53].



Σχήμα 3-1: Πάνω αριστερά: Στήλη υγρών τοιχωμάτων, πάνω δεξιά: Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής, κάτω αριστερά: Τζετ στρωτής ροής, κάτω δεξιά: Απορροφητής υγρής σφαίρας [49].

3.1.5 Αντιδραστήρας στήλης φυσαλίδων

Οι αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδων ανήκουν στη γενική κατηγορία πολυφασικών αντιδραστήρων που αποτελούνται από τρεις κυρίες κατηγορίες, τους αντιδραστήρες βραδείας κλίνης (σταθερή ή κλίνη με συσκευασίες – fixed or packed bed), τους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης και τους αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδων. Ένας αντιδραστήρας στήλης φυσαλίδων είναι ουσιαστικά ένα κυλινδρικό δοχείο το οποίο περιλαμβάνει ένα διανομέα αερίου στον πυθμένα του. Το αέριο

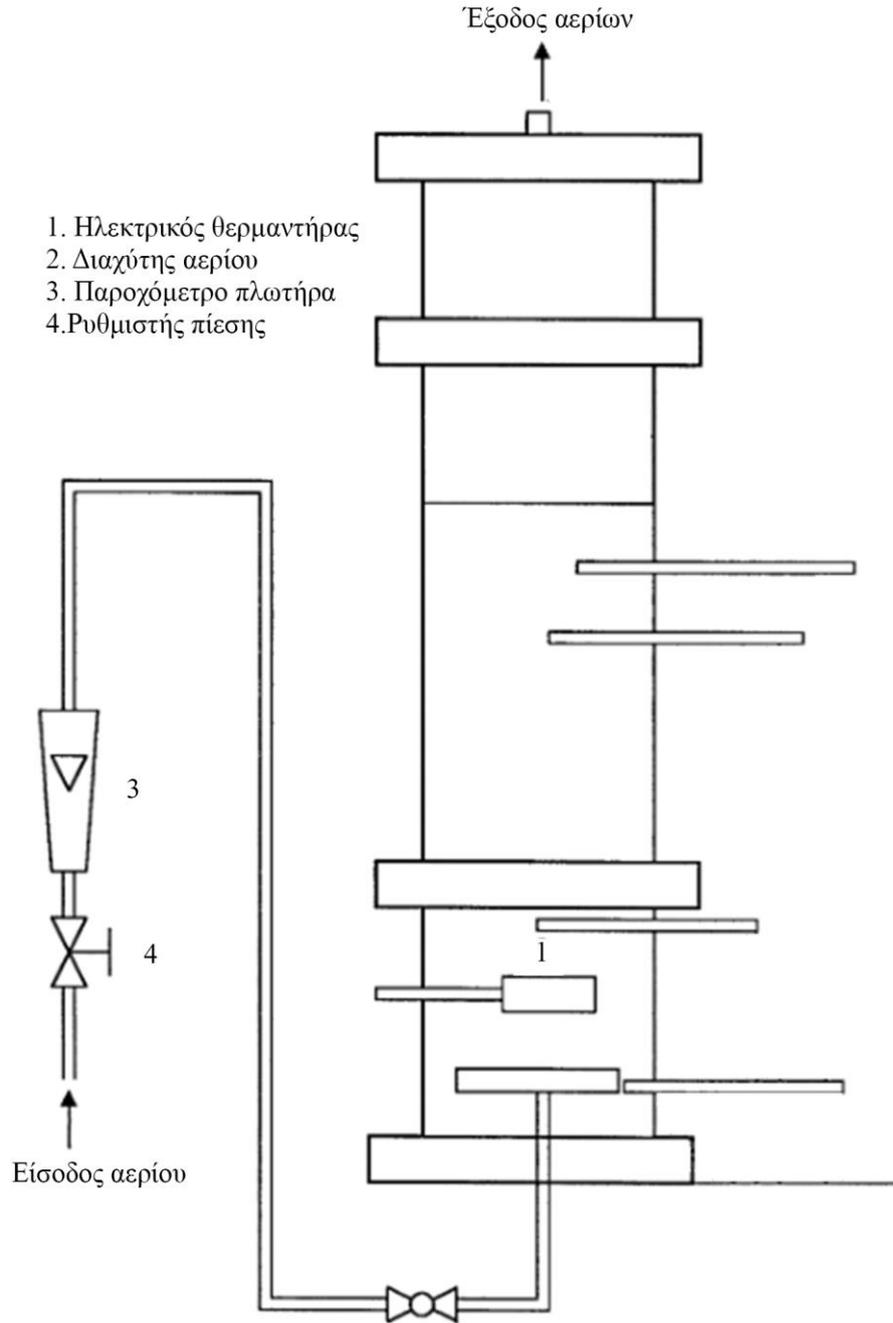
διοχετεύεται με τη μορφή φυσαλίδων είτε σε υγρή φάση είτε σε εναιώρημα υγρού-στερεού. Τέτοιου είδους αντιδραστήρες, οι οποίοι περιλαμβάνουν και κάποιου είδους στερεή φάση ονομάζονται αντιδραστήρες πολλού με στήλη φυσαλίδων (slurry bubble column reactors). Οι στήλες φυσαλίδων χρησιμοποιούνται σε χημικές, πετροχημικές, βιοχημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε χημικές διεργασίες οι οποίες περιλαμβάνουν αντιδράσεις όπως η οξειδωση, η χλωρίωση, η αλκυλίωση, ο πολυμερισμός και η υδρογόνωση, στην παρασκευή συνθετικών καυσίμων με μεθόδους μετατροπής αέριων και σε βιοχημικές διεργασίες όπως ζύμωση και βιολογική επεξεργασία λυμάτων. Μια πολύ σημαντική διαδικασία η οποία πραγματοποιείται σε τέτοιους αντιδραστήρες είναι η σύνθεση Fischer-Tropsch, η οποία είναι η έμμεση διαδικασία υγροποίησης του άνθρακα για την παραγωγή καυσίμων μεταφοράς, τη σύνθεση μεθανόλης και την παραγωγή άλλων συνθετικών καυσίμων τα οποία είναι πολύ πιο επωφελή για το περιβάλλον από τα καύσιμα που προέρχονται από το πετρέλαιο.

Οι αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδων χρησιμοποιούνται σε τέτοια πληθώρα διεργασιών καθώς συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, τόσο στο σχεδιασμό, όσο και στη λειτουργία τους. Αρχικά, παρουσιάζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας και μάζας, δηλαδή υψηλούς συντελεστές μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Επιπλέον, δεν απαιτούν μεγάλη συντήρηση και χαρακτηρίζονται από μικρό λειτουργικό κόστος καθώς δεν έχουν καθόλου κινητά μέρη και είναι συμπαγείς κατασκευές. Επιπλέον, η δυνατότητα προσθήκης ή απόσυρσης καταλύτη κατά τη λειτουργία τους χωρίς να χρειάζεται ιδιαίτερη διεργασία, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα τους.

Λόγω της βιομηχανικής τους σημασίας, αλλά και του ευρέως πεδίου εφαρμογής τους, ο σχεδιασμός και η ανάπλαση των αντιδραστήρων στήλης φυσαλίδων, καθώς και η διερεύνηση των υδροδυναμικών αλλά και των επιχειρησιακών τους παραμέτρων έχει αποκτήσει μεγάλη προσοχή τα τελευταία είκοσι χρόνια. Πρόσφατες έρευνες οι οποίες περιλαμβάνουν στήλες φυσαλίδων επικεντρώνονται στα ακόλουθα θέματα [61]:

- Μελέτες για την κατακράτηση αερίου [62], [63], [64], [65], [66], [67],[68],[69].
- Χαρακτηριστικά των φυσαλίδων [70], [71], [72], [73], [74], [75].
- Έρευνες της ροής και της δυναμικής των ρευστών [76], [77], [78], [79], [80], [81].
- Έρευνες που αφορούν την μεταφορά θερμότητας [82], [83], [84], [85], [86].
- Έρευνες που αφορούν την μεταφορά μάζας [87], [88], [89], [90], [91].

Σε αυτές τις έρευνες μελετάται η επίδραση των διαστάσεων της στήλης, του σχεδιασμού του εσωτερικού της στήλης, των συνθήκων λειτουργίας, όπως η πίεση και η θερμοκρασία, η επίδραση της επιφανειακής ταχύτητας του αερίου καθώς και οι συγκεντρώσεις. Πάρα το γεγονός ότι υπάρχει πολύ μεγάλος αριθμός μελετών στη βιβλιογραφία, οι αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδων δεν είναι καλά κατανοητοί κυρίως λόγω της εστίασης που υπάρχει στην πλειονότητα αυτών των μελετών σε μια μόνο φάση, είτε αυτή είναι η αέρια, είτε η υγρή. Ωστόσο, το κύριο σημείο ενδιαφέροντος πρέπει να είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των φάσεων, οι οποίες είναι στενά συνδεδεμένες μεταξύ τους.



Σχήμα 3-2: Αντιδραστήρας στήλης φυσαλίδων [82].

3.1.6 Είδη ανάλυσης

Σημαντικό είναι όπως προαναφέρθηκε να πραγματοποιηθεί και ένας διαχωρισμός ως προς τον τρόπο ανάλυσης που έχει χρησιμοποιηθεί. Στα διακοπτόμενα πειράματα, συνήθως πραγματοποιείται μέτρηση της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα με την χρήση της καταστατικής εξίσωσης και χωρίς την χρήση κάποιου αναλυτή. Μετά την εισαγωγή του CO_2 στην εκάστοτε εγκατάσταση, με γνωστό τον όγκο του προθερμαντή στον οποίο βρισκόταν το διοξείδιο του άνθρακα, μετράται η τελική θερμοκρασία και πίεση στην οποία φτάνει, όταν θεωρηθεί ότι το σύστημα έχει ισορροπήσει. Έτσι, με γνώση και των αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων μπορούν να υπολογιστούν βάση της καταστατικής εξίσωσης των τέλειων αέριων τα mol του διοξειδίου του άνθρακα που εισήχθησαν. Στη συνέχεια

υπολογίζεται η πίεση ισορροπίας και από αυτήν προκύπτει η διαφορά πίεσης από την αρχική. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται μέσω της καταστατικής τα mol της απορρόφησης.

Στα πειράματα στα οποία μελετάται η συνεχής ροή αερίου η χρήση της παραπάνω μεθόδου είναι αδύνατη. Στα πειράματα αυτά απαιτείται η συνεχής μέτρηση και ανάλυση του αερίου ρεύματος. Η ανάλυση του αερίου ρεύματος μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση αναλυτών αερίου όπως αναλυτές υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR), χρωματογράφο αερίων (Gas Chromatograph), αναλυτή με μη διαπερατό αισθητήρα υπέρυθρων (NDIR) και άλλα. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκε αναλυτής υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR για την ανάλυση σε πραγματικό χρόνο του αερίου ρεύματος.

Σε αρκετές μελέτες πραγματοποιείται και ανάλυση του υγρού στο οποίο πραγματοποιείται η απορρόφηση ή πραγματοποιείται συμπίκνωση των του διφασικού ρεύματος πριν αυτό εισέλθει στον αναλυτή αερίων. Η ανάλυση του υγρού ρεύματος πραγματοποιείται είτε με την μετατροπή του σε αέριο και την είσοδο του σε δεύτερο χρόνο σε αναλυτή αερίων, είτε με την χρήση αναλυτών που έχουν την δυνατότητα να αναλύσουν υγρά συστατικά. Τέτοιοι αναλυτές μπορεί να είναι αναλυτές φασματοσκοπίας μαγνητικού συντονισμού (NMR analyzers), αναλυτές άνθρακα (Carbon analysers) και αναλυτές φασματοσκοπίας υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-Visible analyzers). Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας πίνακας στον οποίο εμπεριέχονται μελέτες με διαφορετικού τύπου αναλύσεις σε διάφορες διατάξεις.

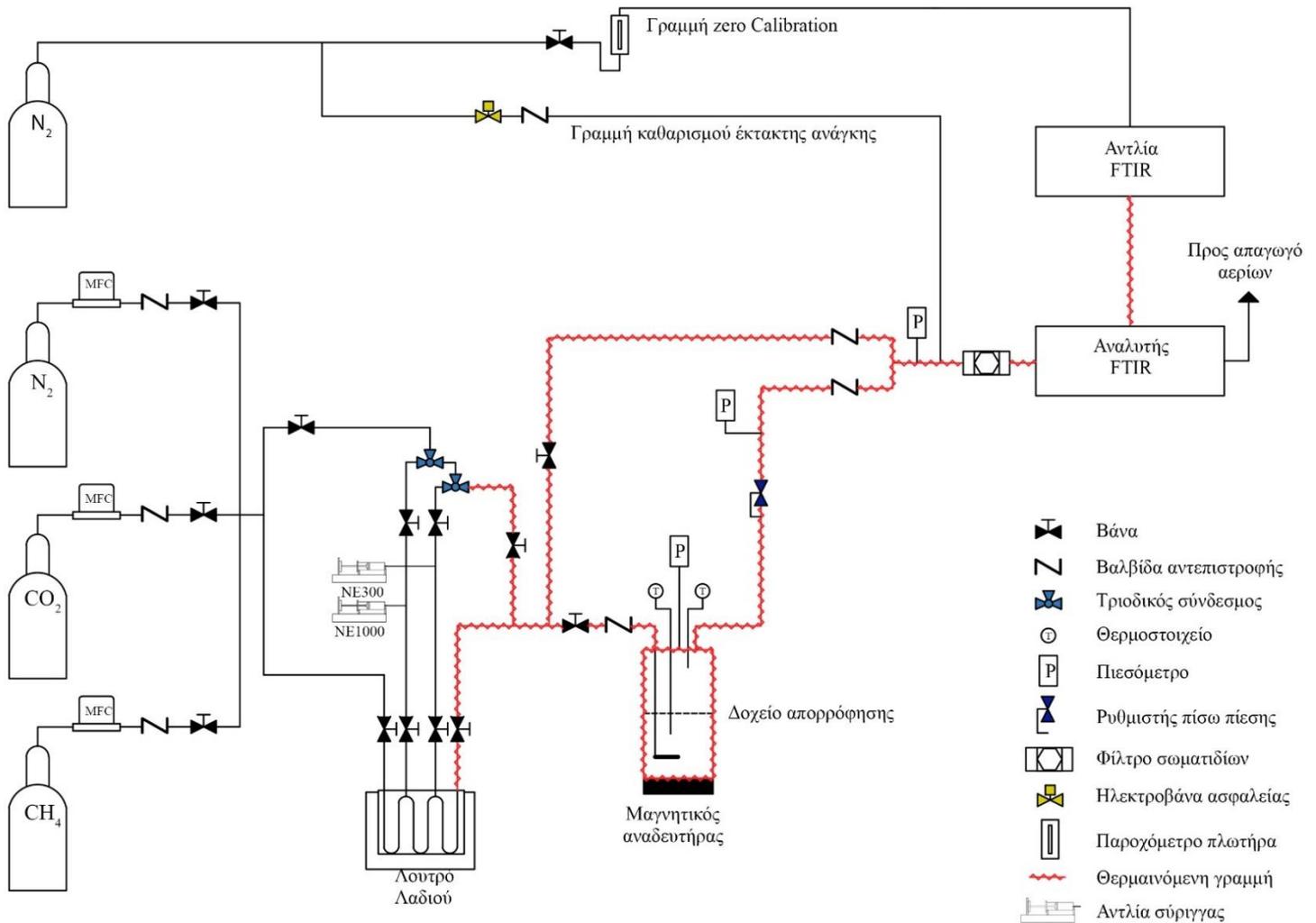
Πίνακας 3-1: Είδη ανάλυσης και αναλυτές από διάφορους ερευνητές που ανασκοπήθηκαν

Ερευνητής	Σύστημα	Είδος ανάλυσης	Αναλυτής
Vazquez [59]	Στήλη υγρών τοιχωμάτων	Καταστατική εξίσωση	-
Vasquez [92]	Αντιδραστήρας στήλης φουσαλίδων	Καταστατική εξίσωση	-
Navaza [93]	Αντιδραστήρας στήλης φουσαλίδων	Καταστατική εξίσωση	-
Al-Ghawas [60]	Απορροφητής τζετ στρωτής ροής και απορροφητής υγρής σφαίρας	Καταστατική εξίσωση	-
Littel [50]	Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής	Καταστατική εξίσωση	-
Kucka [54]	Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής	Καταστατική εξίσωση	-
Blauwhoff [51]	Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής	Καταστατική εξίσωση	-
Li [55]	Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής	Καταστατική εξίσωση	-
Behr [94]	Αντιδραστήρας στήλης φουσαλίδων	Ανάλυση αέριας φάσης	FTIR
Fleischer [95]	Αντιδραστήρας στήλης φουσαλίδων	Ανάλυση αέριας φάσης	FTIR
Cheng [96]	Αντιδραστήρας στήλης φουσαλίδων	Ανάλυση αέριας φάσης	NDIR
Yeh [97]	Διάταξη με πληρωτικό υλικό	Ανάλυση αέριας φάσης	FTIR
Dang [57]	Στήλη υγρών τοιχωμάτων	Ανάλυση αέριας φάσης	PIR Carbon Analyzer
Rinker [53]	Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής και απορροφητής τζετ στρωτής ροής	Ανάλυση αέριας φάσης	GC

Zhang [98]	Αντιδραστήρας αναδεδυόμενης δεξαμενής	Ανάλυση υγρής φάσης	UV-Visible Spectrometer
Cullinane [58]	Στήλη υγρών τοιχωμάτων	Ανάλυση υγρής φάσης	NMR
Glasscock [52]	Αντιδραστήρας αναδεδυόμενης δεξαμενής	Ανάλυση υγρής φάσης	Carbon Analyzer

3.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη κατασκευάστηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων που στεγάζεται στο κτήριο Ο των Μηχανολόγων Μηχανικών. Στο Σχήμα 3- 5 φαίνεται το μονογραμμικό σχέδιο της διάταξης το οποίο στην συνέχεια θα παρουσιαστεί λεπτομερώς. Η διάταξη περιλαμβάνει τέσσερις ρυθμιστές παροχής μάζας (Mass Flow Controllers), οι οποίοι ρυθμίζουν την παροχή των αερίων στις επιθυμητές ποσότητες καθώς και δύο αντλίες σύριγγας (Syringe Pumps), οι οποίες ρυθμίζουν τις παροχές των πιασών καθώς και την πλήρωση του συστήματος με επιπλέον υγρασία όταν χρειάζεται. Για την θέρμανση της εγκατάστασης υπάρχουν τρεις θερμαντικές ταινίες οι οποίες διατηρούν την διάταξη στις επιθυμητές θερμοκρασίες. Η απορρόφηση γίνεται σε έναν αναδεδυόμενο αντιδραστήρα ο οποίος διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία και εν συνεχεία υπάρχει ένας ρυθμιστής ανάντι πίεσης για να γίνονται τα πειράματα στις επιθυμητές πιέσεις.



Σχήμα 3-3: Μονογραμμικό σχέδιο της εγκατάστασης.

Τέλος, το αέριο προς ανάλυση, μέσω φίλτρου σωματιδίων καταλήγει στον φορητό αναλυτή αερίων GASMET DX-4000 για να γίνει η ανάλυση και στη συνέχεια αφού το μείγμα που αναλύθηκε συμπυκνωθεί, οδηγείται στον απαγωγό αερίων. Η διάταξη στηρίζεται σε προφίλ αλουμινίου (ITEM) και έχει την δυνατότητα να μετακινηθεί με ρόδες. Επιπλέον, κάτω μέρος του δοχείου απορρόφησης υπάρχει μαγνητικός αναδευτήρας για την ανάδευση του υγρού διαλύματος μέσα στο δοχείο καθώς και βαλβίδες αντεπιστροφής οι οποίες δεν επιτρέπουν τη ροή προς την αντίθετη κατεύθυνση. Τα σήματα μέτρησης και ελέγχου για την παροχή των αερίων, καθώς και για τις διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες που επικρατούν σε διάφορα σημεία της διάταξης καταγράφονται μέσω του λογισμικού DASYLAB σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ακολουθεί αναλυτικότερη περιγραφή των συνιστωσών της διάταξης απορρόφησης.



Σχήμα 3-4: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης που κατασκευάστηκε στο ΕΜΠ.

3.2.1 Σύστημα στήριξης της εγκατάστασης

Η εγκατάσταση στηρίχθηκε σε έναν μεταλλικό σκελετό από προφίλ αλουμίνιου ITEM ο οποίος προϋπήρχε και είχε κατασκευαστεί με σκοπό τη στήριξη των επιμέρους συνιστωσών της διάταξης η οποία χρησιμοποιήθηκε στη προηγούμενη έρευνα των διακοπτόμενων πειραμάτων [99]. Τα προφίλ συνδυάζονται μεταξύ τους λόγω της ειδικής διατομής τους και με την χρήση ενός εξαρτήματος σφήνωσης το οποίο εισέρχεται στη διατομή, σχηματίζοντας με αυτόν το τρόπο μια στιβαρή κατασκευή. Σε αυτόν τον προϋπάρχον σκελετό προσδέθηκαν γωνίες για την στήριξη των αντλιών σύριγγας και του ηλεκτρολογικού πίνακα καθώς και μεταλλικές λαμαρίνες για την στήριξη του ρυθμιστή πίσω πίεσης και των ρυθμιστών παροχής μάζας. Επιπλέον διανοίχθηκαν σπές όπου στηρίχθηκαν ντίξες διαμέτρου M8 όπου στερεώθηκε βάση για την στήριξη του μαγνητικού αναδευτήρα.

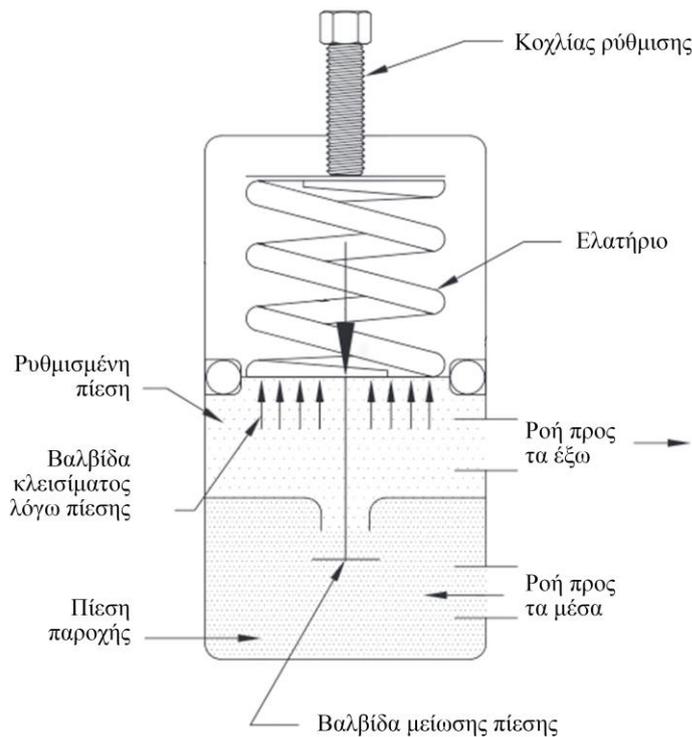
3.2.2 Σύστημα τροφοδοσίας και ανάμειξης

Το σύστημα τροφοδοσίας και ανάμειξης αέριων και υγρών αποτελείται από τις φιάλες των αέριων, τους ρυθμιστές ροής και τις αντλίες σύριγγας, και η ανάμειξη έγινε σε 3 κόμβους ανάμειξης.

3.2.2.1 Φιάλες αέριων

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά αέρια και συνολικά τέσσερις φιάλες αέριων. Οι φιάλες αυτές αγοράστηκαν από την εταιρία Air Liquide και έχουν όγκο 50 lt η καθεμία. Συγκεκριμένα, μία φιάλη αζώτου καθαρότητας 99,999 % η οποία χρησιμοποιήθηκε για εργασίες που χρειαζόταν πολύ μεγάλη καθαρότητα αδρανούς αερίου, δηλαδή την λήψη του φάσματος βάσης για την κάθε ένωση που αναλύθηκε, την βαθμονόμηση του αναλυτή FTIR πριν από κάθε πειραματική διαδικασία και τον καθαρισμό του πριν από το κλείσιμο. Επιπλέον, αγοράστηκαν μια φιάλη αζώτου μικρότερης καθαρότητας (99,8 %), μια φιάλη διοξειδίου του άνθρακα καθαρότητας 99,7 % και μια φιάλη μεθανίου καθαρότητας 99,995 %. Το διοξείδιο του άνθρακα στη φιάλη είναι σε υγρή μορφή υπό πίεση 50 bar (15 °C), ενώ οι φιάλες αζώτου και μεθανίου βρίσκονται σε αέρια μορφή υπό πίεση 200 bar (15 °C) [100].

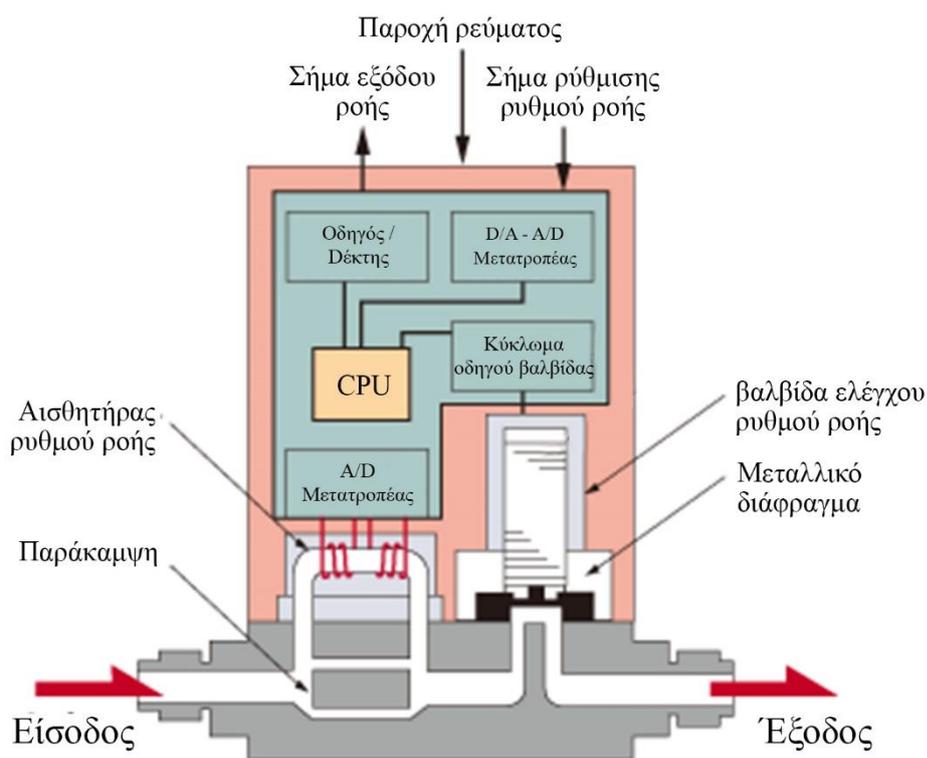
Για την ρύθμιση της πίεσης στην έξοδο κάθε φιάλης συνδέονται σε σειρά μειωτήρες πίεσης. Κατά την λειτουργία του ρυθμιστή, παράγεται μια δύναμη αναφοράς από ένα ελατήριο το οποίο ανοίγει μια βαλβίδα όπως φαίνεται στο σχήμα Σχήμα 3-5. Το άνοιγμα της βαλβίδας επιτρέπει την ροή του αερίου να αυξήσει την πίεση κάτω από το ελατήριο μέχρι να φτάσει το επιθυμητό σημείο όπου η δύναμη που παράγεται λόγω της πίεσης κλείνει ξανά την βαλβίδα. Η δύναμη αναφοράς ρυθμίζεται με την σύσφιξη ενός κοχλίου και η τιμή της επιθυμητής παροχής λαμβάνεται από ένα πιεσόμετρο που βρίσκεται στην έξοδο της ροής από τον μειωτήρα πίεσης [101].



Σχήμα 3-5: Τομή ενός τυπικού μειωτήρα πίεσης [101], δεξιά: Μειωτήρας πίεσης της διάταξης τοποθετημένος σε φιάλη αερίου αζώτου.

3.2.2.2 Ρυθμιστής παροχής μάζας αερίου

Η βασική αρχή με την οποία λειτουργεί ένας ρυθμιστής παροχής μάζας αερίου είναι μέσω ενός θερμικού αισθητήρα. Αυτός αποτελείται από ένα μικρό σωλήνα ο οποίος τυλίγεται στο εξωτερικό του από δυο στοιχεία αντίστασης - θερμόμετρα. Ο αισθητήρας αυτός θερμαίνεται με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος στα στοιχεία. Μια σταθερή αναλογία αερίου ρέει μέσω του σωλήνα του αισθητήρα και η ψύξη του δημιουργεί μια διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δυο στοιχείων. Η αλλαγή στην αντίσταση λόγω αυτής της διαφοράς θερμοκρασίας μετράται ως ηλεκτρικό σήμα. Επιπλέον, η διαφορά θερμοκρασίας που δημιουργείται μεταξύ των στοιχείων εξαρτάται από την ροή μάζας και είναι συνάρτηση της πυκνότητας, της ειδικής θερμοχωρητικότητας και του ρυθμού ροής του αερίου. Η ροή μάζας συνήθως εμφανίζεται ως όγκος αερίου και μετράται είτε σε κανονικά κυβικά εκατοστά ανά λεπτό (sccm), είτε σε πρότυπα λίτρα ανά λεπτό (SLM). Η μετατροπή της μαζικής ροής σε ροή όγκου σε κανονικές συνθήκες (0 °C και 1 atm) γίνεται ηλεκτρονικά εντός του ρυθμιστή ροής. Η διαφορά θερμοκρασίας γραμμικοποιείται και ενισχύεται σε ένα σήμα εξόδου ροής από 0-5 V. Το σήμα εξόδου συγκρίνεται με το εξωτερικό σήμα του ρυθμιστή του ρυθμιστή παροχής μάζας και με την σύγκριση που γίνεται μεταξύ τους προκύπτει ένα σήμα σφάλματος το οποίο κατευθύνει τη βαλβίδα ελέγχου για να ανοίξει ή να κλείσει έτσι ώστε να διατηρηθεί μια σταθερή ροή παροχής του αερίου [102],[103]. Το εσωτερικό ενός ρυθμιστή ροής φαίνεται στο Σχήμα 3-6.

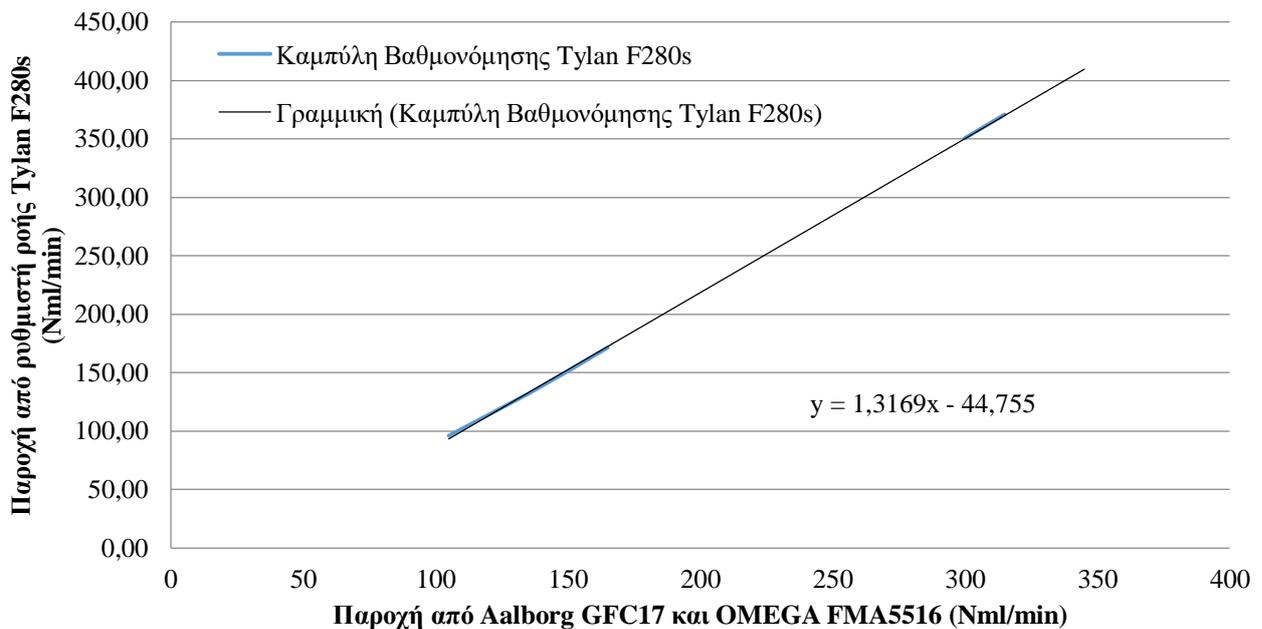


Σχήμα 3-6: Το εσωτερικό ενός ρυθμιστή παροχής μάζας αερίου

Η διάταξη περιλαμβάνει ρυθμιστές παροχής μάζας οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την ρύθμιση των παροχών των αερίων που θα αναμειχθούν και θα περάσουν από το δοχείο απορρόφησης. Η παροχή του μεθανίου (CH_4) ρυθμίζεται από ένα ρυθμιστή 200 NmL/min Aalborg GFC17, η παροχή του αζώτου (N_2) από ένα 2 NL/min Omega FMA5516 και η παροχή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) από ένα 700 NmL/min Tylan F280s. Στην εγκατάσταση υπάρχει και ένα 30 NmL/min HORIBA STEC το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελλοντική χρήση, ή σε περίπτωση ανάγκης αραίωσης του μίγματος. Οι ρυθμιστές παροχής μάζας Aalborg GFC17 και OMEGA FMA5516 αγοράστηκαν από την εταιρία

παραγωγής τους και χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση των Tylan F280s και HORIBA STEC που προϋπήρχαν σε παλαιότερη εγκατάσταση του εργαστήριου. Η βαθμονόμηση έγινε τοποθετώντας τους ρυθμιστές ροής σε σειρά. Αρχικά συνδέθηκε ο προς βαθμονόμηση ρυθμιστής ροής ο οποίος συνδέθηκε με κατάλληλα ποτενσιόμετρα τα οποία είναι με την σειρά τους συνδεδεμένα σε οθόνη ένδειξης.

Ο βαθμονομημένος ρυθμιστής ροής επιλέχθηκε να λειτουργεί σε ρύθμιση PURGE, δηλαδή ως απλός μετρητής παροχής μάζας. Στην συνέχεια, ρυθμίστηκαν παροχές από το ποτενσιόμετρο και πάρθηκαν οι αντίστοιχες πραγματικές τιμές της ροής του αερίου από τον βαθμονομημένο ρυθμιστή ροής. Έτσι δημιουργήθηκαν ζευγάρια τιμών τα οποία παρουσιάζουν γραμμική συμπεριφορά. Στο διάγραμμα Σχήμα 3-7 φαίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης για το 700 NmL/min Tylan F280s.



Σχήμα 3-7: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον ρυθμιστή παροχής μάζας αερίου 700 NmL/min Tylan F280s

Επιπλέον, σημαντικό είναι να αναφερθεί η χρήση των συντελεστών διόρθωσης αερίου (gas correction factor, K-factor). Με την χρήση των συντελεστών διόρθωσης, ο ρυθμιστής μάζας αερίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διαφορετικό αέριο από εκείνο με το οποίο έχει βαθμονομηθεί, εξασφαλίζοντας ακρίβεια της τάξης του 5 % επί του εύρους της κλίμακας μέτρησης. Οι συντελεστές αυτοί χρησιμοποιούνται για να δείξουν τον λόγο των ταχυτήτων ροής διαφόρων αερίων για μια δεδομένη τάση εξόδου από έναν ρυθμιστή μάζας αερίου. Το αέριο-βάση είναι το άζωτο (N_2) του οποίου ο συντελεστής διόρθωσης είναι $K=1$. Για τον υπολογισμό ροής μάζας του αερίου σε έναν ρυθμιστή παροχής μάζας αερίου που έχει βαθμονομηθεί για ένα διαφορετικό αέριο από αυτό που ρυθμίζει ισχύει ότι:

$$K = \frac{Q_a}{Q_r}$$

Όπου, Q_a είναι ροή μάζας του πραγματικού αερίου και Q_r η ροή μάζας του αερίου αναφοράς. Οι συντελεστές K που χρησιμοποιήθηκαν είναι 0.737 για την παροχή του CO_2 από το Tylan F280s και 0.7382 για την παροχή CH_4 από το Aalborg GFC17 [103].

3.2.2.3 Αντλίες Σύριγγας

Οι αντλίες σύριγγας χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση της ροής μικρών ποσοτήτων υγρού. Η βασική τους λειτουργία στηρίζεται στην περιστροφή ενός ατέρμονος κοχλίας. Αυτός ο κοχλίας κινείται από έναν μικρό ηλεκτροκινητήρα ο οποίος μέσω ενός κιβωτίου ταχυτήτων ρυθμίζει τον ρυθμό περιστροφής του. Με αυτόν τον τρόπο, ο κοχλίας κινεί την βάση στην οποία στηρίζεται το έμβολο της σύριγγας μετατρέποντας μέσω ενός περικοχλίου την περιστροφική κίνηση σε γραμμική.

Η παροχή εγχύσεως εξαρτάται από την ταχύτητα με την οποία κινείται η βάση στήριξης του εμβόλου καθώς και από την διατομή της σύριγγας. Όσο μικρότερη είναι η διατομή τόσο μικρότερες παροχές μπορούν να σταλούν με μεγαλύτερη ακρίβεια, και μπορεί να φτάσουν ελάχιστα $\mu\text{l}/\text{min}$. Στον Πίνακα 3-2 παρουσιάζονται οι αντλίες σύριγγας της εταιρίας New Era καθώς και οι γυάλινες σύριγγες της εταιρίας SGE που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Πίνακας 3-2: Αντλίες σύριγγας και μεγέθη συρίγγων

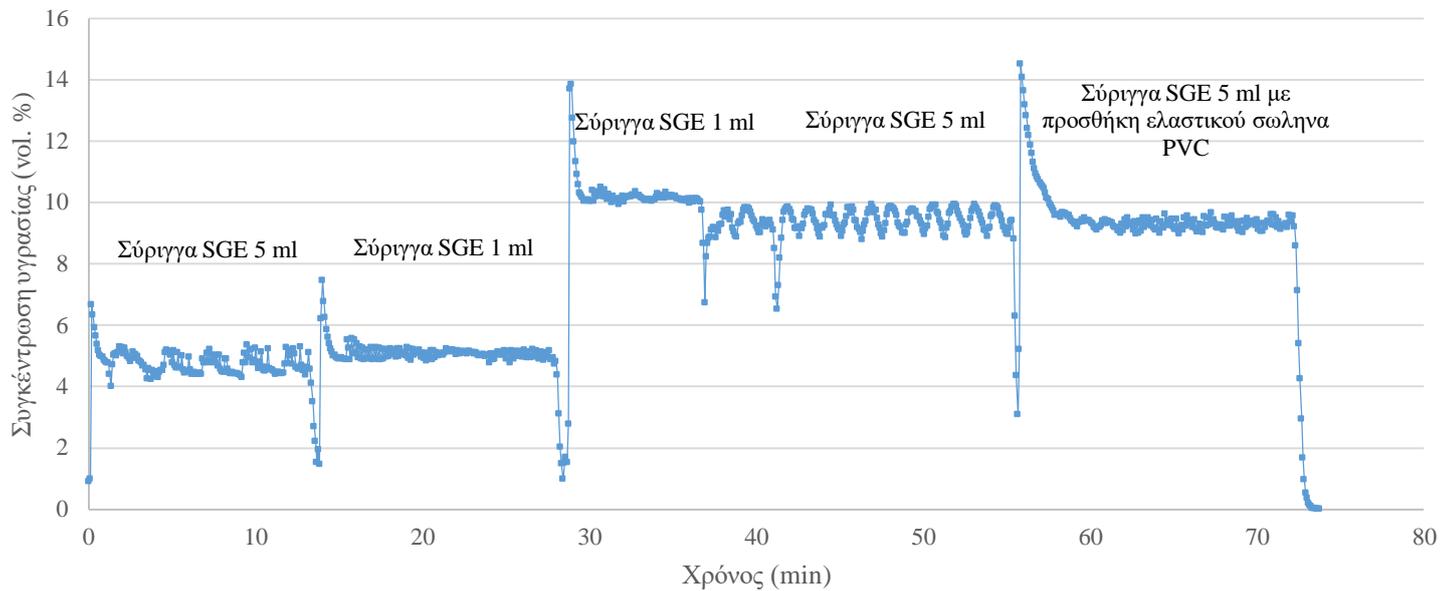
Αντλίες Σύριγγας	Αντλία έκχυσης νερού		Αντλία έκχυσης πίσσας
	New Era NE-300		New Era NE-1000
Σύριγγες	Εύρος παροχής		Εσωτερική διάμετρος σύριγγας
SGE 0.5 ml	0.351 $\mu\text{l}/\text{hr}$	25.49 ml/hr	3.257 mm
SGE 1.0 ml	0.701 $\mu\text{l}/\text{hr}$	50.99 ml/hr	4.606 mm
SGE 5.0 ml	3.504 $\mu\text{l}/\text{hr}$	254.9 ml/hr	10.300 mm

Ένα συνηθισμένο πρόβλημα που προκύπτει στην χρήση αντλιών σύριγγας είναι ότι παρουσιάζουν ταλαντωτικές συμπεριφορές σε χαμηλούς ρυθμούς ροής. Το αίτιο αυτής συμπεριφοράς είναι μηχανικό. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι εμπορικές αντλίες σύριγγας έχουν έναν ηλεκτροκινητήρα ο οποίος θέτει τον ατέρμονα κοχλίας σε κίνηση σύμφωνα με την ορισμένη επιθυμητή παροχή. Σε χαμηλές ταχύτητες ροής, η κίνηση του ηλεκτροκινητήρα δεν είναι συνεχής, καθώς το έμβολο της αντλίας πρέπει να κινηθεί με πολύ μικρή γραμμική ταχύτητα για να παρέχει υγρό με σταθερό ρυθμό με αποτέλεσμα αυτή η βήμα προς βήμα κίνηση του να παρουσιάζεται ως μια ταλάντωση. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος έχουν αναπτυχθεί αντλίες υψηλής ακρίβειας στις οποίες οι εταιρίες κατασκευής έχουν αναβαθμίσει τον ηλεκτροκινητήρα με την προσθήκη εκατοντάδων, ακόμα και χιλιάδων βημάτων, καθώς και αυτόματο κιβώτιο το οποίο ρυθμίζεται ανάλογα με την ταχύτητα ροής [104].

Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι τρόποι αντιμετώπισης αυτών των ταλαντώσεων χωρίς την παρέμβαση στην μηχανική λειτουργία του κινητήρα. Δύο από αυτούς τους τρόπους που μελετήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων είναι η χρήση συρίγγων μικρότερης διαμέτρου, καθώς και η χρησιμοποίηση ελαστικών σωληνώσεων από υλικά όπως PVC και TygonTM [104], [105]. Η επιλογή της διατομής της σύριγγας σχετίζεται άμεσα με την ταχύτητα κίνησης της βάσης στην οποία στερεώνεται το έμβολο της και συνεπώς με την ταχύτητα με την οποία περιστρέφεται ο ηλεκτροκινητήρας. Όσο μικρότερη είναι η διατομή της σύριγγας, τόσο περισσότερο υγρό πρέπει να μετατοπιστεί στο έμβολο για να διατηρηθεί η ίδια σταθερή παροχή όγκου, δηλαδή τόσο πρέπει να αυξηθεί η γραμμική ταχύτητα.

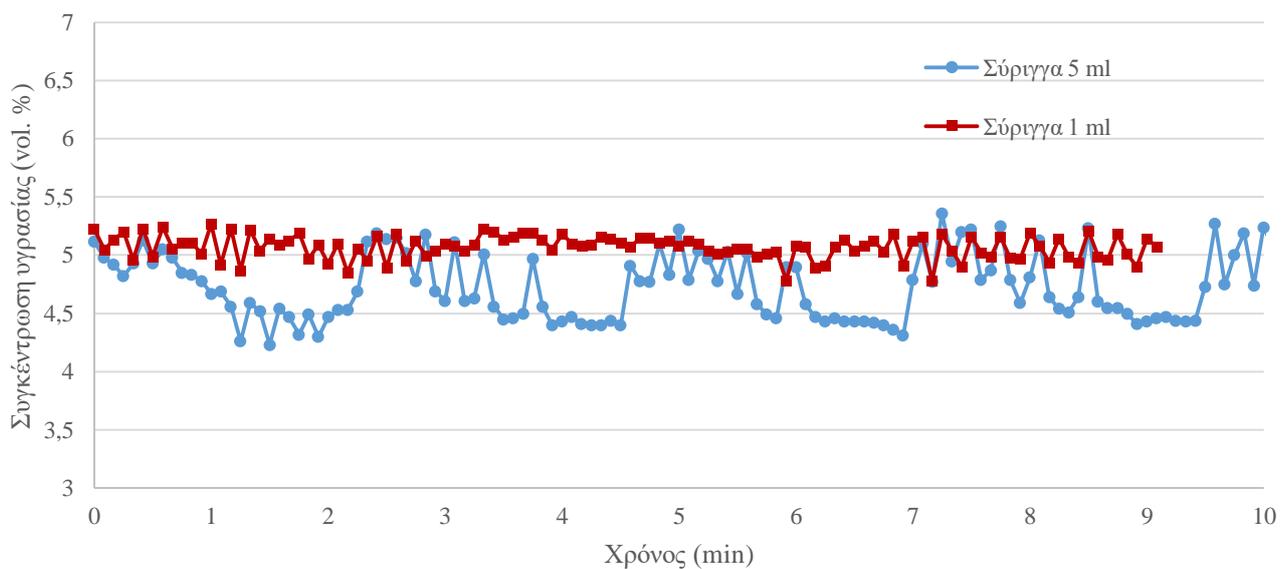
Η πειραματική διερεύνηση που έγινε για την βελτίωση της ταλαντωτικής συμπεριφοράς φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Στα αριστερά του διαγράμματος παρατηρούμε ότι με την μετάβαση από μια σύριγγα 5 ml σε 1 ml επιτυγχάνεται μείωση στο πλάτος των ταλαντώσεων κατά περίπου 30 %. Τα διαγράμματα αναφέρονται σε βαθμονόμηση της υγρασίας (H_2O) σε σύσταση 5 vol. % του αερίου μίγματος και στη συνέχεια στα δεξιά σε σύσταση 10 vol. % του αερίου μίγματος. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι και πάλι η επιλογή σύριγγας με μικρότερη διατομή (1 ml) επιφέρει μεγάλη μείωση στο

πλάτος των ταλαντώσεων σε σχέση με την σύριγγα των 5 ml. Στο τέλος του διαγράμματος βλέπουμε και την επίδραση του ελαστικού σωλήνα απόσβεσης, με την μείωση που επιτυγχάνεται να είναι αντίστοιχη με αυτή της χρήσης μικρότερης σύριγγας.

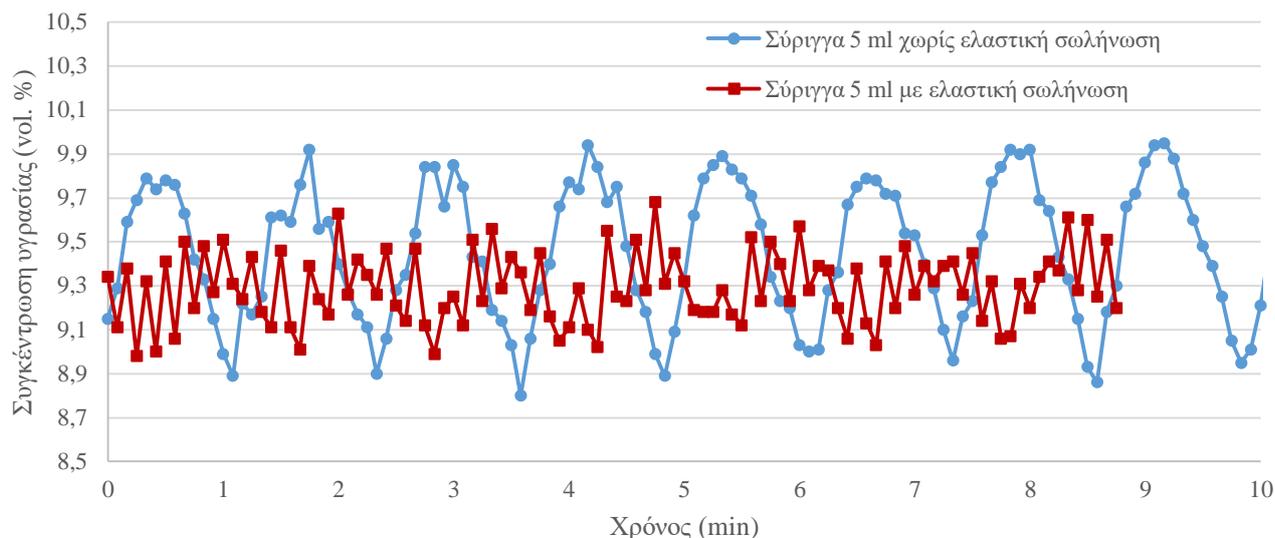


Σχήμα 3-8: Πειραματική διερεύνηση βελτίωσης της ταλαντωτικής συμπεριφοράς της αντλίας σύριγγας.

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση στις παροχές 5 και 10 % υγρασίας επί του αερίου μίγματος. Όπως φαίνεται εποπτικά στα παρακάτω διαγράμματα στην περίπτωση της αλλαγής του μεγέθους της σύριγγας σε ποσοστό υγρασίας 5 % επί του αερίου μίγματος επιτυγχάνεται σταθεροποίηση της μέσης τιμής καθώς και φανερή μείωση της τυπικής απόκλισης του δείγματος σε σημείο που η παροχή μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν γραμμική. Συγκεκριμένα με την μείωση του μεγέθους της σύριγγας από 5 ml σε 1 ml επιτεύχθηκε μείωση της τυπικής απόκλισης κατά 64,23 % και μείωση της μεταβλητότητας των τιμών κατά 66,65 %.



Σχήμα 3-9: Διαφορά στην διακύμανση της ροής 5 vol.% υγρασίας με χρήση σύριγγας 1 και 5 ml.



Σχήμα 3-10: Διαφορά στη διακύμανση της ροής 10 vol.% υγρασίας με χρήση σύριγγας 5 ml με ελαστική σωλήνωση και χωρίς.

Στην περίπτωση του δευτέρου διαγράμματος το οποίο αφορά παροχή 10 % επί της αέριας σύστασης με σύριγγα 5 ml με την αλλαγή του είδους της σωλήνωσης (δηλαδή με την εφαρμογή ελαστικού σωλήνα PVC) επιτυγχάνεται επίσης φανερή μείωση της τυπικής απόκλισης, ωστόσο το δείγμα παρουσιάζει ακόμα μια μικρή ταλαντωτική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, με την εφαρμογή ελαστικής σωλήνωσης επιτεύχθηκε μείωση της τυπικής απόκλισης κατά 48,57 % και μείωση της μεταβλητότητας κατά 47,58 %. Στον παρακάτω Πίνακα 3-3 εμφανίζονται αναλυτικά οι τιμές των στατιστικών μεγεθών καθώς και οι ποσοστιαίες μεταβολές που προέκυψαν με την πειραματική διερεύνηση.

Πίνακας 3-3: Στατιστικά μεγέθη που προέκυψαν με την πειραματική διερεύνηση των αντλιών σύριγγας.

Είδος Σωλήνωσης	Χωρίς PVC	Χωρίς PVC		Χωρίς PVC	Με PVC			
Μέγεθος Σύριγγας	5ml	1ml		5ml	5ml			
Ποσοστό Υγρασίας (vol. %)	5	5	Διαφορές (%)	10	10	Διαφορές (%)		
Μέση Τιμή (%)	4,73	5,07	6,75	Αύξηση	9,47	9,29	1,88	Μείωση
Τυπική Απόκλιση (%)	0,28	0,1	64,23	Μείωση	0,31	0,16	48,57	Μείωση
Μεταβλητότητα (-)	0,06	0,02	66,65	Μείωση	0,03	0,02	47,58	Μείωση

Στην διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε χρήση των μικρότερων δυνατών συρίγγων για να αποφευχθούν όσο το δυνατό οι ταλαντωτικές αυτές συμπεριφορές στις παροχές των υγρών. Η επιλογή των συρίγγων πραγματοποιήθηκε βάση της χρονικής διάρκειας των πειραμάτων προκειμένου να μην απαιτείται αλλαγή της σύριγγας κατά την διάρκεια της διεξαγωγής ενός πειράματος. Το γέμισμα της σύριγγας κατά την διάρκεια του πειράματος δεν μπορεί να καταστεί δυνατό καθώς η αντλία σύριγγας πρέπει να παρέχει σταθερή ποσότητα πίσσας σε δεδομένο χρονικό διάστημα και κάθε αλλαγή

συνεπάγεται διακοπή της τροφοδοσίας. Για να αποφευχθούν πλήρως οι ταλαντωτικές συμπεριφορές, προτείνεται αντλία βηματικού κινητήρα υψηλής.

Μερικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί αντλίες σύριγγας από ερευνητές παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3-4: Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με έγχυση πισσών μέσω αντλίας σύριγγας.

Ερευνητής	Εφαρμογή	Μέθοδος	Συγκέντρωση
Heymes [30]	Τολουόλιο (στο αέριο ρεύμα), απορρόφηση σε οργανικούς διαλύτες.	Έκχυση υγρού με μηχανισμό σύριγγας	0.37 – 3.7 g/Nm ³
Dagle [106]	Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό (βενζόλιο, ναφθαλίνο)	Έγχυση υγρού με αντλία σύριγγας και συσκευή ψεκασμού μικρο-καναλιών.	Βενζόλιο: 3000 ppmv Ναφθαλινη: 6000 ppmv
Xiang [107]	Απομάκρυνση τολουολίου σε στήλη απορρόφησης μικροκαψουλών.	Θερμοστατημένη στήλη φυσαλίδων με αδρανές αέριο άζωτο.	7.5 – 15.5 g/Nm ³
Paethanom [108]	Απορρόφηση πίσσας σε φυτικό έλαιο.	Σύστημα πυρόλυσης σε ροή αερίου αζώτου	Βενζόλιο: 7 g/Nm ³ Τολουόλιο : 1 g/Nm ³
Acharya [109]	Προσρόφηση πίσσας με ξυλάνθρακα.	Στήλη φυσαλίδων	Τολουόλιο: 0,87 vol.%
Tuomi [110]	Διαλογή υλικού κλίνης για αποσύνθεση πίσσας (10 wt.% βενζόλιο, 80 wt.% τολουόλιο, 10 wt.% ναφθαλίνη).	Περισταλτικές αντλίες για την έκχυση πίσσας και αντλίες σύριγγας για την έκχυση νερού.	Ξηρό αέριο: 10 g/Nm ³

3.2.2.4 Κόμβοι ανάμειξης

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων αναμειχθηκαν τρία διαφορετικά αέρια με υγρό βενζόλιο σε συνολικά τρεις κόμβους ανάμειξης. Στον πρώτο κόμβο πραγματοποιείται η ανάμειξη των αερίων της κύριας ροής προς τον αναδεδυμένο αντιδραστήρα. Οι ροές του αζώτου (N₂), του μεθανίου (CH₄) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), αφού ρυθμίζεται η παροχή τους από τους ρυθμιστές ροής, διέρχονται από αυτόν τον πρώτο κόμβο και αναμειγνύονται. Κατά την διαδρομή του αερίου υπάρχει μια περιέλιξη σωλήνωσης με διάμετρο 1.755 mm στην οποία πραγματοποιείται καλύτερη ανάμειξη λόγω αύξησης της ταχύτητας της ροής. Στη συνέχεια, ακολουθεί ο δεύτερος κόμβος ανάμειξης ο οποίος σχεδιάστηκε για την ανάμειξη των πισσών καθώς σε αυτόν έχουμε την δυνατότητα να εισάγουμε υγρό ποσότητας μερικών χιλιάδων ppm. Σημαντικό είναι εδώ να αναφερθεί, πως για να πραγματοποιηθεί η ανάμειξη σε αυτόν το κόμβο, πρέπει πρώτα να έχει εξασφαλιστεί ότι στην συγκεκριμένη σύσταση του μίγματος δεν πραγματοποιείται συμπύκνωση του υγρού λόγω χαμηλής θερμοκρασίας. Σε διαφορετική περίπτωση, η ανάμειξη πρέπει να γίνει στον τρίτο κόμβο, οποίος είναι θερμαινόμενος και έτσι δύναται η έκχυση υγρών μεγαλύτερων παροχών, καθώς εξατμίζονται πριν έρθουν σε επαφή με την παροχή των αερίων. Η εξωτερική θέρμανση του κόμβου αυτού γίνεται με θερμαντική ταινία και η θερμοκρασία ελέγχεται με κατάλληλο θερμοστοιχείο Pt 100. Ο τρίτος κόμβος σχεδιάστηκε για πλήρωση του συστήματος με υγρασία και χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την βαθμονόμηση της υγρασίας στον αναλυτή. Στο παρακάτω σχήμα Σχήμα 3-11 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η έγχυση του υγρού στον κόμβο ανάμειξης. Το υγρό τροφοδοτείται στο σύστημα ανάμειξης από την αντλία σύριγγας μέσω

ελαστικού σωλήνα από Teflon™ και αναγκάζεται να περάσει μέσα από την βελόνα έγχυσης. Η βελόνα χρησιμοποιείται για την μείωση της διατομής εγχύσεως, καθώς χωρίς αυτήν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σταγόνων που δεν παρασύρονταν αμέσως από την ροή του αερίου και οδηγούσε σε αποτελέσματα που εμφάνιζαν περιοδικό χαρακτήρα με μεγάλα πλάτη. Η σπή έγχυσης της βελόνας βρίσκεται στο δεξί άκρο του τριοδικού συνδέσμου του κόμβου όπου έρχεται σε απευθείας επαφή με την ροή του αναμιγμένου αερίου. Κατάντι του τρίτου κόμβου ανάμειξης βρίσκεται ακόμα μια θερμαινόμενη περιέλιξη σωλήνα καθώς κρίθηκε σκόπιμη η αύξηση του χρόνου παραμονής του αερίου μίγματος πριν την είσοδο του στο δοχείο απορρόφησης.



Σχήμα 3-11: Αριστερά: Βελόνα έγχυσης υγρού, δεξιά: κόμβος ανάμειξης υγρού-αερίων.

Κατά το αρχικό στάδιο της μελέτης και της κατασκευής της εγκατάστασης προβλεπόταν η απευθείας έγχυση υγρού σε περιέλιξη σωλήνωσης 1/8 in η οποία θα θερμαινόταν σε λουτρό λαδιού ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας μέχρι 250 °C. Ωστόσο παρατηρήθηκε ασυνεχής έγχυση για μικρές παροχές υγρού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στους παρακάτω λόγους:

- α. Η ελαστική σωλήνωση, είχε κατακόρυφη κλίση προς τα κάτω προκειμένου να συνδεθεί με την χάλκινη περιέλιξη η οποία βρισκόταν μέσα στο λουτρό λαδιού. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα φαινόμενα βαρύτητας να επηρεάζουν την ανάμιξη των ρευμάτων και να μην υπάρχει συνεχής και σταθερή έγχυση υγρού.
- β. Η έγχυση υγρών σε μικρές ποσότητες βρέθηκε να είναι σταθερότερη όταν η θερμοκρασία ήταν χαμηλότερη. Σε περίπτωση που χρησιμοποιούταν αυτή η μέθοδος ανάμειξης δεν υπήρχε δυνατότητα ρύθμισης διαφορετικής θερμοκρασίας για τον κάθε κόμβο ανάμειξης.

3.2.3 Δοχείο απορρόφησης

Το δοχείο απορρόφησης είχε κατασκευαστεί για την εκτέλεση προηγούμενων μετρήσεων χημικής απορρόφησης [99]. Το υλικό κατασκευής του είναι ανοξείδωτος χάλυβας SS-316 L και έχει εσωτερική διάμετρο 102 mm και ύψος 192 mm. Το πάχος της βάσης του είναι 8 mm και των περιφερικών του τοιχωμάτων 6 mm, ώστε να είναι ικανό να αντέξει τις πιέσεις των πειραμάτων και παράλληλα να είναι ικανό να παραλάβει όλες τις διαβρωτικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν. Η φλάντζα φέρει 8 οπές για βίδες ασφάλισης και έχει διάμετρο 220 mm και πάχος

20 mm. Για την στεγάνωση του δοχείου έχει δημιουργηθεί κατάλληλο αυλάκι στο οποίο εφαρμόζεται ελαστικός δακτύλιος από υλικό Viton. Η φλάντζα συσφίγγεται με την βοήθεια 8 περιφερειακών βιδών M16 και με την επαρκή σύσφιξη του επιτυγχάνεται και η στέγνωση. Επιπλέον στο δοχείο έχουν διανοιχτεί έξι οπές, στις οποίες προσαρμόζονται η γραμμή εισόδου, η γραμμή εξόδου καθώς και τα μετρητικά όργανα (Πιεσόμετρο, θερμοστοιχείο υγρού και θερμοστοιχείο αερίου). Η έκτη οπή παραμένει σφραγισμένη κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και χρησιμοποιείται για την προσθήκη και αφαίρεση των διαλυμάτων.

Ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας ανά μονάδα όγκου της διασποράς σε μια στήλη φυσαλίδων διέπεται από τον συντελεστή μεταφοράς μάζας της πλευράς του υγρού, k_{ia} υποθέτοντας ότι η αντίσταση από την πλευρά του αερίου είναι αμελητέα. Σε έναν αντιδραστήρα φυσαλίδων, η μεταβολή του συντελεστή k_{ia} οφείλεται κυρίως σε μεταβολές στην περιοχή της διεπιφάνειας. Εάν υποθεθεί ότι οι φυσαλίδες είναι σφαιρικές στο σχήμα τους, η περιοχή διεπαφής αερίου-υγρού σχετίζεται κυρίως με την κατακράτηση του αερίου, ϵ_g και τη μέση διάμετρο της φυσαλίδας, d_s ως

$$a_s = \frac{6\epsilon_g}{d_s}$$

Με αυτό τον ορισμό, γίνεται κατανοητό ότι χρειάζεται ακριβής γνώση της κατακράτησης του αερίου καθώς και της κατανομής του μεγέθους των φυσαλίδων για τον προσδιορισμό της περιοχής διεπιφάνειας αερίου-υγρού. Στους αντιδραστήρες αερίου-υγρού, η μεταφορά μάζας από τη φάση του αερίου προς την υγρή είναι ο κυριότερος στόχος της διαδικασίας. Ο ογκομετρικός συντελεστής μεταφοράς μάζας αποτελεί βασική παράμετρο στον χαρακτηρισμό και τον σχεδιασμό τόσο των βιομηχανικών αναδευόμενων όσο και των μη αναδευόμενων αντιδραστήρων αερίου-υγρού. Ωστόσο, δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα τα οποία να αφορούν ξεχωριστά τον συντελεστή μεταφοράς μάζας k_i και την περιοχή διεπιφάνειας σε στήλες φυσαλίδων ή σε αναδευόμενους αντιδραστήρες. Οι περισσότερες έρευνες πραγματοποιούνται για τον προσδιορισμό του συντελεστή ογκομετρικής μεταφοράς μάζας, k_{ia} , ο οποίος είναι συνδυασμός του συντελεστή μεταφοράς μάζας από την πλευρά του υγρού, k_i , και της επιφανειακής περιοχής, a . Η παράμετρος αυτή είναι παγκόσμια σταθερά και δεν επαρκεί για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού μεταφοράς μάζας. Δεδομένου ότι η μεταφορά μάζας είναι το βασικό φαινόμενο στις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα, είναι σημαντικό να εκτιμηθούν οι συντελεστές μεταφοράς μάζας για τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση αυτών των αντιδραστήρων [61]. Σύμφωνα με τον Shah, ο συντελεστής k_{ia} μπορεί να υπολογιστεί με βάση τον όγκο του αερίου στον αντιδραστήρα V_g χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση [111]:

$$k_{ia} = 0.467V_g^{0.82}$$

3.2.4 Διασκορπιστής αερίου

Ο διασκορπιστής αερίου είναι μία σημαντική παράμετρος η οποία έχει σχέση με τα χαρακτηριστικά των φυσαλίδων οι οποίες με την σειρά τους επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την παραμονή του αερίου στον διαλύτη καθώς και την μεταφορά μάζας. Η επιλογή του τύπου διασκορπιστή καθορίζει άμεσα το μέγεθος των φυσαλίδων που θα παραχθούν και θα υπάρξουν στη στήλη απορρόφησης με φυσαλίδες. Το μέγεθος των ανοιγμάτων των πόρων είναι αυτό το οποίο επιτρέπει τον σχηματισμό φυσαλίδων μικρότερου μεγέθους [61]. Από μελέτες που έχουν γίνει σε διάφορους τύπους διάσκορπιστών έχει αποδειχθεί ότι όσο μικρότερη είναι η διάμετρος των φυσαλίδων, τόσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής του αερίου στον υγρό διαλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη μεταφορά μάζας και συνεπώς γρηγορότερη απορρόφηση του στον υγρό διαλύτη [63]. Μερικοί τύποι

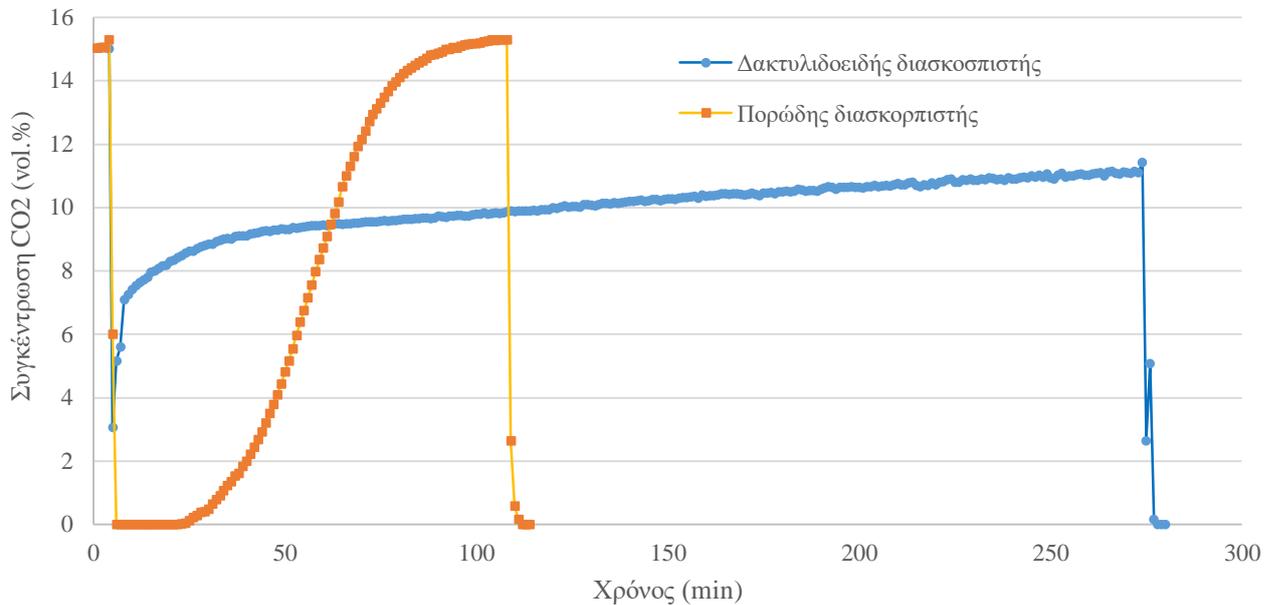
διασκορπιστών που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία είναι διασκορπιστές διάτρητης πλάκας, διασκορπιστές πορώδους πλάκας, διασκορπιστές μεμβράνης, δακτυλιδοειδείς διασκορπιστές και διασκορπιστές βραχιόνων [61].

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με διαφορετικού τύπου διασκορπιστές προκειμένου να επιλεγεί ο καταλληλότερος. Αρχικά, σαν διασκορπιστής δοκιμάστηκε ένας απλός σωλήνας διαμέτρου 4.57 mm. Με απλές παρατηρήσεις στους χρόνους διεξαγωγής των πειραμάτων ο διασκορπιστής αυτός κρίθηκε ακατάλληλος, καθώς σε δοκιμή που πραγματοποιήθηκε η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα μετά από 12 περίπου ώρες καταγράφηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Στη συνέχεια κατασκευάστηκε ένας δακτυλιδοειδής διασκορπιστής από ανοξείδωτο σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 4.57 mm στον οποίο διανοιχθήκαν 21 οπές διαμέτρου 0.3 mm. Η χρήση αυτού του διασκορπιστή βελτίωσε κατά πολύ την μεταφορά μάζας του αερίου στην υγρή φάση και συνεπώς τους χρόνους διεξαγωγής των πειραμάτων, ωστόσο η απορρόφηση CO₂ καταγράφηκε με σχετικά αργούς ρυθμούς. Συγκεκριμένα μετά από διεξαγωγή πειράματος 4 ωρών περίπου η συγκέντρωση του CO₂ μετρήθηκε στο 11.42 vol.% με αρχική σύσταση 15 vol.%. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε ένας πορώδης διασκορπιστής από ανοξείδωτο χάλυβα κατασκευασμένος από πυροσυσσωματωμένο μέταλλο (sintered metal) με μέγεθος πόρων 2 μm. Με την χρήση αυτού του διασκορπιστή, επιτεύχθηκε μεταφορά μάζας η οποία εξασφάλισε κατακράτηση διοξειδίου του άνθρακα μεγαλύτερη του 98 % σε όλες τις δοκιμές. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να μειωθούν σημαντικά οι χρόνοι διεξαγωγής των πειραμάτων και να κυμανθούν σε 1.5 – 2 ώρες για τον κορεσμό των υδατικών διαλυμάτων K₂CO₃ με μονοαιθαλαμίνη.



Σχήμα 3-12: Ροή και μέγεθος φουσαλίδων για τους 3 διαφορετικούς διασκορπιστές. Αριστερά: Διασκορπιστής απλής σωλήνωσης, μέση: Δακτυλιδοειδής διασκορπιστής, δεξιά: Πορώδης διασκορπιστής.

Στο Σχήμα 3-13 φαίνεται μια σύγκριση του ρυθμού απορρόφησης για δύο τύπους διασκορπιστών (δακτυλιδοειδής και πορώδης διασκορπιστής).



Σχήμα 3-13: Καμπύλη απορρόφησης με δακτυλιδοειδή και πορώδη διασκορπιστή τους 60 °C

Επιπλέον, για την καλύτερη μεταφορά μάζας κάτω από δοχείο απορρόφησης έχει συνδεθεί μαγνητικός αναδευτήρας. Ο μαγνητικός αναδευτήρας αγοράστηκε από την εταιρία IKA και συγκεκριμένα είναι το μοντέλο RH BASIC 2. Ο συγκεκριμένος μαγνητικός αναδευτήρας μπορεί να λειτουργήσει από τις 100 – 2000 rpm και επιπλέον μπορεί να προσδώσει θερμότητα μέχρι και 320 °C [112].

3.2.5 Δίκτυο σωληνώσεων

Η κυκλοφορία των ρευστών, προϋποθέτει την ύπαρξη ενός δικτύου σωληνώσεων. Το δίκτυο αυτό συναρμολογήθηκε στα πλαίσια της κατασκευής της πειραματικής εγκατάστασης και αποτελείται από σωλήνες πέντε τύπων, ράκορ, βάνες, βαλβίδες αντεπιστροφής, γωνιακούς συνδέσμους, τριδικούς συνδέσμους, συνδέσμους σταυρού, συνδέσμους μείωσης διατομής, ένα ρυθμιστή ανάντι πίεσης και ένα φίλτρο εξόδου. Οι σύνδεσμοι αγοράστηκαν από την εταιρία Parker, είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα SS-316 L και ανήκουν στη σειρά A-LOK. Η επιλογή αυτής της σειράς έγινε διότι οι σύνδεσμοι αυτού του τύπου είναι ανθεκτικοί σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και ελαχιστοποιούν την πιθανότητα διαρροών, καθώς έχουν σχεδιαστεί για χρήση σε εργαστηριακές και αναλυτικές εφαρμογές [113]. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν σωληνώσεις PTFE σε σημεία όπου δεν χρειαζόταν θέρμανση της ροής και παράλληλα απαιτούνταν ευελιξία σύνδεσης, όπως για παράδειγμα κατά τη σύνδεση των φιαλών αερίων με τους ρυθμιστές παροχής μάζας.

Αρχικά, θα γίνει μια λεπτομερής περιγραφή του δικτύου και στην συνέχεια θα περιγραφούν οι διάφορες συνιστώσες του. Σε πρώτη φάση, τα αέρια μέσω της σωληνώσεως PTFE οδηγούνται από τις φιάλες στους ρυθμιστές ροής. Μετά από κάθε ρυθμιστή ροής, υπάρχει μια βαλβίδα αντεπιστροφής και μια βάνα αερίου. Η βαλβίδα αυτή έχει τοποθετηθεί με σκοπό να εμποδίζεται η ροή κατά την αντίθετη φορά, καθώς η αντίθετη ροή και η ενδεχομένη ύπαρξη υγρού από τις σύριγγες ή τον αντιδραστήρα μπορεί να προκαλέσει βλάβη στους ρυθμιστές ροής που είναι σχεδιασμένοι για την διακίνηση αερίων προς την μια κατεύθυνση. Επιπλέον, η βάνα δίνει τη δυνατότητα επιλογής των γραμμών από τις διαφορετικές φιάλες αερίων κατά την ανάμειξη και έτσι είναι δυνατή η τροφοδοσία ενός, δυο ή τριών

αέριων στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, μειώνεται η διατομή και με κατάλληλες συνδέσεις πραγματοποιείται η ανάμειξη του κυρίου ρεύματος αέριων με τις επιθυμητές ποσότητες υδρογονανθράκων ή/και νερού και το μείγμα οδηγείται προς τον αντιδραστήρα. Πριν τον αναδεδυμένο αντιδραστήρα υπάρχει γραμμή παράκαμψης του, η οποία ρυθμίζεται από δυο επιπλέον βάνες για δυο κύριους λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι η μέτρηση των αέριων πριν την είσοδο τους στον αντιδραστήρα για την χρησιμοποίησή τους στην ανάλυση των πειραμάτων. Ο δεύτερος λόγος είναι η διαθεσιμότητα εναλλακτικής διαδρομής των αέριων σε περίπτωση φραγής της εξόδου του αντιδραστήρα λόγω σωματιδίων, επικαθίσεων κ.α. Μετά την έξοδο της ροής από τον αντιδραστήρα υπάρχει ένας ρυθμιστής ανάντι πίεσης, για τον ενδεχόμενο έλεγχο της πίεσης του δοχείου. Τέλος, η ροή αφού περάσει μία ακόμα αντεπίστροφη βαλβίδα, οδηγείται στο φίλτρο και στη συνέχεια στον αναλυτή αέριων. Επιπροσθέτως, ο αντιδραστήρας απαιτεί την ύπαρξη ακόμα μιας αντεπίστροφης βαλβίδας ανάντι προκειμένου να μην υπάρχει κίνδυνος αναρρόφησης διαλύματος από το φίλτρο διασκορπισμού προς την σωλήνωση εισόδου.

Η κύρια σωλήνωση αποτελείται από ανοξείδωτο χάλυβα εξωτερικής διαμέτρου 1/4 in με πάχος τοιχώματος 0,035 in. Οι περιελίξεις κατασκευάστηκαν από σωλήνωση ίδιου υλικού, αλλά διαμέτρου 1/8 in (εξωτερική διάμετρος) με πάχος τοιχώματος 0,028 in. Η σύνδεση μεταξύ των σωληνώσεων εξόδου των συρίγγων των αντλιών έως τους κόμβους ανάμειξης πραγματοποιήθηκε με PTFE σωλήνωση εξωτερικής διαμέτρου 1/8 in και εσωτερικής διαμέτρου 1/16 in. Τέλος, η σύνδεση από τις φιάλες αέριων μέχρι τους ρυθμιστές ροής έγινε με PTFE σωλήνωση εξωτερικής διαμέτρου 1/4 in, καθώς και από την έξοδο του αναλυτή έως τον απαγωγή των αέριων. Η περιέλιξη η οποία αρχικά είχε σχεδιαστεί να βυθίζεται στο λουτρό λαδιού κατασκευάστηκε από σωλήνα χαλκού διαμέτρου 1/8 in και η σύνδεση της με τις σύριγγες έγινε με όμοιες σωληνώσεις PTFE.

Το άνω όριο αντοχής μιας τυπικής σωλήνωσης PTFE σε θερμοκρασία προσεγγίζει τους 220-250 °C. Η μέγιστη θερμοκρασία που απαιτήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 180 °C. Ωστόσο, στο τμήμα της σύνδεσης της σωλήνωσης PTFE με τους κόμβους ανάμειξης παρατηρήθηκε αστοχία κατά την διάρκεια της εφαρμογής κύκλων θέρμανσης και ψύξης κατά την ρύθμιση των ελεγκτών PID. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται στο συνδυασμό της υπερακόντισης που συμβαίνει λόγω της φύσης του ελεγκτή καθώς και στις στρεπτικές καταπονήσεις που λάμβανε το συγκεκριμένο σημείο της ένωσης κατά την σύσφιξη της σύριγγας. Μια τέτοια αστοχία φαίνεται στο Σχήμα 3-14.



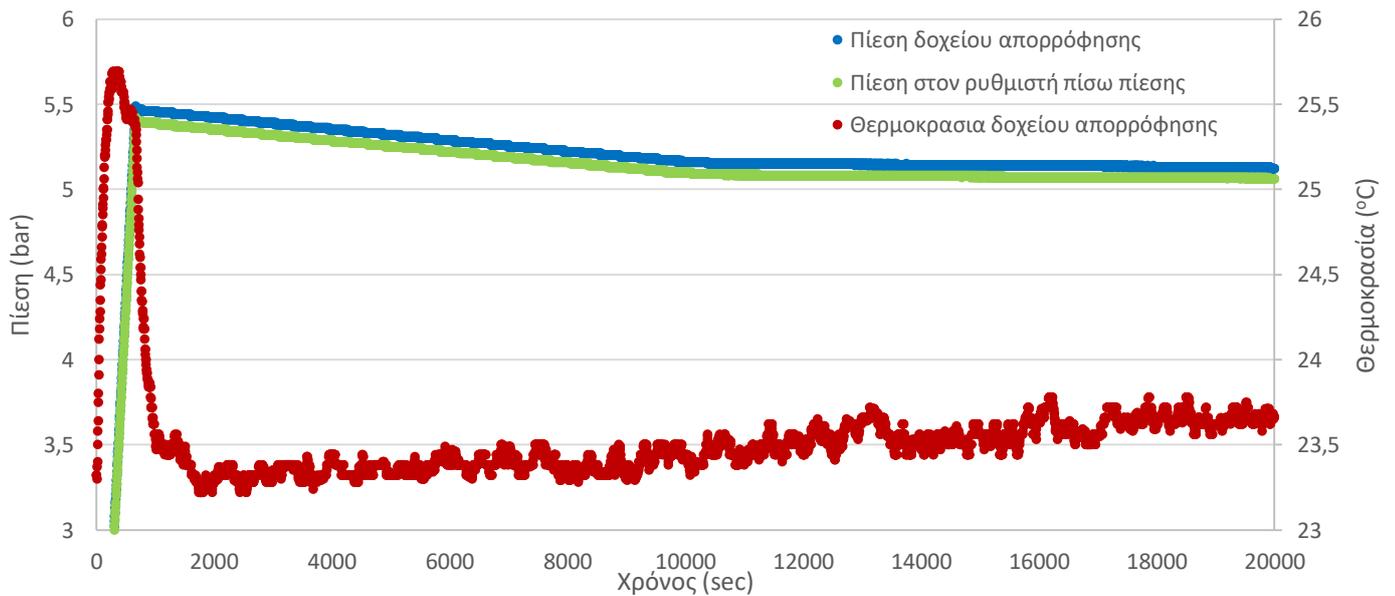
Σχήμα 3-14: Αστοχία σωλήνωσης παροχής υγρού στη διάταξη

Το γεγονός αυτό οδήγησε στην αντικατάσταση των υλικών από PTFE στις θερμαινόμενες αυτές ενώσεις και επιλέχθηκε η χρήση τους σε θέσεις οι οποίες δεν φέρουν θερμαντική ταινία, με μοναδική εξαίρεση την θερμαινόμενη γραμμή του αναλυτή η οποία είναι σχεδιασμένη για να παραλαμβάνει τέτοιες καταπονήσεις.

Ο ρυθμιστής ανάντι πίεσης αγοράστηκε από την εταιρία Parker, είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα SS 317 L και έχει θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας -26...204 °C [114]. Συγκεκριμένα είναι τύπου APB1 και ελέγχει την πίεση ανάντι στο εύρος 0 – 7 bar (g). Η βασική αρχή λειτουργίας του είναι η ρύθμιση της δύναμης του ελατήριου η οποία αντιστέκεται στο πλήρως άνοιγμα

της βαλβίδας εξόδου. Η ρύθμιση αυτή γίνεται μέσω του ρυθμιστικού κοχλίου. Εάν στο ελεγχόμενο σύστημα υπάρχει κάποια υπερπίεση, η αντίσταση θα υπερνικήσει την αντίσταση του ελατήριου και θα οδηγηθεί στην έξοδο, διατηρώντας την πίεση του συστήματος σταθερή. Η διαφορά της χρήσης ενός τέτοιου ρυθμιστή σε σύγκριση με μια βαλβίδα εκτόνωσης είναι ότι ένας τέτοιος ρυθμιστής επιτρέπει την συνεχόμενη παροχή διάμεσου του οργάνου, ενώ η βαλβίδα αξιοποιείται κατά βάση για λόγους ασφάλειας και κυρίως για αποφυγή ύπαρξης υψηλής πίεσης που μπορεί να προκαλέσει καταστροφή μερών του μηχανολογικού εξοπλισμού.

Το δίκτυο σωληνώσεων εκτός από την μεταφορά των αέριων, πρέπει να εξασφαλίζει την στεγάνωση του συστήματος. Για να διαπιστωθεί η σωστή λειτουργία του δικτύου σωληνώσεων, πραγματοποιήθηκε έλεγχος διαρροών. Κατά τον έλεγχο αυτό, σφραγίστηκαν όλες οι εισοδοί εκτός της εισόδου του ρεύματος αζώτου καθώς και η έξοδος του αερίου πριν τον αναλυτή, το σημείο δηλαδή που γίνεται η σύνδεση του αναλυτή με το φίλτρο. Αέριο άζωτο τροφοδοτήθηκε από τον αντίστοιχο ρυθμιστή ροής και όταν η πίεση έφτασε τα 5,5 bar περίπου, σφραγίστηκε η είσοδος μέσω της βάνας εισόδου. Η πίεση άρχισε να μειώνεται λόγω της μεταβολής της θερμοκρασίας (Σχήμα 3-15) και μετά από περίπου 2 ώρες και 50 λεπτά σταθεροποιήθηκε στα 5,15 bar περίπου. Το σύστημα παρέμεινε υπό πίεση για της επόμενες 4 περίπου ώρες. Στο διάστημα αυτό όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η πίεση παρέμεινε σταθερή, πράγμα που σημαίνει ότι το δίκτυο σωληνώσεων δεν παρουσιάζει διαρροές οι οποίες θα ανιχνεύονταν σαν απώλειες πίεσης.



Σχήμα 3-15: Έλεγχος διαρροών.

3.2.6 Σύστημα θέρμανσης

Η θέρμανση των σωληνώσεων πραγματοποιήθηκε με την χρήση δύο θερμαντικών ταινιών Horst HSQ-900 μήκους 6 m και συνολικής ισχύος 1000 W η καθεμία. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου θερμαντικής ταινίας είναι 900 °C. Επιλέχθηκε η χρήση 2 τέτοιων ταινιών, καθώς ήταν αναγκαία η ανεξάρτητη ρύθμιση της θερμοκρασίας εξόδου και της θερμοκρασίας εισόδου για του παρακάτω λόγους.

α. Η γραμμή εξόδου θερμαίνεται στους 180 °C καθώς πρέπει να αποφευχθεί η συμπίκνωση κατά την έξοδο προκειμένου να μην υπάρξουν προβλήματα επικαθήσεων σε αυτή την διαδρομή. Επιπλέον, πρέπει να εξασφαλιστεί ότι το αέριο παρέχεται στον αναλυτή FTIR στην θερμοκρασία που ορίζεται από τον κατασκευαστή δηλαδή στους 180 °C και αντιστοιχεί στην θερμοκρασία λειτουργίας του εσωτερικού κελύφους στο οποίο πραγματοποιείται η ανάλυση.

β. Η γραμμή εισόδου πρέπει να βρίσκεται σε μια θερμοκρασία σχετικά υψηλή συγκριτικά με το σημείο συμπίκνωσης των υδρογονανθράκων, προκειμένου να αποφευχθεί συμπίκνωση στους πόρους του διασκορπιστή και επιπλέον το αέριο πρέπει να οδηγείται στον αντιδραστήρα σε κατάλληλη θερμοκρασία, αντιστοιχί της θερμοκρασίας του υγρού διαλύματος με βάση τις μετρήσεις των θερμοστοιχείων μέτρησης εντός του αντιδραστήρα.

Η ταινία εφαρμόστηκε στο κομμάτι της εισόδου, δηλαδή από την έξοδο του δευτέρου κόμβου ανάμειξης έως την είσοδο του αντιδραστήρα, καθώς και στο κομμάτι της εξόδου από το λουτρό λαδιού μέχρι και τον κόμβο ανάμειξης. Επιπροσθέτως μέρος της ταινίας κάλυψε και την γραμμή παράκαμψης. Η δεύτερη ταινία εφαρμόστηκε από την έξοδο του αντιδραστήρα μέχρι και το φίλτρο εξόδου.

Η θέρμανση του δοχείου απορρόφησης έγινε με τη χρήση της ηλεκτρικής αντίστασης μανδύα (heating jacket) που σχεδιάστηκε για την προηγούμενη εγκατάσταση των διακοπτόμενων πειραμάτων [99]. Η ηλεκτρική αντίσταση κατασκευάστηκε για το συγκεκριμένο δοχείο από την εταιρία Mica και λειτουργεί σε θερμοκρασιακό εύρος 50 – 300 °C. Η αρχική χρήση ενός μηχανικού θερμοστάτη για την ρύθμιση της θερμοκρασίας οδήγησε σε μεγάλη διακύμανση θερμοκρασίας η οποία έφτανε μέχρι και απόκλιση 30 °C σε σχέση με το σημείο ορισμού. Για τον λόγο αυτό αποφασίστηκε και σε αυτή την πειραματική εγκατάσταση, να πραγματοποιηθεί παράκαμψη του μηχανικού θερμοστάτη με ελεγκτή PID. Επιπλέον για την θέρμανση του δοχείου κρίθηκε αναγκαία η θέρμανση της φλάντζας του. Η ανάγκη αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι σε πρώτο επίπεδο παρατηρήθηκαν μεγάλοι χρόνοι αναμονής για την θέρμανση όλου του δοχείου απορρόφησης συμπεραμβανομένης της φλάντζας και δεύτερον, έπρεπε να εξασφαλιστεί ότι δεν πραγματοποιείται συμπίκνωση ατμών λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας στο άνω μέρος του λόγω απωλειών θερμότητας. Η εφαρμογή της θέρμανσης στη φλάντζα έγινε με την χρήση θερμαντικής ταινίας Thermon HPT 10-2, η οποία έχει ισχύ 20,8 W/m. Η συγκεκριμένη θερμαντική ταινία, είναι ταινία σταθερής ισχύος και αντέχει μέχρι και θερμοκρασία 260 °C. Κυρίο χαρακτηριστικό αυτού του είδους θερμαντικών ταινιών είναι ότι μπορούν να κοπούν σε μήκος. Για την αποφυγή των συμπυκνωμάτων στο κάτω μέρος της φλάντζας, η ταινία θερμοστατήθηκε με ελεγκτές PID σε θερμοκρασίες 2 – 3 °C παραπάνω από τη ζώνη θέρμανσης του υγρού διαλύματος, καθώς μεγαλύτερη διαφορά θα οδηγούσε σε αλλοίωση του θερμοκρασιακού προφίλ καθ' όλο το ύψος. Τέλος σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι το κάτω μέρος του δοχείου θερμάνθηκε από τον μαγνητικό αναδευτήρα, ο οποίος ερχόταν σε επαφή με αυτό για να αποφευχθούν σημαντικές απώλειες από το κάτω μέρος. Ο μαγνητικός αναδευτήρας μπορεί να θερμάνει έως και τους 320 °C. Στη ρύθμιση της θερμοκρασίας υπάρχουν επτά κλίμακες ρύθμισης και επιλέχθηκε η ρύθμιση να παραμένει σταθερή στην πρώτη κλίμακα δηλαδή στους 45 °C περίπου, για μείωση των απωλειών θερμότητας.



Σχήμα 3-16 : Θέρμανση δοχείου απορρόφησης.

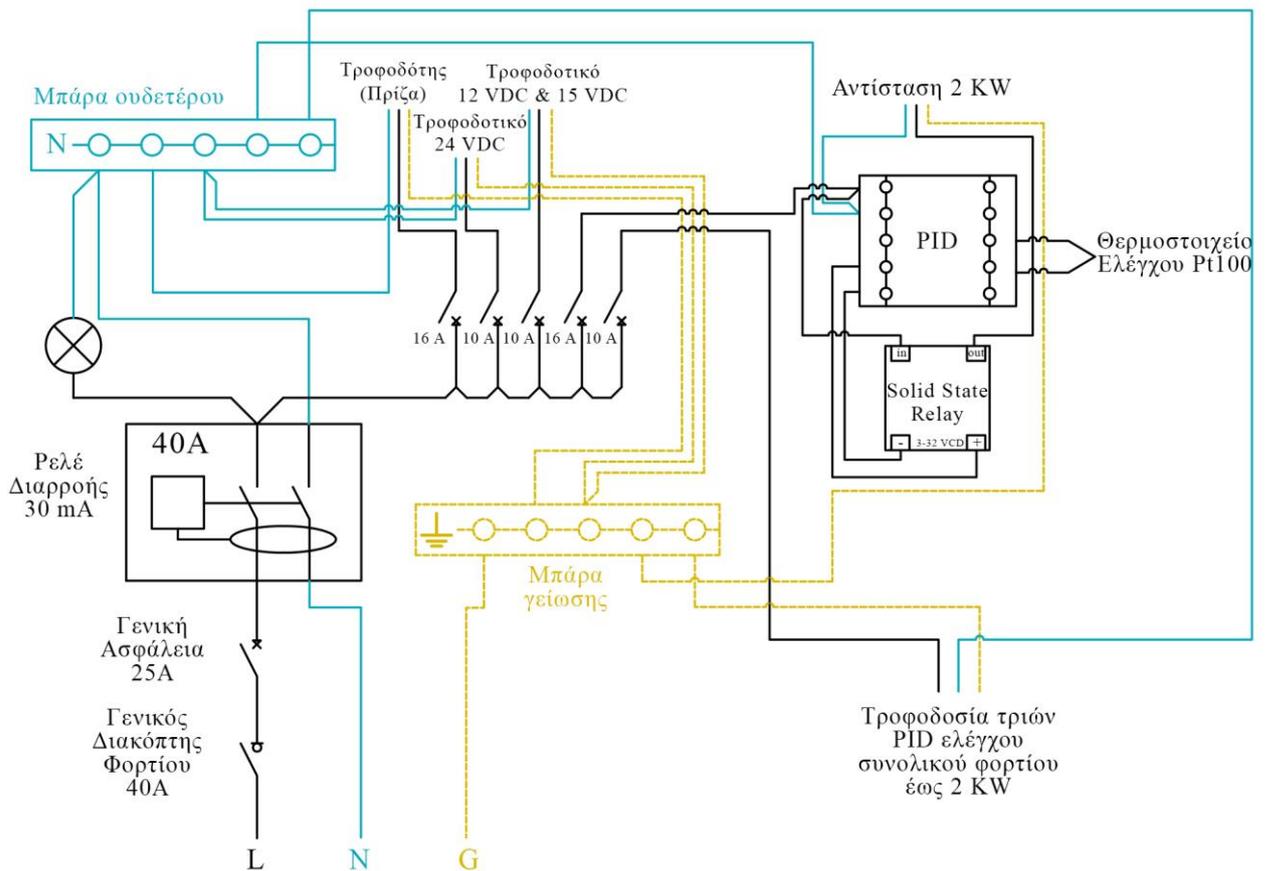
Η ρύθμιση της θερμοκρασίας των γραμμών εισόδου και εξόδου καθώς και της φλάντζας και του δοχείου όπως προαναφέρθηκε πραγματοποιήθηκε με την χρήση προγραμματιζόμενων θερμοστατών PID. Ο έλεγχος στον PID γίνεται με την βοήθεια θερμοστοιχείων Pt-100 μέσω των οποίων μετράται η θερμοκρασία κάθε χρονική στιγμή και συγκρίνεται με την ρυθμιζόμενη θερμοκρασία και με αυτόν τον τρόπο παράγεται ένα σήμα σφάλματος. Βάση αυτού του σήματος ο ελεγκτής αλλάζει την έξοδο του μέχρις ότου επιτύχει την θερμοκρασία που έχει απαιτηθεί από το χρήστη. Οι προγραμματιζόμενοι ελεγκτές θερμοκρασίας PID πρέπει να συνδέονται με ρελέ στέρεας κατάστασης που θα ενεργοποιούνται ή θα απενεργοποιούνται όταν μια μικρή εξωτερική τάση εφαρμοστεί στους ακροδέκτες του ελέγχου του.

Τέλος, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι τοποθετήθηκε μόνωση για την μείωση των θερμικών απωλειών και την αποφυγή ψυχρών σημείων. Η μόνωση αποτελείται από κεραμοβάμβακα πάχους 25 mm ο οποίος σταθεροποιήθηκε με την χρήση αλουμινένιας κολλητικής ταινίας. Όπως φαίνεται και την φωτογραφία της εγκατάστασης, η μόνωση καλύπτει όλα τα θερμαινόμενα σημεία της πειραματικής εγκατάστασης. Ο κεραμοβάμβακας είναι ινώδες υλικό με βάση το πυριτικό άλας το οποίο έχει υψηλές θερμομονωτικές ιδιότητες και αντοχή σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 1200 °C. Επιπλέον χαρακτηριστικό του είναι ότι διατηρεί την αντοχή του και τις θερμομονωτικές του ιδιότητες ακόμα και μετά από πολλούς θερμαντικούς κύκλους καθώς και ότι δεν εμφανίζει δυσάρεστες οσμές και αναθυμιάσεις ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

3.2.7 Σύστημα τροφοδοσίας ηλεκτρικής ενέργειας

Για την θέρμανση των επιμέρους συνιστωσών της εγκατάστασης καθώς και για την μεταφορά των σημάτων στον ηλεκτρονικό υπολογιστή απαιτείται ηλεκτρική τροφοδοσία. Για αυτό το λόγο σχεδιάστηκε ένα σύστημα τροφοδοσίας ηλεκτρικής ενέργειας με βάση τις απαιτήσεις ισχύος των μερών που αποτελούν την εγκατάσταση. Στο Σχήμα 3-17 παρουσιάζεται το πολυγραμμικό ηλεκτρικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης. Η γενική τροφοδοσία ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από μονοφασική πρίζα βιομηχανικού τύπου. Για να είναι δυνατή η απομόνωση του συστήματος από το υπόλοιπο δίκτυο εγκαταστάθηκε γενικός διακόπτης μεταξύ της γενικής τροφοδοσίας και των ασφαλειών

διαμοιρασμού μαζί με γενική ασφάλεια 25 A. Στη συνέχεια εγκαταστάθηκε ρελέ διαρροής το οποίο έχει σκοπό να ελέγχει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ της φάσης και του ουδέτερου και εφόσον υπάρξει διαρροή μεγαλύτερη από 30 mA η τροφοδοσία να διακόπτεται αυτόματα. Επιπροσθέτως, έχουν εγκατασταθεί πέντε ασφάλειες το φορτίο των οποίων είναι περιορισμένο και εξαρτάται από το μέγεθος τους. Το μέγιστο φορτίο που μπορεί να παραλάβει μια ασφάλεια 16 A είναι 3680 W ενώ μια ασφάλεια 10 A, 2300 W. Η πρώτη ασφάλεια, που είναι 16 A τροφοδοτεί ρευματοδότη στον οποίο συνδέονται οι αντλίες σύριγγας και το λουτρό λαδιού. Η δεύτερη και η τρίτη ασφάλεια, 10 A είναι συνδεδεμένες με τροφοδότες συνεχούς ρεύματος 24 VDC /2,5 A και 15 VDC/2 A, 12 VDC /1,67 A αντίστοιχα. Η τέταρτη ασφάλεια, 16 A τροφοδοτεί μέσω θερμοστάτη μια ηλεκτρική αντίσταση 2 kW η οποία χρησιμοποιείται για την θέρμανση του δοχείου απορρόφησης και ελέγχεται με PID. Τέλος, η πέμπτη ασφάλεια 10 A τροφοδοτεί τρεις θερμοστάτες που ελέγχονται με PID οι οποίοι διαχειρίζονται τα θερμικά φορτία των θερμαντικών ταινιών. Επιπλέον, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές καθώς και ο αναλυτής GASMET FTIR, τροφοδοτούνται από σύστημα αδιάλειπτης παροχής ισχύος (UPS) ώστε να εξασφαλίζεται η αδιάλειπτη λειτουργία τους για λόγους ασφάλειας.



Σχήμα 3-17: Πολυγραμμικό ηλεκτρικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης

3.2.8 Σύστημα μέτρησης πίεσης και θερμοκρασίας

Η μέτρηση των θερμοκρασιών και των πιέσεων πραγματοποιήθηκε με την σύνδεση πιεσόμετρων και θερμοστοιχείων σε κατάλληλα σημεία της εγκατάστασης.

Η αρχή λειτουργίας των θερμοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν βασίζεται στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο, το οποίο υπαγορεύει πως αν δυο μεταλλικοί αγωγοί διαφορετικών υλικών έλθουν σε επαφή αναπτύσσεται στα άκρα τους ηλεκτρεγερτική δύναμη. Η ηλεκτρεγερτική αυτή δύναμη οφείλει την ύπαρξή της σε καθαρά θερμικά αίτια, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από το είδος των υλικών και την θερμοκρασία που επικρατεί στο σημείο επαφής τους [115]. Η θερμοηλεκτρική αυτή τάση μεταφράζεται ως ηλεκτρικό σήμα και αναλύεται στο σύστημα λήψης δεδομένων. Τα θερμοστοιχεία είναι τύπου K, δηλαδή αποτελούνται από ζεύγος μετάλλων Ni-Cr, το εύρος μέτρησης τους είναι από 0 – 1100 °C και αγοράστηκαν από την εταιρία UTECO ABEE. Στη διάταξη υπάρχουν δύο θερμοστοιχεία ελέγχου τα οποία καταγράφουν τις διαφορετικές θερμοκρασίες μέσα στο δοχείο απορρόφησης δηλαδή την θερμοκρασία του υγρού διαλύτη και την θερμοκρασία του αερίου πάνω από αυτό. Το θερμοστοιχείο που έρχεται σε επαφή με το διάλυμα έχει μήκος 20 cm και το θερμοστοιχείο που μετρά την θερμοκρασία των αέριων έχει μήκος 8 cm.

Η μέτρηση της πίεσης πραγματοποιείται μέσω ενός αισθητήρα που λειτουργεί με ένα διάφραγμα το οποίο μετατρέπει την πίεση σε μετατόπιση. Η μετατόπιση μετράται με επιμηκυνσιόμετρα ηλεκτρικής αντίστασης τα οποία αποτελούνται από ένα μονωτικό εύκαμπτο υπόστρωμα που στηρίζει μια μικρή μεταλλική σχάρα και με την χρήση κόλλας προσκολλάται σε μία επιφάνεια. Όταν η επιφάνεια παραμορφώνεται, τότε παραμορφώνεται και η μεταλλική σχάρα και αλλάζει η ηλεκτρική της αντίσταση. Η αλλαγή της αντίστασης μετράται με την χρήση ενός κυκλώματος που ονομάζεται γέφυρα Wheatstone. Η γέφυρα χαράσσεται σε ένα διάφραγμα πυριτίου από ενιαίο κρύσταλλο. Δεδομένου ότι το διάφραγμα πυριτίου δεν μπορεί να αντέξει διαβρωτικούς παράγοντες, απομονώνεται από ένα μεταλλικό διάφραγμα. Η πίεση μεταδίδεται στο πυρίτιο από ένα υγρό μετάδοσης το οποίο είναι συνήθως ένα συνθετικό λάδι. Καθώς το διάφραγμα βρίσκεται υπό πίεση, οι αντιστάσεις επιμηκύνονται και συμπιέζονται και η ηλεκτρική τους αντίσταση μεταβάλλεται ανάλογα με την πίεση που εφαρμόζεται [116].

Οι αισθητήρες πίεσης S-10 προμηθευτήκαν από την εταιρία WIKA και έχουν εύρος μέτρησης 0 – 6 bar απόλυτης πίεσης. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από -30 – 100 °C. Στη διάταξη τοποθετήθηκαν τρία πιεσόμετρα. Αναλυτικά, το πρώτο χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή της πίεσης του δοχείου απορρόφησης με σκοπό να καταγράφονται οι συνθήκες πίεσης στις οποίες πραγματοποιείται το κάθε πείραμα. Ο δεύτερος αισθητήρας πίεσης εγκαταστάθηκε μετά τον ρυθμιστή ανάντι πίεσης προκειμένου να ελέγχεται η πίεση κατάντι. Τέλος ο τρίτος επιλέχθηκε να τοποθετηθεί πριν από το φίλτρο εξόδου, καθώς με αυτόν το τρόπο πραγματοποιούνταν έλεγχος ανόδου πίεσης πριν από την έξοδο. Η αύξηση της πίεσης μετά από κάποιο συγκεκριμένο όριο σήμαινε ότι το φίλτρο απαιτεί καθαρισμό. Σε περίπτωση που υπήρξε φραγή του φίλτρου από σωματίδια η αύξηση πίεσης γίνεται αισθητή από όλα τα πιεσόμετρα που βρίσκονται στο μήκος της διαδρομής του αερίου.

Τα πιεσόμετρα, καθώς και τα θερμοστοιχεία παρήγαγαν αναλογική τάση η οποία μεταφέρεται ως ηλεκτρικό σήμα στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και μέσω του λογισμικού Adam Utility μετατρέπεται σε μία τιμή value που κυμαίνεται από 0 – 65535 και οφείλεται στο εύρος ανάλυσης των αναλογισμικών μετατροπέων. Η τιμή value χρησιμοποιείται στην καμπύλη βαθμονόμησης του λογισμικού DasyLab η οποία την μετατρέπει τελικά σε πραγματική τιμή – μέτρηση. Οι καμπύλες βαθμονόμησης των μετρητικών πίεσης και θερμοκρασίας υπολογίστηκαν στα προηγούμενα πειράματα των διακοπτόμενων πειραμάτων και είναι οι εξής [99]:

$$P(\text{bar}) = 9,101224 * 10^{-5} * \text{value} - 3,551298 * 10^{-2}$$

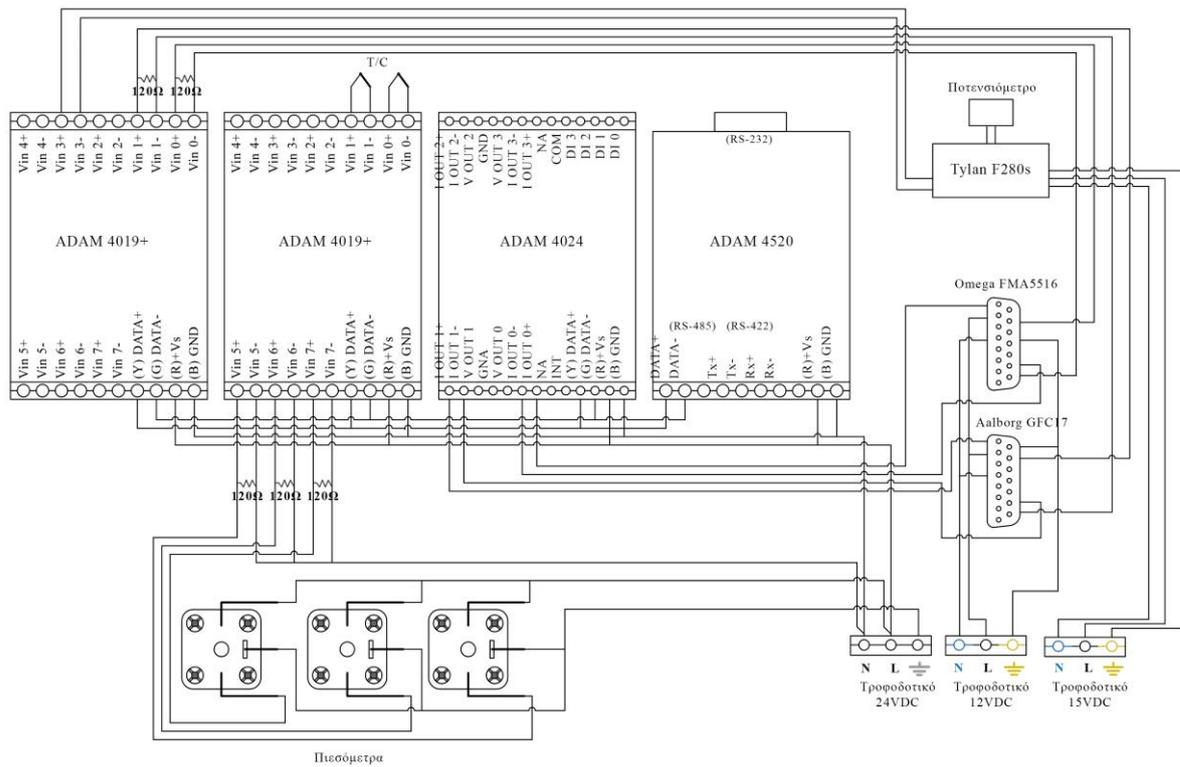
$$T(^{\circ}\text{C}) = 0,0199 * \text{value} + 4,7559$$

3.2.9 Σύστημα ανάκτησης και μετατροπής δεδομένων

Η ανάκτηση και η αποστολή δεδομένων από και προς τον ηλεκτρονικό υπολογιστή απαιτεί την μετατροπή των αναλογικών σημάτων σε ψηφιακά και αντίστροφα. Τα δεδομένα που λαμβάνονται από τις διάφορες συνιστώσες της εγκατάστασης (θερμοστοιχεία ελέγχου, μετρητές πίεσης και ρυθμιστές ροής) παράγουν αναλογικό σήμα το οποίο με τις κατάλληλες διατάξεις μετατρέπεται σε ψηφιακό και αποστέλλεται στον υπολογιστή. Επιπλέον η ρύθμιση της ροής πραγματοποιείται από ηλεκτρονικό υπολογιστή του οποίου το ψηφιακό σήμα μετατρέπεται σε αναλογικό και αποστέλλεται στον εκάστοτε ρυθμιστή ροής. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται με την χρήση αναλογοψηφιακών μετατροπέων. Στην υπάρχουσα πειραματική μονάδα οι αναλογοψηφιακοί μετατροπείς αγοράστηκαν από την εταιρία Advantech και συγκεκριμένα είναι τέσσερα μοντέλα ADAM. Ο μετατροπέας τύπου ADAM 4520 είναι υπεύθυνος για την επικοινωνία των αναλογοψηφιακών μετατροπέων με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το σήμα που γίνεται αντιληπτό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή συμβαδίζει με το πρωτόκολλο RS-232. Η βασική λειτουργία του ADAM 4520 είναι να μετατρέπει το πρωτόκολλο επικοινωνίας RS-232 σε πρωτόκολλο επικοινωνίας RS-485 το οποίο χρησιμοποιούν οι αναλογοψηφιακοί μετατροπείς για την μεταξύ τους επικοινωνία και αντίστροφα. Ο δεύτερος μετατροπέας που έχει εγκατασταθεί είναι ένας ADAM 4024 που έχει την δυνατότητα να λαμβάνει ψηφιακή πληροφορία, να την μετατρέπει σε αναλογικό σήμα και με κατάλληλες συνδέσεις στους ακροδέκτες του να την αποστέλλει υπό την μορφή σήματος εύρους 0 – 20 mA ή -10 έως +10 V. Οι υπόλοιποι μετατροπείς χρησιμοποιούνται μόνο για την λήψη σημάτων τάσης ή ρεύματος και είναι τύπου ADAM 4019+. Η βασική λειτουργία ενός τέτοιου μετατροπέα είναι η μετατροπή του αναλογικού σήματος που έχει σαν είσοδο από τα όργανα της εγκατάστασης βάση πρωτοκόλλου RS-485 σε ψηφιακό σήμα.

Το μοντέλο ADAM 4019+ παρέχει οκτώ θύρες (από 0 έως 7) στις οποίες μπορούν να συνδεθούν μετρητικά όργανα για την παραλαβή σήματος, μια θύρα data η οποία πρέπει να συνδεθεί με την αντίστοιχη θύρα data του ADAM 4520 για την μεταφορά των δεδομένων και μια θύρα τροφοδοσίας όπου συνδέεται αντίστοιχα ο θετικός και ο αρνητικός ακροδέκτης της τροφοδοσίας. Επιπλέον, σε περίπτωση που η έξοδος ενός μετρητικού οργάνου είναι σήμα ρεύματος 4 – 20 mA, είναι απαραίτητη η σύνδεση μιας αντίστασης 120 Ω. Στο ADAM 4520 συνδέθηκε μόνο η τροφοδοσία του, η θύρα data καθώς και ένα καλώδιο RS-232 το οποίο με χρήση μετατροπέα RS-232 σε USB συνδέεται άμεσα με μια θύρα USB του υπολογιστή. Τέλος, το ADAM 4024 παρέχει τέσσερις θύρες (από 0 έως 3) αποστολής σήματος στις οποίες συνδέονται οι ρυθμιστές ροής, μια θύρα data η οποία συνδέεται με την θύρα του ADAM 4520 καθώς και μια θύρα τροφοδοσίας.

Ανακεφαλαιώνοντας, ο μετατροπέας ADAM 4024 χρησιμοποιείται για την ρύθμιση της παροχής των ρυθμιστών ροής Aalborg GFC17 και OMEGA FMA5516. Η παροχή του Tylan FC-280s ρυθμίζεται μέσω ενός ποτενσιόμετρου 0 – 5 V. Ο πρώτος αναλογοψηφιακός μετατροπέας ADAM 4019+ χρησιμοποιείται για την ανάγνωση των επιστροφών των σημάτων από τους τρεις ρυθμιστές ροής προκειμένου να εξακριβώνεται ανά πασα στιγμή ότι η τιμή εξόδου συμπίπτει με την τιμή εισόδου που έχει οριστεί. Στο δεύτερο μετατροπέα ADAM 4019+ συνδέονται τα θερμοστοιχεία τύπου K και οι μετρητές πίεσης για τις διάφορες συνιστώσες της εγκατάστασης. Τέλος, σημαντικό είναι να αναφερθεί ο τύπος του σήματος της κάθε συνιστώσας της εγκατάστασης. Τα θερμοστοιχεία ελέγχου καθώς και ο ρυθμιστής ροής Tylan FC-280s έχουν σήμα εξόδου 0 – 5 V ενώ οι μετρητές πίεσης και οι ρυθμιστές ροής Aalborg GFC17 και OMEGA FMA5516 λειτουργούν με σήμα ρεύματος 4 – 20 mA. Η συνδεσμολογία των παραπάνω σε κάθε αναλογοψηφιακό μετατροπέα φαίνεται στο Σχήμα 3-18.



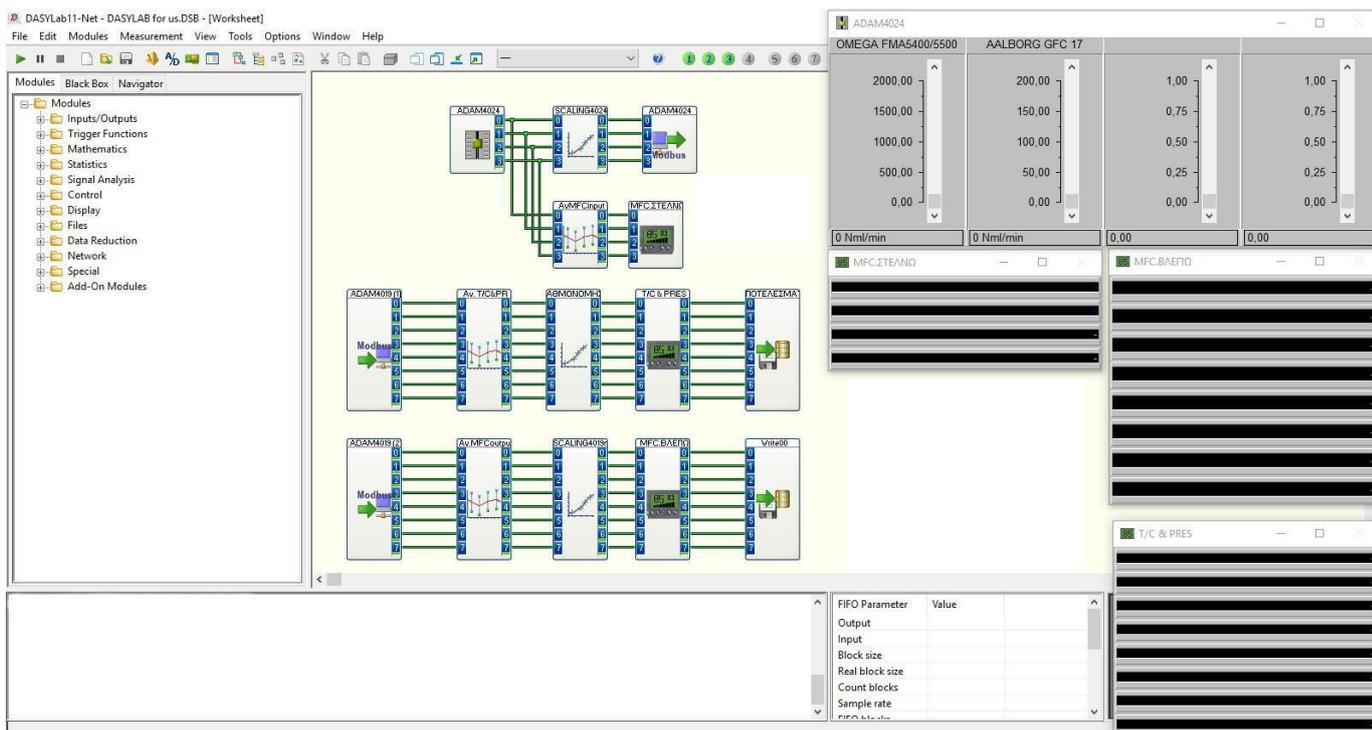
Σχήμα 3-18: Συνδεσμολογία στους αναλογοψηφιακούς μετατροπέες.

3.2.10 Λογισμικό ADAM Utility

Η αναγνώριση των αναλογοψηφιακών μετατροπέων από τον υπολογιστή πραγματοποιείται μέσω του λογισμικού ADAM Utility. Πρόκειται για ένα πρόγραμμα το οποίο αναγνωρίζει τις θύρες του υπολογιστή στις οποίες δίνεται η δυνατότητα σύνδεσης των συστημάτων μετατροπής σημάτων ADAM. Στο αρχικό παράθυρο εμφανίζεται η εντολή αναζήτησης καθώς και η μορφή των δεδομένων που θα λαμβάνονται. Στην περιοχή HOST COM SETTING ορίζονται η ταχύτητα και η μορφή των δεδομένων και πρέπει να συμπίπτουν με τις ρυθμίσεις του υπολογιστή. Μέσω του λογισμικού αυτού, δίνεται η δυνατότητα στο χρήστη να μπορεί να επικοινωνήσει με το κάθε ADAM ξεχωριστά. Σε κάθε μετατροπέα έγιναν οι κατάλληλες ρυθμίσεις ανάλογα με τον τύπο σήματος που καλείται να διαχειριστεί, δηλαδή σήμα ρεύματος 4 – 20 mA και σήμα τάσης -10 έως +10 V. Το ADAM Utility δίνει επίσης την δυνατότητα ανά πασα στιγμή να παρακολουθείται η τάση ή το ρεύμα του κάθε καναλιού και ορίζει σε αυτό έναν αριθμό value. Η περιοχή λειτουργίας του αναλογοψηφιακού μετατροπέα εξαρτάται από τα ποσά δυαδικά ψηφία διαθέτει ο καταχωρητής δεδομένων. Συνεπώς αν το ρεύμα εξόδου του αισθητήρα είναι 4 mA τότε η ψηφιακή ένδειξη value που θα εμφανιστεί είναι 0. Αν το ρεύμα εξόδου είναι 20 mA και «n» το πλήθος των δυαδικών ψηφίων του καταχώρηση τότε η ένδειξη που θα εμφανιστεί είναι $2^n - 1$. Στη περίπτωση του ADAM Utility ο καταχώρησης δεδομένων είναι 16 ψηφίων (bit) οπότε η τιμή value θα κυμαίνεται γραμμικά από 0 – 65535 αριθμούς. Αυτές οι τιμές χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση των οργάνων καθώς και για την σύζευξη του λογισμικού ADAM Utility με το λογισμικό καταγραφής DASyLab μέσω του πρωτοκόλλου Modbus.

3.2.11 Λογισμικό καταγραφής δεδομένων DASYLab

Το DASYLab είναι ένα λογισμικό καταγραφής δεδομένων, γραφικών, ελέγχου και ανάλυσης. Η βασική του χρήση είναι η προσομοίωση του συστήματος ανάκτησης και μετατροπής δεδομένων που περιγράφηκε σε προηγούμενη ενότητα. Η σχεδιαστική του λογική στηρίζεται στην δημιουργία κατάλληλων δομοστοιχείων – διεπαφών (modules) μέσω των οποίων τα στοιχεία εισόδου που λαμβάνονται από το λογισμικό ADAM Utility μετασχηματίζονται, βαθμονομούνται, ελέγχονται και καταγράφονται με την χρήση ενός διαγράμματος ροής ή φύλλο εργασίας (worksheet) το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα Σχήμα 3-19.



Σχήμα 3-19: Φύλλο εργασίας του λογισμικού DASYLab

Το διάγραμμα ροής περιλαμβάνει το ADAM 4024 καθώς και τα ADAM 4019+. Μέσω των κατάλληλων επιλογών δίνεται η δυνατότητα εποπτείας σε πραγματικό χρόνο των τιμών της θερμοκρασίας, της πίεσης και της παροχής μάζας που διακινούν οι ρυθμιστές ροής. Επιπλέον μέσω του λογισμικού DASYLab πραγματοποιείται και η ρύθμιση της παροχής των ρυθμιστών ροής που είναι συνδεδεμένοι με το ADAM 4024, δηλαδή τους Aalborg GFC17 και OMEGA FMA5516. Τέλος, παρέχεται η δυνατότητα αποθήκευσης των δεδομένων που απαιτούνται για την επεξεργασία, σε κωδικοποίηση ASCII. Για την προσομοίωση του ADAM 4024 χρειάστηκε η χρήση ενός δομοστοιχείου μπάρας ρυθμίσεως, ένα δομοστοιχείο βαθμονόμησης, ένα δομοστοιχείο εξόδου, ένα δομοστοιχείο μέσης τιμής και ένα δομοστοιχείο ψηφιακού οργάνου μέτρησης ενώ για την προσομοίωση των ADAM 4019+ σχεδιάστηκαν δομοστοιχεία εισόδου, δομοστοιχεία μέσης τιμής, δομοστοιχεία βαθμονόμησης, δομοστοιχεία ψηφιακού οργάνου μέτρησης καθώς και δομοστοιχεία αποθήκευσης δεδομένων. Στη συνέχεια θα περιγράψουν τα δομοστοιχεία που δημιουργήθηκαν και αποτελούν το διάγραμμα ροής.

- Δομοστοιχείο Εισόδου/Εξόδου

Το δομοστοιχείο εισόδου ή εξόδου είναι απαραίτητο για την επικοινωνία του λογισμικού DASyLab με το λογισμικό ADAM Utility το οποίο ελέγχει το σύστημα ανάκτησης και μετατροπής δεδομένων. Η επικοινωνία αυτή επιτυγχάνεται μέσω του πρωτοκόλλου Modbus όπως αναφέρθηκε σε παραπάνω ενότητα. Στο στάδιο αυτό έγιναν όλες οι απαραίτητες ρυθμίσεις προκειμένου να εξασφαλιστεί η σωστή επικοινωνία των δύο λογισμικών, καθώς και οι παράμετροι που αφορούν τα δεδομένα όπως η συχνότητα δειγματοληψίας.

- Δομοστοιχείο Μπάρας Ρυθμίσεως

Μέσω αυτού του δομοστοιχείου δίνεται η δυνατότητα ρύθμισης της παροχής μέσω των ρυθμιστών ροής. Πρακτικά πρόκειται για μία μπάρα η οποία μπορεί να ρυθμιστεί με το ποντίκι ή συμπληρώνοντας την επιθυμητή τιμή στο κάτω μέρος της. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι στο συγκεκριμένο δομοστοιχείο πρέπει να οριστεί με σαφήνεια το σωστό εύρος παροχών που μπορεί να διακινήσει ο ρυθμιστής ροής.

- Δομοστοιχείο Μέσης Τιμής

Η κύρια λειτουργία αυτού του δομοστοιχείου είναι η μείωση των δεδομένων που καταγράφονται βάση του ρυθμού δειγματοληψίας των αναλογοψηφιακών μετατροπέων. Λόγω του μεγάλου πλήθους των μετρήσεων, επιλέχθηκε κάθε δεδομένο να προκύπτει ως μέσος όρος τεσσάρων τιμών της δειγματοληψίας.

- Δομοστοιχείο Βαθμονόμησης

Όπως προαναφέρθηκε το λογισμικό ADAM Utility ορίζει αντιπροσωπευτικές τιμές value οι οποίες κυμαίνονται από 0 έως 65535 αριθμούς. Οι τιμές value πρέπει να μετατραπούν σε πραγματικές τιμές προκειμένου να γίνει η ανάγνωση τους, πράγμα που συμβαίνει με κατάλληλη βαθμονόμηση. Για την βαθμολόγηση των θερμοστοιχείων και των μετρητών πίεσης χρησιμοποιήθηκαν οι συναρτήσεις που αναφέρθηκαν στο εδάφιο 3.2.8. Για την βαθμονόμηση των ρυθμιστών ροής καταγράφηκαν οι τιμές value από το λογισμικό ADAM Utility για τα σημεία μέγιστης και μηδενικής παροχής μάζας αερίου. Έτσι δημιουργήθηκαν καμπύλες βάσει των σχέσεων:

$$value = \alpha * flow + \beta$$

$$flow = \alpha * value + \beta$$

Οι τιμές των α , β οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3-5: Πίνακας τιμών α, β για την βαθμονόμηση των μετρητικών συστημάτων της εγκατάστασης

	a	b
Αισθητήρας πίεσης	9.101224e-005	3.551298e-002
Θερμοστοιχείο	1.99e-002	4.7559
Omega σήμα εισόδου	2.047	0.000
Aalborg σήμα εισόδου	20.470	0.000
Omega σήμα εξόδου	3.071882e-002	-5.478190
Aalborg σήμα εξόδου	3.051804e-003	0.000
Tylan σήμα εξόδου	2.207602e-002	-723.084565

- Δομοστοιχείο Ψηφιακού Οργάνου Μέτρησης

Στο συγκεκριμένο δομοστοιχείο πραγματοποιούνται οι ρυθμίσεις που αφορούν την παρουσίαση των δεδομένων σε πραγματικό χρόνο. Σε αυτή την ενότητα, μπορεί να επιλεγθεί η μορφή με την οποία εμφανίζονται τα δεδομένα όπως για παράδειγμα το μέγεθος της γραμματοσειράς, το χρώμα της καθώς και ο επιθυμητός αριθμός των ψηφίων. Στο συγκεκριμένο φύλλο εργασίας επιλέχθηκε η προβολή των δεδομένων να γίνεται στο δεκαδικό σύστημα με την εμφάνιση δύο δεκαδικών σημείων. Επιπλέον, επειδή στη συνέχεια είναι απαραίτητη η περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων ενεργοποιήθηκε η εντολή αντιγραφής των εισόδων (Copy Inputs) ώστε τα δεδομένα να μπορούν να εξέλθουν από το συγκεκριμένο είδος δομοστοιχείου και να κατευθυνθούν στο επόμενο.

- Δομοστοιχείο Αποθήκευσης Δεδομένων

Μέσω του δομοστοιχείου αποθήκευσης δεδομένων δίνεται η δυνατότητα της τελικής αποθήκευσης των δεδομένων σε ξεχωριστό αρχείο. Τα αρχεία αποθήκευσης επιλέχθηκαν να αποθηκεύονται σε αρχείο με κωδικοποίηση ASCII, καθώς αυτού του είδους η κωδικοποίηση έχει καλή συμβατότητα με το πρόγραμμα Microsoft Excel στο οποίο γίνεται η περαιτέρω επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Στο κάτω μέρος του παραθύρου επιλέγεται η διαδρομή στην οποία θα αποθηκευτεί το αρχείο καταγραφής των δεδομένων.

3.3 Σύστημα ανάλυσης αέριων FTIR

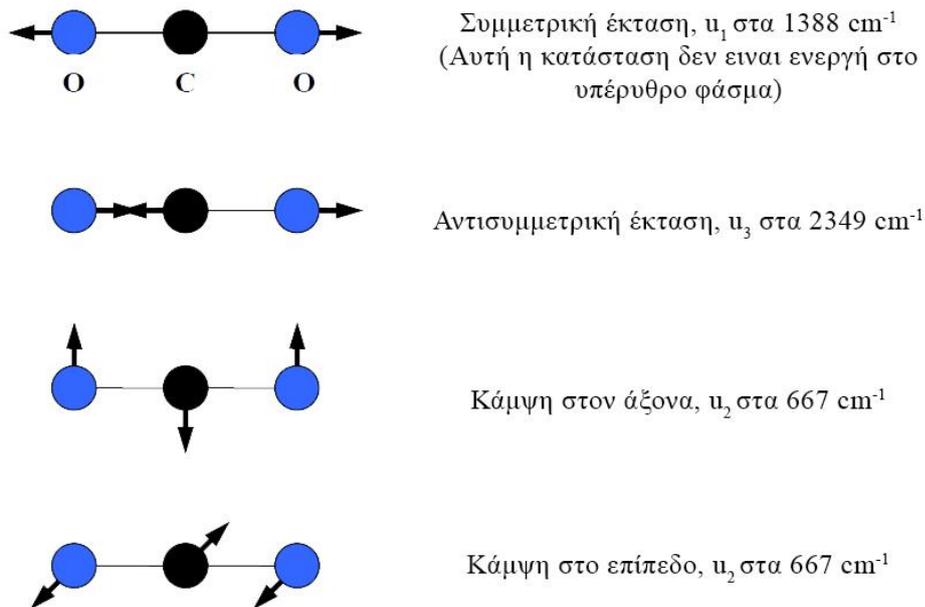
Το φορητό σύστημα Gasmeter™ Dx-4000 στο οποίο έγιναν οι αναλύσεις, καθώς και η αντλία δειγματοληψίας, αποτελεί εξοπλισμό του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων του ΕΜΠ. Ο συγκεκριμένος αναλυτής δίνει την δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης έως και 50 διαφορετικών ενώσεων σε θερμαινόμενο θάλαμο του οποίου η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 180 °C. Η ανάλυση σε τόσο υψηλή θερμοκρασία επιτρέπει την άμεση και συνεχή μέτρηση δειγμάτων χωρίς να χρειάζονται επεμβάσεις στο αέριο ρεύμα, είτε αυτές είναι για την συμπύκνωση και απομάκρυνση υγρασίας, είτε για την αραίωση του για να αποφευχθούν παρεμβολές στο υπέρυθρο φάσμα της ακτινοβολίας λόγω της απορρόφησης του νερού [117].

Το σύστημα δειγματοληψίας έχει διπλό έλεγχο, τόσο για την αντλία του δείγματος όσο και για την θερμαινόμενη γραμμή δείγματος καθώς και μετρητές πίεσης στην είσοδο και την έξοδο του δείγματος και στη γραμμή εξαερισμού. Οι θερμαινόμενες αυτές γραμμές αποτελούνται από μονωμένο σωλήνα Teflon™ και ελέγχονται από ενσωματωμένους ηλεκτρονικούς ελεγκτές σε θερμοκρασία 180 °C. Αυτό καθίσταται απαραίτητο έτσι ώστε να αποκλειστεί η ύπαρξη οποιουδήποτε υγρού εγκλωβισμένου σε οποιοδήποτε μέρος εντός του αναλυτή. Τα αναλυτικά τεχνικά χαρακτηριστικά βρίσκονται στο παράρτημα της εργασίας.

3.3.1 Μέθοδος ανάλυσης με υπέρυθρη φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία με την εφαρμογή υπέρυθρης ακτινοβολίας ($625 - 4200 \text{ cm}^{-1}$), διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR - active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα ή στα μόρια με ομοιοπολικό δεσμό όπου αλλάζει η διπολική ροπή κατά την διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση λοιπόν συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με την

συχνότητα του δίπολου και αυτή η ενέργεια μεταφράζεται σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, ή όπως ονομάζεται κυματαριθμός (αντίστροφο μήκος κύματος). Αν ένα διατομικό μόριο όπως το H₂, Cl₂, N₂, δεν έχει διπολική ροπή, δεν διεγείρεται η περιστροφή και η δόνηση του με απορρόφηση ακτινοβολίας οπότε είναι αδρανές στην υπέρυθη φασματοσκοπία (IR - inactive). Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για την διαλεύκανση της δομής μια ένωσης δίνοντας το δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint) μιας ουσίας. Επιπλέον, επειδή το ποσό της απορροφώμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες ως προς την συγκέντρωση ενός συστατικού. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται πως αντιδρά ένα μόριο διοξειδίου του άνθρακα όταν εφαρμόζεται σε αυτό υπέρυθη ακτινοβολία [118].



Σχήμα 3-20: Αντίδραση μορίου CO₂ υπό την εφαρμογή υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Η ποσοτική ανάλυση μιας ουσίας γίνεται με την χρήση του νομού Beer-Lambert-Bouguer. Ακτινοβολία γνωστής έντασης μετράται πριν έρθει σε επαφή με το αέριο και στη συνέχεια μετά την επαφή. Ως διαπερατότητα, T , ορίζεται το κλάσμα της ακτινοβολίας που περνάει μέσα από το αέριο. Απορρόφηση, A , ορίζεται ο λογάριθμος του αντίστροφου της διαπερατότητας, και είναι ανάλογη με μια σταθερή ποσότητα, το μήκος της οπτικής διαδρομής (Optical Path Distance – OPD), και την συγκέντρωση της ένωσης στο δείγμα του αερίου. Η μοριακή απορροφητικότητα, a , είναι ένα μέγεθος μοναδικό για κάθε μόριο και κάθε μήκος κύματος. Ο νομός του Beer-Lambert-Bouguer λοιπόν δηλώνει, ότι για ένα δεδομένο μήκος διαδρομής, η απορρόφηση είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση των ενώσεων στο δείγμα αερίου σε σταθερό μήκος κύματος. Αυτό ισχύει μόνο, όταν η μοριακή απορροφητικότητα, a , δεν αλλάζει με την συγκέντρωση. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ή σε περιπτώσεις που υπάρχει έντονη απορρόφηση συγκεκριμένων μηκών κύματος, αυτό δεν είναι πλέον αληθές και η τιμή για την μοριακή απορροφητικότητα ισχύει μόνο σε ένα στενό εύρος συγκέντρωσης. Επιπροσθέτως, οι αλλαγές στη θερμοκρασία και την πίεση μπορούν να επηρεάσουν την απορροφητικότητα και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για να υπολογιστεί με ακρίβεια η συγκέντρωση.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = abc$$

Όπου: A = απορρόφηση

I_0 = αρχική ένταση της ακτινοβολίας

I = ένταση της ακτινοβολίας μετά την επαφή της με το δείγμα

T = διαπερατότητα

a = μοριακή απορροφητικότητα, εξαρτάται από το μήκος κύματος

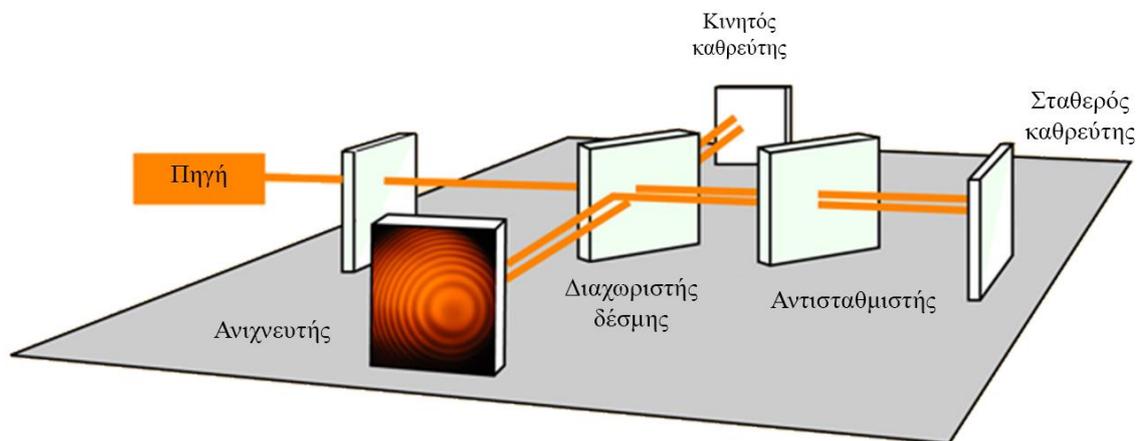
b = μήκος οπτικής διαδρομής

c = συγκέντρωση της ένωσης στο δείγμα

Συνήθως δεν εμφανίζονται αντιδράσεις μεταξύ των αέριων οπότε η συνολική απορρόφηση του δείγματος είναι το άθροισμα της απορρόφησης από κάθε διαφορετικού είδους μόριο που υπάρχει στο δείγμα. Αυτό επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάλυση πολλαπλών ενώσεων στο δείγμα αερίου. Η ποσοτικοποίηση των ειδών των αέριων και των συγκεντρώσεων τους απαιτεί αρχικά τη διαθεσιμότητα φασμάτων απορρόφησης αναφοράς για το κάθε συστατικό του δείγματος, τα οποία δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο και θα αναλυθούν παρακάτω.

3.3.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η ανάλυση κατά Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με την μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Η ανάλυση αυτή χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy) ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου κύματος. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος.



Σχήμα 3-21: Το συμβολόμετρο Michelson

Στο συμβολόμετρο Michelson ένας καθρέφτης εστιάζει την υπέρυθη ακτινοβολία από την πηγή πριν αυτή χτυπήσει τον διαχωριστή δέσμης. Ο διαχωριστής δέσμης είναι μια πλάκα κατασκευασμένη από ημιδιάφανες υλικό, συνήθως KBr που δεν απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία και είναι κατεργασμένη με τέτοιο τρόπο ώστε να μεταδίδει το ήμισυ της ακτινοβολίας και να ανακλά το άλλο μισό. Οι δυο δέσμες ανακλώνται σε δυο καθρέφτες και γυρνούν στον διαχωριστή δέσμης του φωτός οπού και συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός με κατεύθυνση το αέριο δείγμα και μετά τον ανιχνευτή. Στη μονάδα του συμβολόμετρου, υπάρχει ένας κινούμενος καθρέφτης ο οποίος κινείται αργά προς τον

διαχωριστή δέσμης ή απομακρύνεται από αυτόν. Με αυτόν το τρόπο ο ανιχνευτής θα δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω του φαινομένου της συμβολής. Το μήκος της οπτικής διαδρομής σε ένα συμβολόμετρο Michelson είναι δυο φορές η φυσική μετατόπιση του κινούμενου καθρέφτη. Ένα συμβολομετρικό διάγραμμα (interferogram) είναι το σήμα που μετρείται από τον ανιχνευτή σαν συνάρτηση του μήκους οπτικής διαδρομής. Με την βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier και με έναν κατάλληλο αλγόριθμο (Fast Fourier Transform – FFT) το συμβολομετρικό διάγραμμα μετατρέπεται σε διάγραμμα απορρόφησης [117],[119].

3.3.3 Αλγόριθμος μετασχηματισμού Fourier

Το σημείο εκκίνησης για τον αλγόριθμο FFT είναι το συμβολομετρικό διάγραμμα που συλλέγεται από τον αναλυτή. Κάθε συμβολομετρικό διάγραμμα έχει ένα «κέντρο – έκρηξη» που ονομάζεται και σημείο μηδενικής διαφοράς (zero-path-difference point, ZPD). Αυτό αντιστοιχεί στο μέρος όπου παράγεται η μέγιστη παρεμβολή από το κάτοπτρο στο όργανο. Αυτό το σημείο μπορεί να τοποθετηθεί στην μέση ή κοντά στην έναρξη του συμβολομετρικού διαγράμματος.

Όταν το σημείο μηδενικής διαφοράς τοποθετείται στην αρχή του συμβολομετρικού διαγράμματος τότε αυτό ονομάζεται μονής όψης ή ασυμμετρικό αλλιώς ονομάζεται διπλής όψης ή συμμετρικό. Στη συνέχεια θα περιγράψει η μέθοδος εφαρμογής του αλγορίθμου FFT σε ένα συμβολομετρικό διάγραμμα.

1. Ομαλοποίηση του διαγράμματος

Σε αυτό το στάδιο η μέση τιμή των δεδομένων αφαιρείται από τα δεδομένα, πράγμα το οποίο μεταθέτει την βάση συγκρίσεων στο μηδέν. Αυτό είναι απαραίτητο καθώς σε επόμενο στάδιο τα δεδομένα αντικατασταθούν από μηδενικά, και σε περίπτωση που δεν γίνει θα δημιουργηθεί μια ασυνέχεια στα δεδομένα. Μια τέτοια ασυνέχεια, ή ακίδα, θα οδηγήσει σε ένα ημιτονοειδές κύμα που κινείται κατά μήκος των δεδομένων και θα προκαλέσει σφάλμα στη συνέχεια της ανάλυσης.

2. Γέμισμα των δεδομένων του συμβολομετρικού διαγράμματος με μηδενικά

Ο αλγόριθμος του FFT απαιτεί ο αριθμός των σημείων στο συμβολομετρικό διάγραμμα να είναι μια δύναμη του δύο. Σε περίπτωση που δεν είναι, τότε το μέγεθος της συστοιχίας αυξάνεται στην επόμενη υψηλότερη δύναμη του δυο και τα προστιθέμενα σημεία ορίζονται ως μηδενικά. Το μέγεθος της συστοιχίας μπορεί έτσι να αυξηθεί κατά τον παράγοντα μηδενικής πλήρωσης (zero-fill factor). Για παράδειγμα, εάν το διάγραμμα περιέχει 16.000 σημεία, στη συστοιχία θα προσδεθούν μηδενικά στοιχεία μέχρι να φτάσει τον αριθμό των 16.384 σημείων. Εάν επιπλέον ο παράγοντας μηδενικής πλήρωσης είναι 4, τότε θα προστεθούν μηδενικά μέχρι να φτάσει τα 65.536 σημεία. Η πλήρωση του διαγράμματος με μηδενικά έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν ανάμεσα στα «πραγματικά» σημεία που έχουν προκύψει από την ανάλυση, μηδενικά σημεία που κάνουν τα αποτελέσματα να φαίνονται πιο ομαλά. Αν και η πλήρωση του διαγράμματος αυξάνει τον αριθμό των σημείων στο διάγραμμα, δεν μπορεί να αυξήσει και την οπτική ανάλυση του φάσματος.

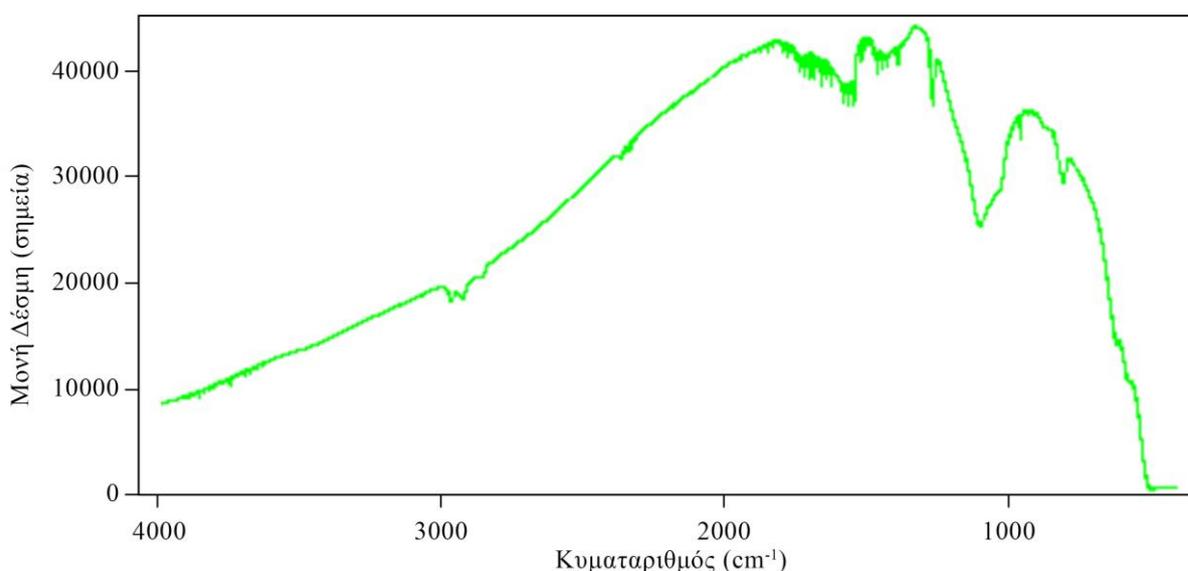
3. Διόρθωση σημείων εκτός φάσης

Το συμβολομετρικό διάγραμμα περιέχει σημεία εκτός φάσης που εισάγονται στις μετρήσεις λόγω μικρών οπτικών διαφορών που υπάρχουν στο όργανο. Τα δεδομένα αυτά πρέπει να διορθωθούν, καθώς σε διαφορετική περίπτωση το φάσμα που προκύπτει δεν θα είναι φωτομετρικά ακριβές. Η διαδικασία που περιγράφεται στη συνέχεια ονομάζεται μέθοδος Mertz [120].

- α.** Αρχικά δημιουργείται μια συστοιχία με το ίδιο μέγεθος που έχει το συμβολομετρικό διάγραμμα και γεμίζεται με μηδενικά.
- β.** Τα 256 σημεία που βρίσκονται γύρω από το σημείο μηδενικής διαφοράς, αντιγράφονται στη νέα συστοιχία, αλλά κλιμακώνονται με μια συνάρτηση στην οποία το 1 βρίσκεται στο σημείο μηδενικής διαφοράς και το 0 στην αρχή και στο τέλος.
- γ.** Τα δεδομένα του συμβολομετρικού διαγράμματος περιστρέφονται έτσι ώστε η δεξιά πλευρά των δεδομένων μετά το σημείο μηδενικής διαφοράς, συμπεριλαμβανομένου και αυτού του σημείου και μετακινείται στο μπροστινό μέρος της συστοιχίας. Επιπλέον τα δεδομένα αριστερά του αντιστρέφονται και τοποθετούνται στο τέλος της συστοιχίας.
- δ.** Στη συνέχεια γίνεται ο μετασχηματισμός Fourier στα δεδομένα και δημιουργούνται πραγματικές και φανταστικές συστοιχίες δεδομένων.
- ε.** Το φάσμα ισχύος προέρχεται από τα πραγματικά και τα φανταστικά δεδομένα που δημιουργήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο. Το φάσμα ισχύος είναι η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετράγωνων των πραγματικών και των φανταστικών δεδομένων.
- στ.** Τα πραγματικά και τα φανταστικά δεδομένα πολλαπλασιάζονται με το φάσμα ισχύος [120].

4. Τα δεδομένα του δείγματος μετασχηματίζονται κατά Fourier και διορθώνονται κατά φάση

- α.** Το αρχικό συμβολομετρικό διάγραμμα αποδίζεται (Apothesized) δηλαδή αλλάζει μαθηματικά το σχήμα της, προκειμένου να αφαιρεθούν τυχόν ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν λόγω διαθλάσεων, χρησιμοποιώντας μια τριγωνική συνάρτηση, με την τιμή μηδέν στη αριστερή πλευρά και την τιμή ένα κάθε δύο φορές την τοποθεσία του σημείου μηδενικής διαφοράς.
- β.** Στη συνέχεια το διάγραμμα που προέκυψε γεμίζει με μηδενικά όπως αναφέρθηκε παραπάνω, περιστρέφεται και αναλύεται κατά Fourier.
- γ.** Το σύμπλεγμα των πραγματικών και των φανταστικών δεδομένων πολλαπλασιάζεται με τα δεδομένα διόρθωσης που προέκυψαν από το βήμα 3. Το αποτέλεσμα είναι ένα φάσμα μονής δέσμης συναρτήσεως του κυματαριθμού. Τα δεδομένα που περιέχει έχουν νόημα προς ανάλυση για την περιοχή 4200-600 κυματαριθμούς.



Σχήμα 3-22: Η τελική μορφή της μονής δέσμης μετρά από τον μετασχηματισμό Fourier.

5. Μετατροπή σε φάσμα απορρόφησης

- α.** Τα δεδομένα στο Σχήμα 3-22 ελήφθησαν από το δείγμα. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια τεχνική μονής δέσμης και τα δεδομένα του δείγματος πρέπει να είναι αναλογικά ενός άλλου φάσματος το οποίο θεωρείται βάση, έτσι ώστε να παραχθεί ένα διάγραμμα διαπερατότητας. Στην περίπτωση που παρουσιάζεται σε αυτό το παράδειγμα, όπως και στην περίπτωση των πειραμάτων που έγιναν στο εργαστήριο, το φάσμα βάσης λήφθηκε με την χρήση καθαρού αζώτου (N_2) που όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι αέριο αδρανές στην υπέρυθη φασματοσκοπία.
- β.** Το φάσμα βάση καθώς και το φάσμα-μέτρηση, συγκρίνονται μεταξύ τους έτσι ώστε να προκύψει το διάγραμμα διαπερατότητας. Το αποτέλεσμα είναι συνήθως ένα θορυβώδες φάσμα το οποίο αναπαριστά την κάθε μέτρηση.
- γ.** Τέλος το φάσμα διαπερατότητας μετατρέπεται σε φάσμα απορρόφησης που όπως έχει αναφερθεί είναι το αντίστροφο της διαπερατότητας [121].

3.3.4 Δημιουργία φασμάτων αναφοράς

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα για την διεξαγωγή των μετρήσεων απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ύπαρξη φασμάτων αναφοράς. Τα φάσματα αναφοράς δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας τον εξοπλισμό της εγκατάστασης και συγκεκριμένα τους ρυθμιστές ροής για τα αέρια και την αντλία σύριγγας για τα υγρά. Κάθε αέριο και υγρό αναμείχθηκε με καθαρό άζωτο (N_2) γνωστής ποσότητας χρησιμοποιώντας τον ρυθμιστή παροχής μάζας OMEGA FMA5516 ο οποίος είναι βαθμονομημένος για άζωτο, για να εξασφαλιστούν ακριβείς μετρήσεις (ακρίβεια ελέγχου αζώτου $\pm 1\%$ SP). Τα φάσματα καταγράφηκαν μέσω του αναλυτή GASMET DX-4000 και αναλυθήκαν μέσω του λογισμικού CALCMET με το οποίο έγιναν και όλες οι αναλύσεις κατά την εκτέλεση των πειραμάτων. Οι ενώσεις που είναι υγρές σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή η μονοαιθαλοαμίνη (MEA), το βενζόλιο (C_6H_6), το τολουόλιο ($C_6H_5-CH_3$) και το νερό (H_2O) πρέπει να εξατμίζονται για να δημιουργηθεί το φάσμα αναφοράς. Αυτό έγινε στον δεύτερο κόμβο ανάμειξης, ο οποίος χρησιμοποιείται όπως προαναφέρθηκε για έγχυση μικρών συγκεντρώσεων ουσιών, εκτός από το νερό που στην περίπτωση των μεγάλων παροχών, χρησιμοποιήθηκε ο θερμαινόμενος κόμβος.

Αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη δημιουργία των φασμάτων αναφοράς αέριων ήταν η εξής:

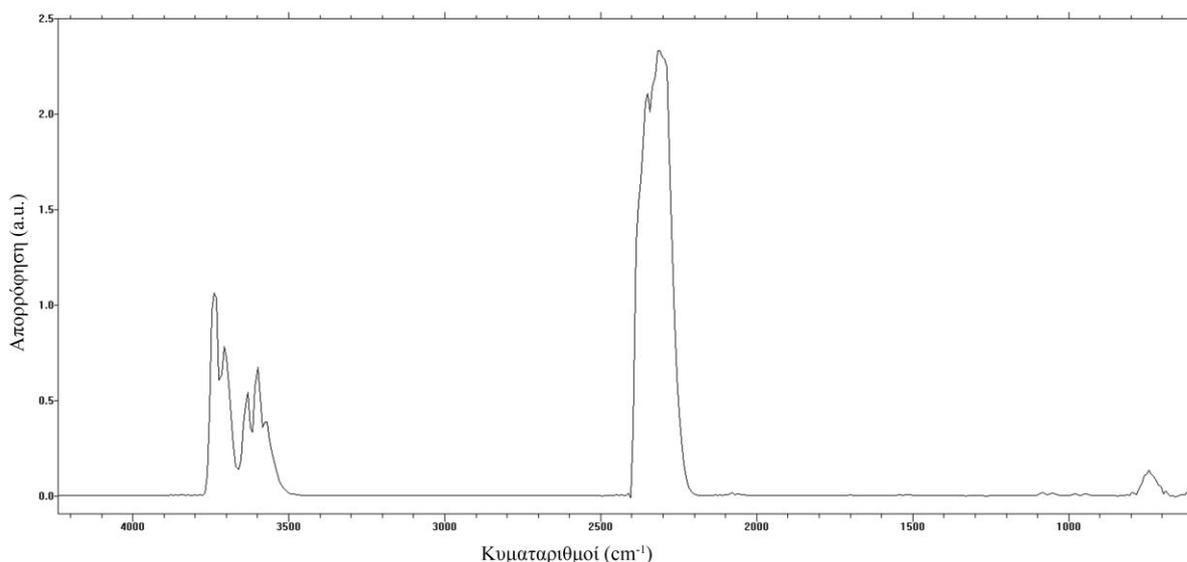
- α.** Αρχικά υπολογίστηκαν οι συστάσεις των αέριων που θα βαθμονομούνταν και ρυθμίστηκαν οι παροχές στους ρυθμιστές ροής για κάθε περίπτωση.
- β.** Στη συνέχεια έγινε καταγραφή των φασμάτων στον υπολογιστή μέχρι αυτά να φτάσουν σε σταθερή κατάσταση.
- γ.** Αφού φτάσουν την σταθερή κατάσταση συνεχίστηκε η καταγραφή μετρήσεων για δέκα με δεκαπέντε λεπτά έτσι ώστε να ληφθούν αρκετές μετρήσεις στην κατάσταση αυτή.
- δ.** Τέλος μετά το πέρας του χρόνου αυτού, έγινε εξέταση και επιλογή των φασμάτων και επιλέχθηκαν τα φάσματα τα οποία δεν παρουσίαζαν μετατοπίσεις από την γραμμή βάσης ή παρεμβολές στο φόντο από νερό (H_2O) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2).

Για την δημιουργία των φασμάτων αναφοράς των υγρών ενώσεων, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, ωστόσο έγινε περισσότερη προεργασία έτσι ώστε να υπολογιστούν σωστά οι αέριες παροχές της κάθε ένωσης. Συγκεκριμένα, για κάθε επιθυμητή παροχή σε ppmv, έγινε μετατροπή σε mol/min με χρήση της καταστατικής εξίσωσης για ιδανικά αέρια και στη συνέχεια μετατροπή σε ml/min με χρήση του μοριακού βάρους και της πυκνότητας της κάθε ένωσης.

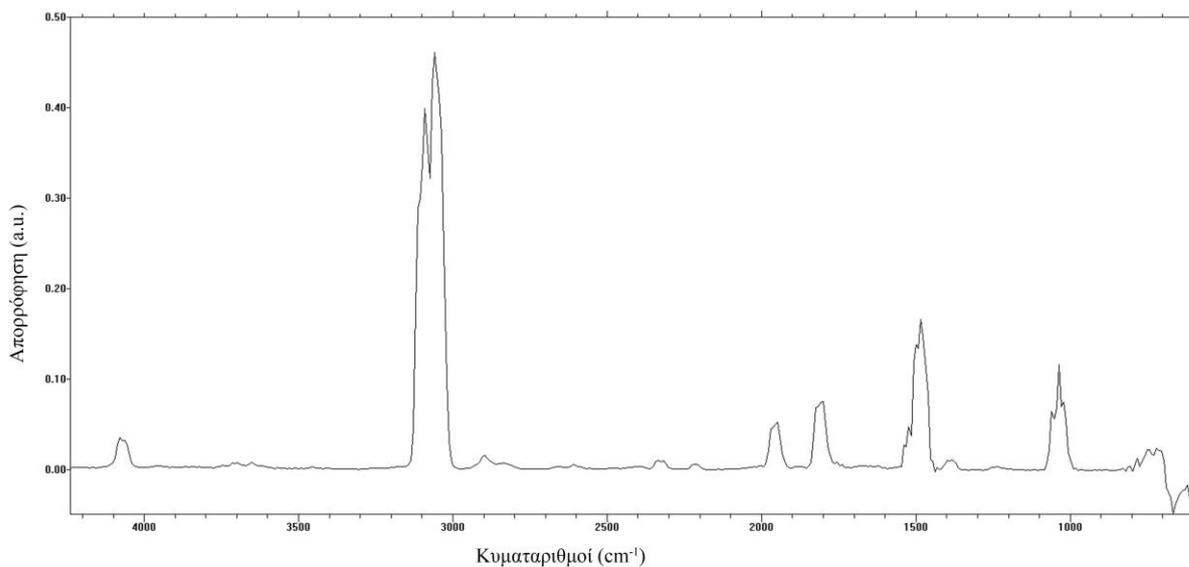
Πίνακας 3-6: Πίνακας συστάσεων που χρησιμοποιήθηκαν ως φάσματα αναφοράς

Ένωση	Επιλεγμένες συστάσεις βαθμονόμησης
Διοξείδιο του άνθρακα	3, 5.97 , 10, 15, 20, 25, 29.9 (vol. %)
Νερό	0.1 , 0.2 , 0.5 , 1 , 2 , 4 , 6 , 7 , 8 , 10 , 12 , 14 , 16 , 18 , 20 , 22 , 24 , 26 , 28 , 30 , 32 , 34 , 36 , 38 , 40 (vol. %)
Βενζόλιο	50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 (ppm _v)
Μονοαιθαλοαμίνη	200, 500, 1000 (ppm _v)
Μεθάνιο	50, 100, 200, 500, 700, 1000 (ppm _v) 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4.25, 5, 7 (vol. %)

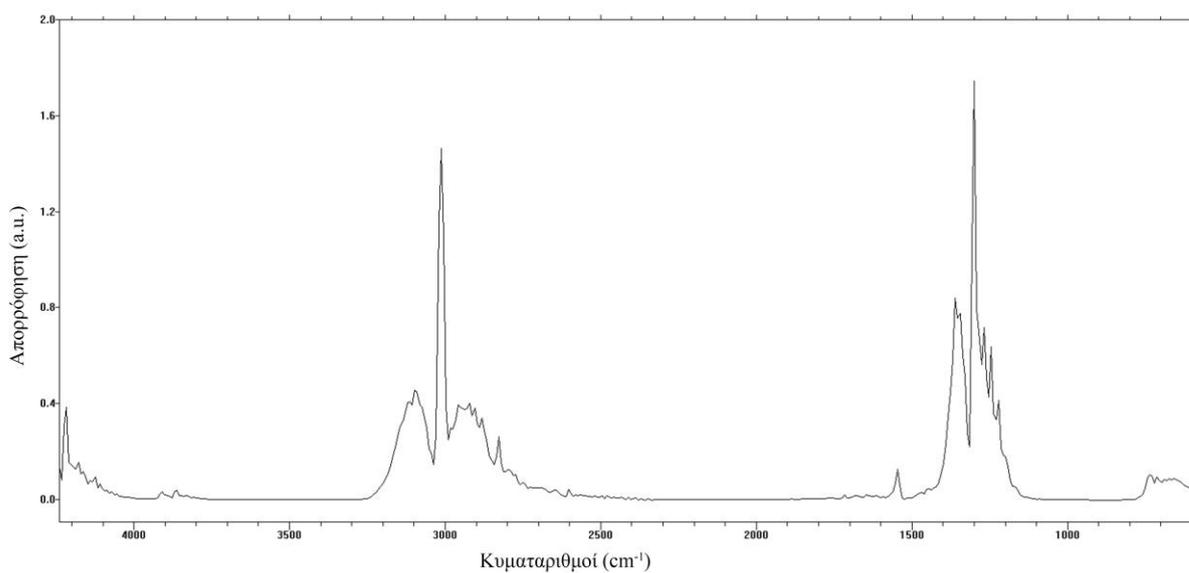
Ενδεικτικά διαγράμματα βάσης για το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό, το βενζόλιο, το μεθάνιο και την μονοαιθαλοαμίνη φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα, όπως αυτά λήφθηκαν κατά τη βαθμονόμηση του Gasetm Dx-4000.



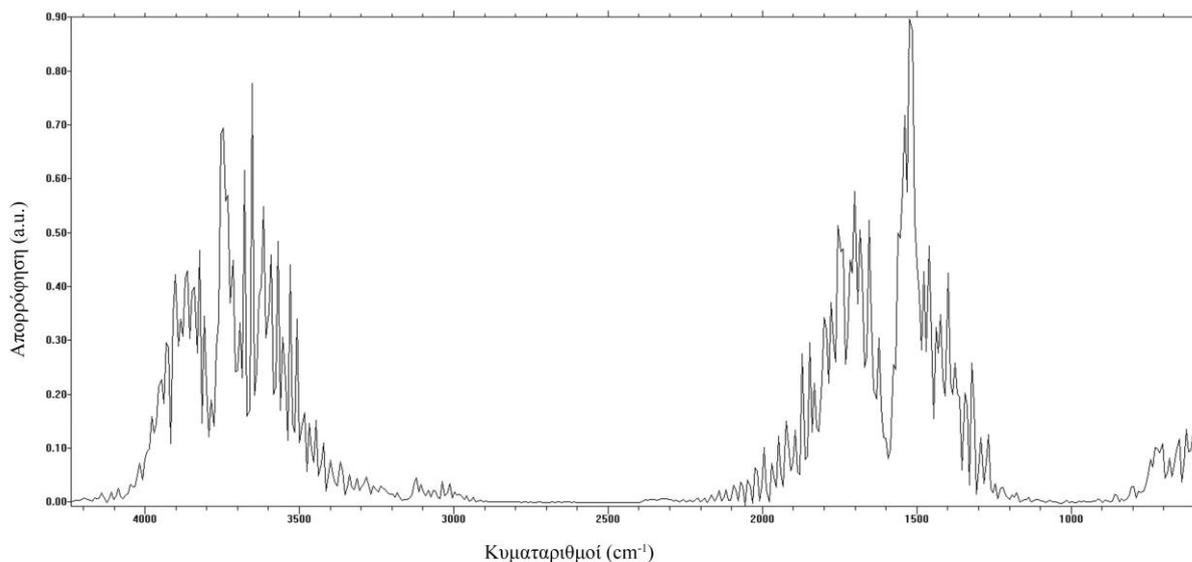
Σχήμα 3-23: Διάγραμμα βάσης CO₂ σε σύσταση 3 vol. %



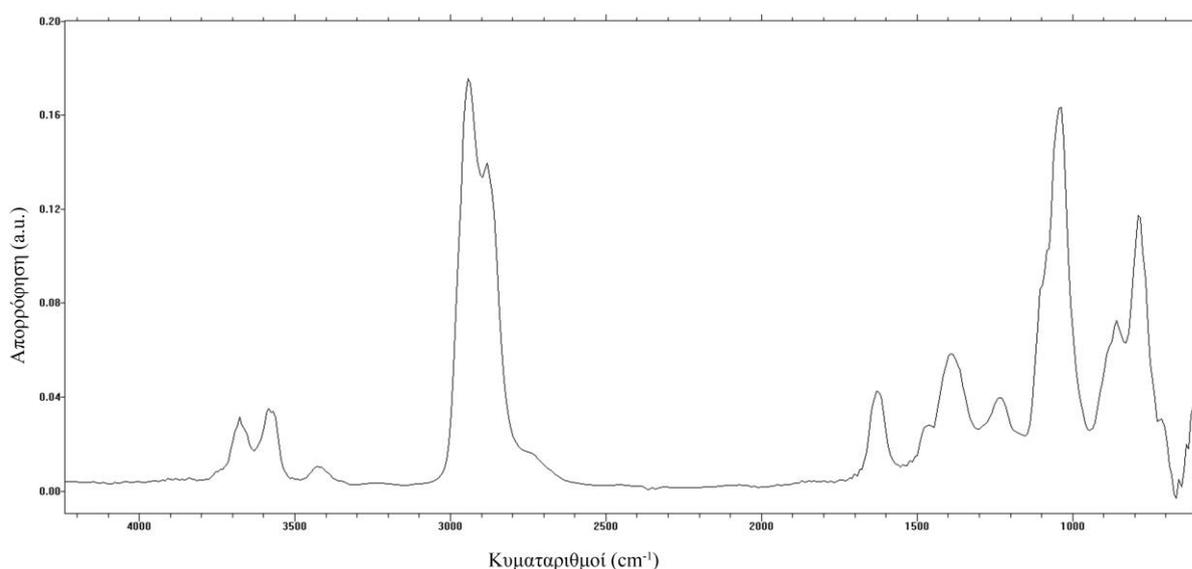
Σχήμα 3-24: Διάγραμμα βάσης C₆H₆ σε σύσταση 1800 ppmv.



Σχήμα 3-25: Διάγραμμα βάσης για CH₄ σε σύσταση 3 vol. %



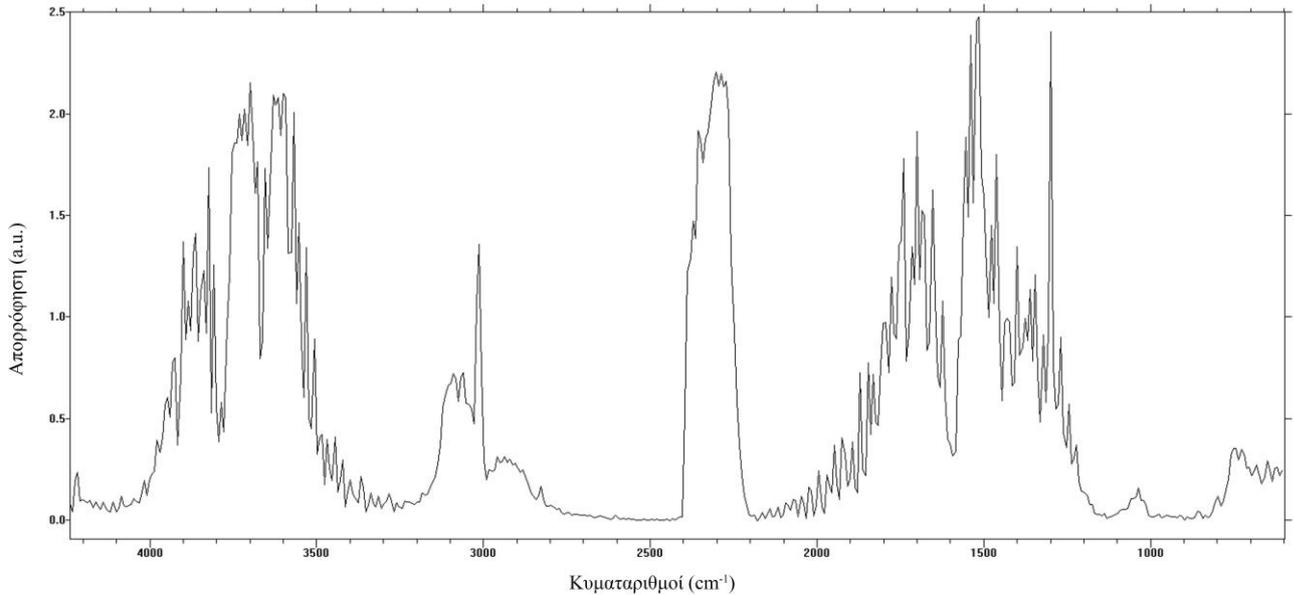
Σχήμα 3-26 : Διάγραμμα βάσης H_2O σε σύσταση 6 vol. %



Σχήμα 3-27: Διάγραμμα βάσης MEA σε σύσταση 500 ppm

3.3.5 Ανάλυση πολλών ενώσεων

Κάθε ένωση στο αέριο απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία ανεξάρτητα από κάθε μια από τις άλλες ενώσεις που ενυπάρχουν στο μίγμα, με αποτέλεσμα στα φάσματα των αναλύσεων να φαίνεται η συνολική απορρόφηση της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, ο αναλυτής ανιχνεύει την διαπερατότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας από 600 έως 4200 cm^{-1} και την μετατρέπει σε απορρόφηση μέσω του νομού Beer-Lambert-Bourguer. Στο επόμενο διάγραμμα (Σχήμα 3-28) φαίνεται μια τυπική καμπύλη απορρόφησης από πραγματικό πείραμα συνδυασμένης απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και βενζολίου.



Σχήμα 3-28: Διάγραμμα δείγματος 61385 από πείραμα συνδυασμένης απορρόφησης CO_2 και C_6H_6 .

Η ανάλυση πολλών ενώσεων μπορεί να γίνει σε αυτό το συνδυασμένο φάσμα χρησιμοποιώντας την ανάλυση CLS η οποία γίνεται στο λογισμικό CALCMET.

Η ανάλυση CLS είναι μια επαναληπτική διαδικασία στην οποία:

- α. Σε κάθε βήμα, σε κάθε φάσμα αναφοράς δίνεται ένας συντελεστής (k).
- β. Δημιουργείται έτσι ένα θεωρητικό φάσμα, το οποίο υπολογίζεται ως το άθροισμα των φασμάτων αναφοράς που σταθμίζονται με τον συντελεστή (k).
- γ. Η διαφορά μεταξύ του μετρούμενου φάσματος και του θεωρητικού φάσματος ονομάζεται υπόλειμμα (residual).
- δ. Το υπόλειμμα, υπολογίζεται σε κάθε σημείο δεδομένων της περιοχής ανάλυσης.
- ε. Η λειτουργία του αλγορίθμου CLS είναι να αναζητεί το μικρότερο δυνατό υπόλειμμα αλλάζοντας τις τιμές των συντελεστών.
- στ. Όταν βρεθεί λοιπόν η ελάχιστη δυνατή διαφορά θεωρητικού και πραγματικού φάσματος, τότε οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ουσιών είναι k φορές η συγκέντρωση των φασμάτων αναφοράς.

Η πραγματοποίηση της διαδικασίας αυτής, προϋποθέτει την σωστή επιλογή δυο παραμέτρων της ανάλυσης, την **περιοχή ανάλυσης (Analysis Areas)** και τις **παρεμβολές (Interferences)**.

3.3.6 Περιοχές ανάλυσης και παρεμβολές

Για την σωστή ανάλυση πολλών ενώσεων, πρέπει να επιλεγθούν κατάλληλες περιοχές ανάλυσης για κάθε ουσία. Το λογισμικό CALCMET δίνει την δυνατότητα να επιλεγθούν έως και τρεις (3) περιοχές ανάλυσης για κάθε ένωση, η καθεμιά για διαφορετικό άνω όριο. Απλές ενώσεις σε μικρές περιοχές συγκέντρωσης, απαιτούν λιγότερα φάσματα αναφοράς δεδομένου ότι η μοριακή απορροφητικότητα παραμένει σχεδόν σταθερή, ωστόσο άλλες μοριακές ενώσεις όπως το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα απαιτούν περισσότερα καθώς παρουσιάζουν αλλαγές στη μοριακή απορροφητικότητα σε διαφορετικά μήκη κύματος. Χρησιμοποιώντας τον νόμο Beer-Lambert-Bourguet, μια απορρόφηση 1,0 αντιστοιχεί σε διαπερατότητα 10 %, πράγμα που σημαίνει ότι η ένωση απορροφά το 90% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε αυτό το μήκος κύματος. Τα δύο προβλήματα που μπορεί να εμφανιστούν σε αυτή την

περίπτωση είναι ότι, σε γενικές γραμμές, πάνω από 1,0 μονάδες απορρόφησης η ένωση δεν υπακούει πια τον νόμο Beer-Lambert-Bouguer και η μοριακή απορροφητικότητα για τον συγκεκριμένο κυματαριθμό δεν είναι πλέον μια γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης. Το δεύτερο πρόβλημα που προκύπτει σε τόσο μεγάλες απορροφήσεις έχει να κάνει με τα φυσικά όρια που έχει ο αναλυτής. Για να παραχθούν ουσιαστικά αποτελέσματα, το σήμα απορρόφησης πρέπει να είναι τρεις φορές ο θόρυβος δηλαδή ο λόγος σήματος προς τον θόρυβο να είναι ίσος με 3 (signal-to-noise ratio). Για τον αναλυτή GASMET DX-4000 η στάθμη του θορύβου πρέπει να είναι περίπου 2 %, πράγμα που σημαίνει μέγιστη δυνατή απορρόφηση 1,2 μονάδες απορρόφησης. Πάνω από αυτό το όριο ένα αναλυμένο φάσμα δεν θα περιέχει χρήσιμα αποτελέσματα.

Η ποιότητα της ανάλυσης καθορίζεται επίσης από την επιλογή περιοχών όπου οι κορυφές των απορροφήσεων για πολλαπλές ενώσεις δεν επικαλύπτονται ή αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους. Ωστόσο, δεδομένου ότι αναπόφευκτα οι κορυφές απορρόφησης μπορούν να επικαλύπτονται, είναι αναγκαίο να καθοριστούν οι ενδεχόμενες παρεμβολές από άλλες ενώσεις. Παραδείγματος χάριν, το νερό όπως φαίνεται από το διάγραμμα βάσης του έχει δυο μεγάλες περιοχές απορρόφησης οι οποίες εκτείνονται σχεδόν σε όλη την περιοχή του φάσματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Αυτές οι κορυφές, παρεμβάλλονται με κάθε συστατικό στην ανάλυση. Αντίθετα ωστόσο, δεν είναι κάθε συστατικό παρεμβολή για το νερό. Αυτές οι περιοχές έχουν τακτοποιηθεί και έχουν βελτιστοποιηθεί πολλές φορές πριν και κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα οποία αναλυθήκαν με τον βέλτιστο δυνατό συνδυασμό τους. Στον Πίνακα 3-7 φαίνονται οι περιοχές ανάλυσης που επιλέχθηκαν για κάθε ένωση καθώς και οι παρεμβολές που επιλέχθηκαν σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 3-7: Περιοχές ανάλυσης και παρεμβολές ενώσεων προς ανάλυση.

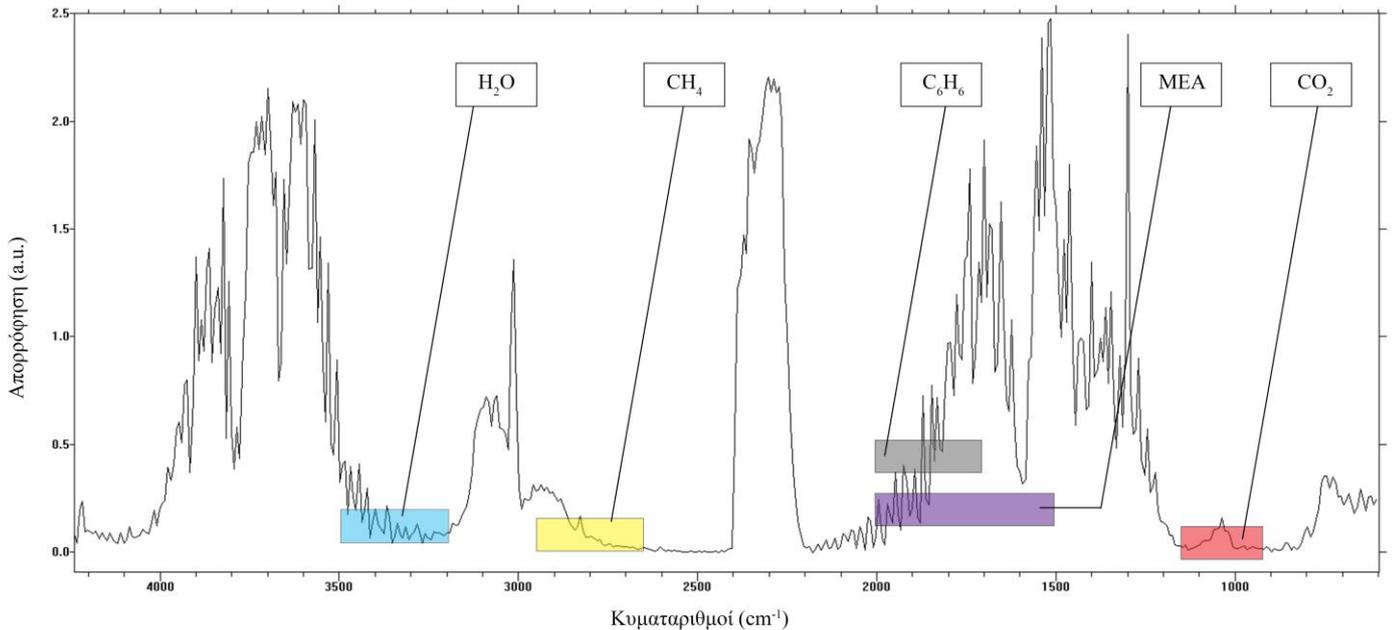
Συστατικό	Περιοχή Ανάλυσης cm ⁻¹	Παρεμβολές	Όρια Απορρόφησης	Επιλογές Ανάλυσης
Νερό (H ₂ O)	3200 - 3500	CO ₂ , MEA, C ₆ H ₆	1	Προσαρμογή με διπλή αναφορά
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	926 - 1150	H ₂ O, MEA, C ₆ H ₆	1	-
Μεθάνιο (CH ₄)	2650 - 2950	H ₂ O, CO ₂ , MEA, C ₆ H ₆	0,8	-
Μονοαιθαλοαμίνη (MEA)	1500 - 2000	H ₂ O, CO ₂ , CH ₄ , C ₆ H ₆	1	Διόρθωση Κλίσης
Βενζόλιο (C ₆ H ₆)	1700 - 2000	H ₂ O, CO ₂ , MEA	1	Διόρθωση Κλίσης

Οι ακόλουθες αρχές πρέπει να ακολουθούνται κατά τον καθορισμό της ανάλυσης [122]:

- Η φασματική περιοχή που θα επιλεγεί πρέπει να έχει εμφανείς κορυφές.
- Εάν το μίγμα του δείγματος έχει έντονες κορυφές από άλλα συστατικά στην ίδια περιοχή, όπου η συνολική απορρόφηση μπορεί να φτάσει σε πολύ μεγάλες τιμές, παραδείγματος χάριν 0,8 μονάδες απορρόφησης, αυτές οι περιοχές πρέπει να εξαιρεθούν από την περιοχή της ανάλυσης.
- Εάν η συγκέντρωση του ίδιου του στοιχείου είναι τόσο υψηλή ώστε οι ισχυρότερες απορροφήσεις να είναι πολύ μεγάλες, για παράδειγμα πάνω από 0,8 μονάδες απορρόφησης, οι περιοχές αυτές δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Είναι προτιμότερο να επιλεχθούν μικρότερες κορυφές που είναι γραμμικές όσον αφορά την συγκέντρωση, αν υπάρχουν τέτοιες.

- Η περιοχή της ανάλυσης δεν πρέπει να είναι πάρα πολύ στενή. Τουλάχιστον 200 κυματαριθμοί πρέπει να επιλέγονται. Δεν πρέπει να επιλέγεται ακριβώς η ίδια η κορυφή, αλλά και κάποια περιοχή που να συμπεριλαμβάνει την περιοχή φάσματος απορρόφησης της ένωσης κοντά στην κορυφή.

Στην περίπτωση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, οι περιοχές που επιλέχθηκαν σε κάθε ουσία, πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3-29.



Σχήμα 3-29: Περιοχές ανάλυσης όπως απεικονίζονται στο δείγμα 61385 από πείραμα συνδυασμένης απορρόφησης CO_2 και C_6H_6

Επίσης μπορεί να επιλεγθεί να γίνει η χρήση της επιλογής διόρθωσης κλίσης και καμπύλης (slope correction, curve correction) στην φασματική ανάλυση. Η επιλογές αυτές συνιστώνται στις παρακάτω περιπτώσεις:

- Σε ευρύτερες περιοχές, και όταν χρησιμοποιούνται δυο ή τρεις ξεχωριστές περιοχές ανάλυσης, συνιστάται η χρήση της διόρθωσης κλίσης.
- Για πολύ μεγάλες εκτάσεις, και όταν οι διάφορες περιοχές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται είναι μακριά τότε η διόρθωση καμπύλης συνιστάται για χρήση.

Η χρήση αυτών των επιλογών έγινε στα φάσματα αναφοράς του μεθανίου και της μονοαιθυλοαμίνης.

Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα επιλογής της προσαρμογής σε διπλή αναφορά (double-reference fitting). Αυτή η παράμετρος επιλέγεται όταν είναι αναγκαία η χρησιμοποίηση των δυο πλησιέστερων φασμάτων αναφοράς μια ένωσης για την σωστή φασματική προσαρμογή του. Αυτό μπορεί να είναι απαραίτητο όταν οι συγκεντρώσεις της ένωσης είναι πολύ υψηλές και είναι μη γραμμικές συγκριτικά με αλλά συστατικά. Συνήθως χρησιμοποιείται για μετρήσεις υδρατμών σε μεγάλες συγκεντρώσεις, γεγονός που συμβαίνει και στην περίπτωση μας [122].

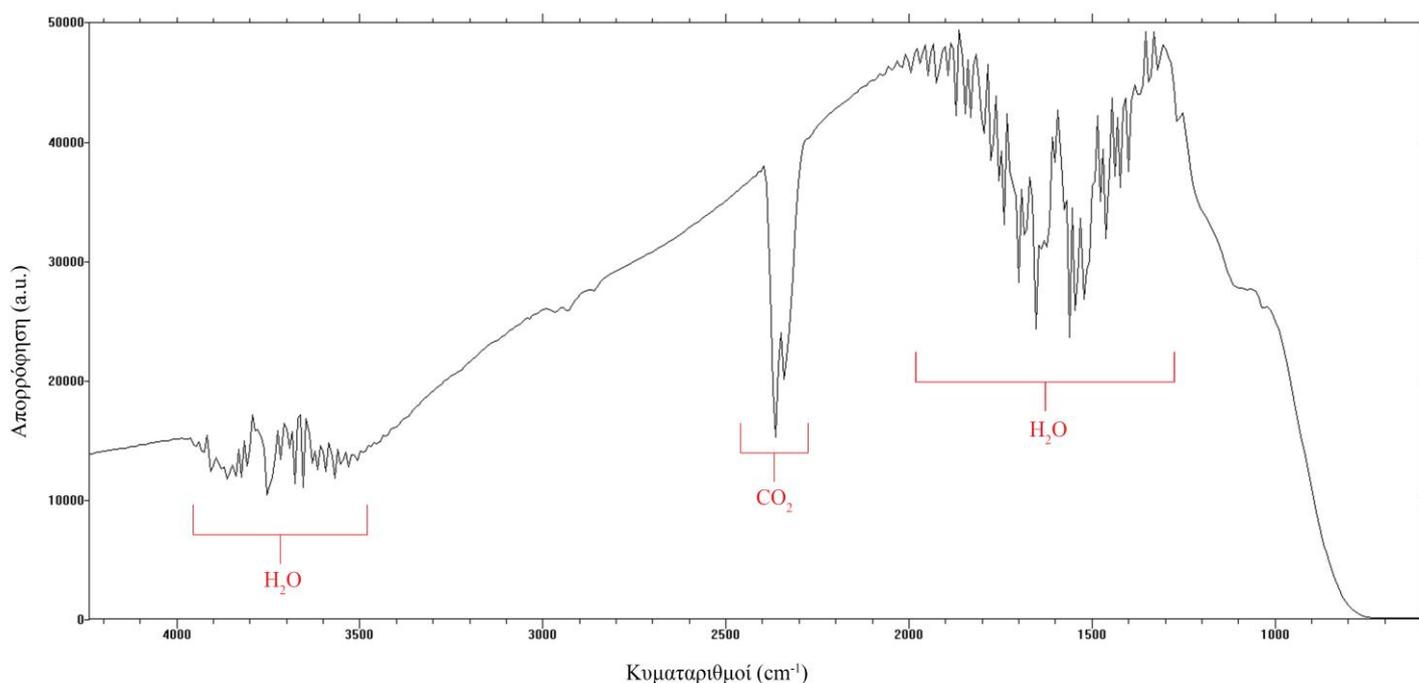
Για να γίνει η ανάλυση των αέριων με επιτυχία είναι πολύ σημαντικό να οριστούν όλες οι παρεμβολές σωστά. Ωστόσο, εάν επιλεγθούν πολλές αχρείαστες παρεμβολές μπορούν να προκαλέσουν πρόβλημα στην ανάλυση. Εάν η περιοχή ανάλυσης δεν είναι πολύ μεγάλη και στην συγκεκριμένη περιοχή υπάρχουν πολλές παρεμβολές, η ανάλυση γίνεται στην πραγματικότητα αδύνατη. Πρέπει πάντα

να υπάρχουν περισσότερα σημεία δεδομένων στις περιοχές ανάλυσης σχετικά με τις παρεμβολές που παρατίθενται. Για παράδειγμα, εάν η περιοχή ανάλυσης έχει μήκος 200 κυματαριθμούς και η ανάλυση είναι 8 cm^{-1} , υπάρχουν μόνο 25 σημεία δεδομένων σε εκείνον τον τομέα. Σε αυτή την περίπτωση, αν υπάρχουν 20 ή περισσότερες παρεμβολές τότε η ανάλυση γίνεται πρακτικά αδύνατη. Το μέγιστο σε αυτή την περίπτωση θα ήταν περίπου 10 με 15 ενώσεις [122].

3.3.7 Παράδειγμα ανάλυσης πολλών ενώσεων

Μόλις τα φάσματα αναφοράς, οι περιοχές ανάλυσης και οι παρεμβολές έχουν οριστεί, το λογισμικό CALCMET μπορεί να αναλύσει οποιοδήποτε φάσμα δείγματος. Το πρώτο πράγμα που γίνεται πριν την διεξαγωγή ενός πειράματος είναι η βαθμονόμηση του οργάνου (Background Scan). Αυτό πραγματοποιείται με την ροή υπερκάλθρου αζώτου μέσω της θερμαινόμενης γραμμής και του θερμαινόμενου κελιού ανάλυσης του δείγματος. Αφού η ροή του αζώτου περάσει για δέκα λεπτά, η ταχύτητα δειγματοληψίας πρέπει να αλλαχθεί προκειμένου η βαθμονόμηση του κελιού να γίνει για το σωστό χρονικό διάστημα. Αυτό πραγματοποιείται από την επιλογή Sampling time η οποία βρίσκεται κάτω από το μενού Options/Measuring times. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν επιλέχθηκε χρόνος δειγματοληψίας του ενός λεπτού. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η βαθμονόμηση του οργάνου με την επιλογή Measure/Background. Σημαντικό σε αυτό το σημείο είναι να αναφερθεί ότι με την επιλογή Calibration Info μπορεί κανείς να ελέγξει κατά πόσο το μετρούμενο φάσμα βαθμονόμησης απέχει ποσοστιαία από το εργοστασιακό.

Τα ακατέργαστα δεδομένα από την βαθμονόμηση του αναλυτή φαίνονται στο Σχήμα 3-30, και αντιστοιχούν στη μέτρηση της έντασης για μια μόνο δέσμη του αναλυτή. Οι κορυφές που παρουσιάζονται στην περιοχή από 1200 έως 1900 cm^{-1} και 3500 έως 3900 cm^{-1} προέρχονται από την απορρόφηση του νερού και η κορυφή που φαίνεται στα 2350 cm^{-1} προέρχεται από την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει καθώς, πάρα το γεγονός ότι τα οπτικά στοιχεία του αναλυτή καθαρίζονται με υπερκάλθρο άζωτο, τα περιβλήματα των οπτικών ιών δεν είναι ερμητικά κλεισμένα οπότε είναι λογικό να υπάρχει ακόμα αέρας ο οποίος μεταφράζεται ως αυτές τις κορυφές.



Σχήμα 3-30: Διάγραμμα βαθμονόμησης του αναλυτή.

Αφού ολοκληρωθεί η βαθμονόμηση του οργάνου, το πείραμα μπορεί να ξεκινήσει. Για το συγκεκριμένο παράδειγμα θα παρουσιαστεί η ανάλυση του δείγματος 61385 το οποίο λήφθηκε κατά την πειραματική διερεύνηση της απορρόφησης βενζολίου. Τα φάσματα απορρόφησης αποθηκεύονται για κάθε πείραμα, καθώς και η ανάλυση των συστατικών. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο καθώς μπορούν να γίνουν βελτιστοποιήσεις στα φάσματα αναφοράς σε δεύτερο χρόνο και τα δείγματα μπορούν να αναλυθούν εκ νέου για να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των αέριων με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Όπως έχει προαναφερθεί, τα όρια απορρόφησης είναι ορίστηκαν σε 1,0. Το φάσμα στο Σχήμα 3-28 μας δείχνει ότι οι περιοχές $3525 - 3925 \text{ cm}^{-1}$, $2250 - 2400 \text{ cm}^{-1}$, $1250 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ βρίσκονται πάνω από αυτό το όριο, γεγονός που σημαίνει ότι οι περιοχές αυτές δεν θα χρησιμοποιηθούν για την επίλυση της επαναληπτικής διαδικασίας που χρησιμοποιείται για την ανάλυση πολλών συστατικών. Εξετάζοντας το φάσμα απορρόφησης και συγκρίνοντάς το με το διάγραμμα αναφοράς για το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα, καθίσταται σαφές ότι το δείγμα έχει υψηλή συγκέντρωση νερού και CO_2 με αποτέλεσμα να υπολογίζεται απορρόφηση πάνω από 1,0. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση πολλαπλών ενώσεων που εκτελείται από το CalcmelTM παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-8 Ως Residual (υπόλειμμα) παρουσιάζεται η απόλυτη τιμή του υπολείμματος που προκύπτει κατά την ανάλυση CLS για την κάθε ένωση.

Πίνακας 3-8: Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος 61385

Συστατικό	Συγκέντρωση	Μονάδα μέτρησης	Υπόλειμμα
H ₂ O	20.10	vol. %	0.0069
CO ₂	15.1081	vol. %	0.0024
CH ₄	3.07	vol. %	0.0012
MEA	278.19	ppm _v	0.0181
C ₆ H ₆	2029.07	ppm _v	0.0089

3.4 Πειραματική μεθοδολογία

Η πειραματική μεθοδολογία μπορεί να διαχωριστεί στα παρακάτω βήματα τα οποία κατά την εκτέλεση των πειραμάτων συχνά επικάλυπταν το ένα το άλλο:

- Παρασκευή διαλύματος και προετοιμασία αναλυτή
- Προετοιμασία εγκατάστασης
- Εκτέλεση πειράματος
- Καθαρισμός εγκατάστασης και αναλυτή

3.4.1 Παρασκευή διαλύματος και προετοιμασία αναλυτή

Για την παρασκευή του διαλύματος αρχικά αποφασίζεται η κατά βάρος σύσταση του σε ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3), καθώς και σε πρόσθετη ουσία. Σημαντικό σε αυτό το σημείο είναι να σημειωθούν η καθαρότητα του ανθρακικού καλίου, η οποία είναι 99,6 % και της μονοαιθαλοαμίνης η οποία είναι 99,5 %. Επιπλέον, οι καθαρότητα του βενζολίου που προστίθεται στη ροή των αερίων είναι 99,93 %. Η ζύγιση πραγματοποιείται σε ζυγό της εταιρίας Kern και συγκεκριμένα στο μοντέλο ALJ 220-5DNM σύμφωνα με την εξής διαδικασία. Αρχικά τοποθετείται στον ζυγό μια κάψα η οποία είναι άδεια και ο ζυγός μηδενίζεται στο βάρος της κάψας. Στην περίπτωση που χρειάζεται να ζυγιστεί υγρό σε μεγάλη ποσότητα, τότε αντί για κάψα χρησιμοποιείται μια σφαιρική φιάλη. Επίσης σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι για την εισαγωγή του υγρού στη φιάλη χρησιμοποιείται πιπέτα.

Η τοποθέτηση του ανθρακικού καλίου στην κάψα καθώς και των πισσών στις σύριγγες πραγματοποιούνται με την χρήση προστατευτικών μέσων, δηλαδή πλαστικά γάντια και μάσκα με σωματιδιακά φίλτρα, μέσα στον απαγωγή αέριων του εργαστηρίου ο οποίος είναι κατασκευασμένος από την εταιρία EQUIP.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με βάρος υδατικού διαλύματος 500 g. Αρχικά, προστίθεται στη σφαιρική φιάλη στην οποία έχει ζυγιστεί το υπερκάθαρο νερό, ο μαγνήτης ανάδευσης και στη συνέχεια η φιάλη τοποθετείται στο μαγνητικό αναδευτήρα που βρίσκεται μέσα στον απαγωγό. Αφού ενεργοποιηθεί ο μαγνητικός αναδευτήρας, τοποθετείται στη φιάλη γυάλινο χωνί και προστίθεται η πρόσθετη ουσία. Στη συνέχεια τοποθετείται νέο χωνί και προστίθεται το ανθρακικό κάλιο σε βήματα. Μόλις τελειώσει το ανθρακικό κάλιο από την κάψα, ο λαϊμός του δοχείου καθαρίζεται με μεταλλική σπάτουλα προκειμένου να διαλυθούν τυχόν υπολείμματα που έχουν παραμείνει κατά την εισαγωγή. Το διάλυμα παραμένει στον αναδευτήρα μέχρι να διαλυθεί πλήρως το ανθρακικό κάλιο και να γίνει τελείως διάφανο. Το υπερκάθαρο νερό παράγεται μηχανήμα παραγωγής υπερκάθαρου νερού το οποίο είναι κατασκευασμένο από την εταιρία TEMAK.

Ταυτόχρονα με την παρασκευή διαλύματος πραγματοποιείται και η προετοιμασία του αναλυτή στα εξής βήματα:

α. Αρχικά ενεργοποιείται ο αναλυτής και στη συνέχεια κατά σειρά ενεργοποιείται η αντλία δειγματοληψίας και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον αναλυτή. Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, αφού ο αναλυτής συνδεθεί σωστά, χρησιμοποιείται το πρόγραμμα CALCMET προκειμένου να γίνει ο έλεγχος για τη σωστή λειτουργία του αναλυτή. Στο πρόγραμμα αυτό δίνεται η δυνατότητα να ελέγχεται συνεχώς η θερμοκρασία του κελιού ανάλυσης του αναλυτή. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται και παρακολουθείται η θέρμανση του κελιού αυτού μέχρι τους 180 °C, η θερμοκρασία του συμβολόμετρου (38 – 45 °C) και η θερμοκρασία των ηλεκτρονικών μερών (36 – 42 °C). Η διαδικασία αυτή διαρκεί περίπου 45 λεπτά. Κατά την διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος οι θερμοκρασίες γραμμών εισόδου και εξόδου του αερίου από την αντλία δειγματοληψίας πρέπει να έχουν φτάσει τους 180 °C.

β. Μετά την θέρμανση του αναλυτή σε αποδεκτά επίπεδα, αρχίζει η συνεχής μέτρηση ατμοσφαιρικού αέρα μέσω της αντλίας δειγματοληψίας, και η ανάλυση του κάθε 20 δευτερόλεπτα για περίπου 90 λεπτά. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η αντλία δειγματοληψίας εμπεριέχει αναλυτή οξυγόνου και επικοινωνεί με τον αναλυτή ο οποίος με την σειρά του αποστέλλει τα αποτελέσματα των μετρήσεων οξυγόνου στον υπολογιστή. Έτσι, κατά την διάρκεια αυτού του βήματος πρέπει να παρατηρούνται οι μετρήσεις οξυγόνου στα αποτελέσματα των μετρήσεων του προγράμματος CALCMET και να κυμαίνονται στο 21%.

γ. Τέλος, αφού ανοιχθεί η φιάλη υπερκάθαρου αζώτου, η οποία είναι συνδεδεμένη στην αντλία δειγματοληψίας, πραγματοποιείται η διαδικασία βαθμονόμησης του αναλυτή δυο ή τρεις φορές, η οποία έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

3.4.2 Προετοιμασία της εγκατάστασης

Αρχικά πραγματοποιείται η σύνδεση της εγκατάστασης με την τροφοδοσία ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή συνδέεται η μονοφασική πρίζα βιομηχανικού τύπου και ανοίγονται ο γενικός διακόπτης αλλά και οι διακόπτες που τροφοδοτούν τους ρυθμιστές ροής καθώς και τις θερμοκρασίες γραμμών. Στη συνέχεια ενεργοποιείται ο ηλεκτρονικός υπολογιστής και ρυθμίζονται οι θερμοκρασίες γραμμών από τους εγκατεστημένους PID στις επιθυμητές θερμοκρασίες. Σημαντικό είναι εδώ να αναφερθεί ότι οι θερμοκρασίες στους PID πρέπει να ρυθμίζονται βηματικά, καθώς σε διαφορετική περίπτωση παρατηρήθηκαν φαινόμενα υπερακοντίσεως που κατέστρεψαν μέρος του εξοπλισμού. Οι ρυθμιστές ροής χρειάζονται δεκαπέντε λεπτά προθέρμανσης για να λειτουργήσουν σωστά. Μόλις

περάσει αυτό το χρονικό όριο ανοίγονται οι φιάλες αέριων και γίνεται εισαγωγή αζώτου στο σύνολο της εγκατάστασης από τον ρυθμιστή ροής OMEGA FMA5516 στη μέγιστη δυνατή παροχή προκειμένου να καθαριστεί από υπολείμματα προηγούμενων πειραμάτων αλλά και από αέρα ο οποίος μπορεί να έχει εισέλθει στο σύστημα. Μόλις τελειώσει ο καθαρισμός πραγματοποιείται αποκλεισμός του δοχείου απορρόφησης κλείνοντας την βάνα εισαγωγής αέριων στο δοχείο και τον ρυθμιστή πίσω πίεσης, με ταυτόχρονο άνοιγμα της βάνας της παράκαμψης.

Το επόμενο βήμα είναι η εισαγωγή του διαλύματος στην πειραματική διάταξη. Αφού η φλάντζα αλλά και το δοχείο απορρόφησης έχουν φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, αφαιρείται το πιεσόμετρο του δοχείου προκειμένου να υπάρχει μια έξοδος των αερίων και στη συνέχεια ανοίγεται η οπή φόρτωσης και εκφόρτωσης του διαλύματος. Το διάλυμα εισάγεται στην εγκατάσταση από τη οπή αυτή με την χρήση συριγγών. Μόλις εισαχθεί το διάλυμα ξανατοποθετείται το πιεσόμετρο στη θέση του. Επιπροσθέτως, ενεργοποιείται ο μαγνητικός αναδευτήρας προκειμένου να υπάρχει καλύτερη μεταφορά θερμότητας και να γίνει πιο γρηγορά η θέρμανση του. Τέλος, γίνεται έλεγχος από το λογισμικό DASyLab στις θερμοκρασίες υγρού και αερίου του δοχείου απορρόφησης μέχρι να φτάσουν τις επιθυμητές.

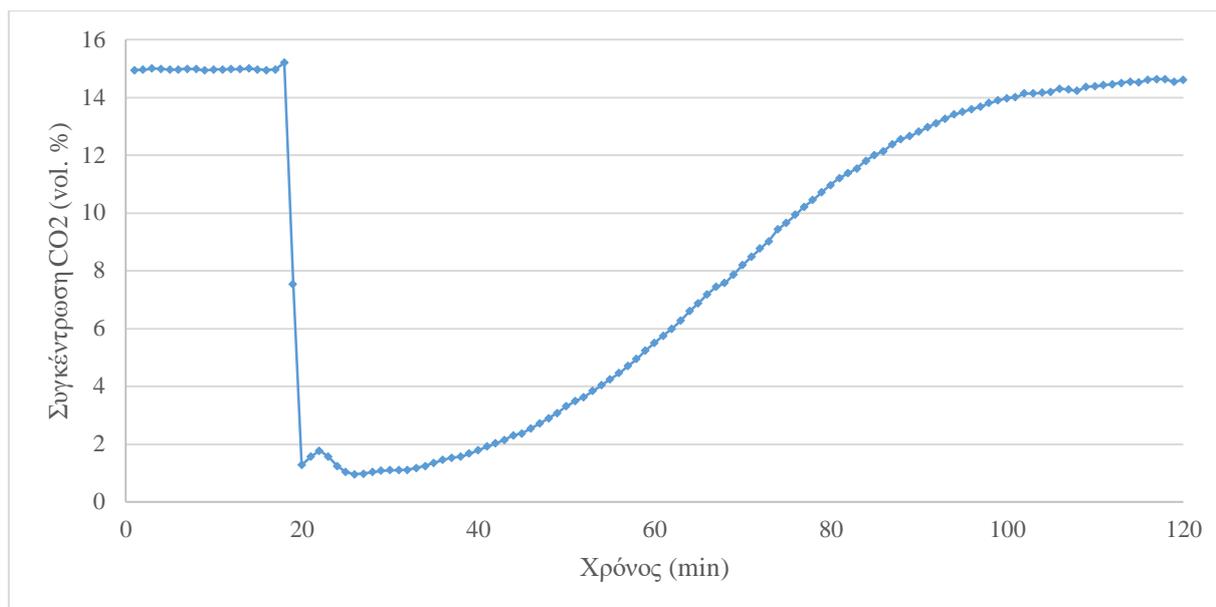
Ταυτόχρονα με την θέρμανση του διαλύματος γίνεται και η σύνδεση του αναλυτή με την εγκατάσταση. Για να πραγματοποιηθεί αυτό κλείνεται προσωρινά η παροχή αζώτου στην εγκατάσταση και έπειτα στον αναλυτή. Στη συνέχεια μεταφέρεται η θερμοαντική γραμμή του αναλυτή και συνδέεται στο φίλτρο στην έξοδο της εγκατάστασης. Εν συνέχεια τοποθετείται ένας μονωτικός δακτύλιος και το σημείο τυλίγεται με υαλοβάμβακα και φύλλα αλουμινίου προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία κρύου σημείου στη σύνδεση αυτή. Μετά την σύνδεση του αναλυτή ενεργοποιείται και πάλι η παροχή αζώτου και τέλος, γίνεται ξανά βαθμονόμηση μηδενικού σημείου στον αναλυτή.

Κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης του αναλυτή πραγματοποιείται η ρύθμιση της παροχής των πισών εφόσον υπάρχουν στο συγκεκριμένο πείραμα. Μόλις τελειώσει η βαθμονόμηση, ρυθμίζονται οι παροχές των υπολοίπων αερίων, δηλαδή του διοξειδίου του άνθρακα στο 15 % και του μεθανίου στο 3 % σύσταση επί ξηρού και ανοίγονται οι βάνες εισαγωγής τους στην εγκατάσταση. Επιπροσθέτως, τοποθετείται η σύριγγα στις αντλίες και ξεκινάει η έκχυση τους στο αέριο ρεύμα. Μόλις σταθεροποιηθούν όλες οι παροχές, οι οποίες εξετάζονται από τον υπολογιστή του αναλυτή και οι θερμοκρασίες υγρού και αερίου είναι στα επιθυμητά σημεία, ξεκινάει το πείραμα.

3.4.3 Εκτέλεση πειράματος

Για να αρχίσει η διαδικασία εκτέλεσης του πειράματος αρχικά ανοίγεται η βάνα εισόδου στο δοχείο απορρόφησης, στη συνέχεια κλείνεται η βάνα που επιτρέπει την παροχή στην παράκαμψη του δοχείου. Έπειτα, ανοίγεται ο ρυθμιστής πίσω πίεσης που επιτρέπει την διέλευση του αερίου προς τον αναλυτή και ταυτόχρονα κλείνεται η οπή φόρτωσης και εκφόρτωσης των διαλυμάτων. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται καθώς αν συμβεί οποιοδήποτε άλλο βήμα είναι πολύ πιθανό να υπάρξει επιστροφή του υγρού μέσω του διάχυτη προς την είσοδο του αερίου, λόγω της πίεσης που αυξάνεται στο εσωτερικό του δοχείου και μπορεί να οδηγήσει σε έμφραξη της. Στις πρώτες μετρήσεις του αναλυτή είναι πολύ πιθανό να εμφανιστούν μεταβατικά φαινόμενα τα οποία στη συνέχεια στην ανάλυση παραλείπονται.

Κατά την διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος ελέγχονται οι τιμές του αναλυτή, οι παροχές των ρυθμιστών ροής, οι πιέσεις στις φιάλες καθώς και οι θερμοκρασίες υγρού αερίου και θερμοαντικών γραμμών. Σε περίπτωση που παρατηρηθεί οποιαδήποτε τιμή η οποία δεν δικαιολογείται κατά την πραγματοποίηση του πειράματος η πειραματική διαδικασία πρέπει να διακοπεί για την ασφάλεια του αναλυτή. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται μέχρι τον κορεσμό του διαλύματος, πράγμα που μεταφράζεται στην σταθεροποίηση των τιμών του διοξειδίου του άνθρακα σε ένα εύρος τιμών κοντά στην αρχική τιμή δηλαδή το 15 vol. % σύσταση επί ξηρού.



Σχήμα 3-31: Πειραματικό διάγραμμα απορρόφησης CO₂ στους 60°C χωρίς την προσθήκη MEA και C₆H₆.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-31 πριν την διεξαγωγή του περάματος πρέπει να πραγματοποιηθεί έλεγχος σταθερής παροχής στο 15 vol. %. Αφού σταθεροποιηθεί, η ροή του διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που το συγκεκριμένο διάγραμμα πραγματοποιείται στα 20 min, πραγματοποιείται η διαδικασία που περιεγράφηκε προηγουμένως και ξεκινά η απορρόφηση του CO₂. Όπως φαίνεται για μερικά λεπτά επικρατούν μεταβατικά φαινόμενα και σταδιακά ξεκινάει ο κορεσμός του διαλύματος K₂CO₃ – H₂O. Το πείραμα διακόπτεται όταν παρατηρηθεί ισορροπία κοντά στην αρχική τιμή.

Με το πέρας του πειράματος για την απομόνωση του δοχείου εκτελείται η αντίστροφη διαδικασία με πριν, δηλαδή κατά σειρά,

- α. αποσφαλίζεται η σπή φόρτωσης και εκφόρτωσης του διαλύματος,
- β. κλείνεται ο ρυθμιστής πίσω πίεσης,
- γ. ανοίγεται η γραμμή παράκαμψης του αερίου
- δ. κλείνεται η βάνα εισόδου αερίου στο δοχείο απορρόφησης

Τέλος, κλείνονται οι παροχές του διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου καθώς και η παροχή των πισσών.

3.4.4 Καθαρισμός εγκατάστασης και αναλυτή

Αφού πραγματοποιηθεί το πέρας της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιείται ο καθαρισμός της εγκατάστασης και του αναλυτή. Αρχικά σημειώνονται οι χρόνοι στους οποίους πραγματοποιήθηκε το πείραμα και αποθηκεύονται οι τιμές των πιέσεων και των θερμοκρασιών στο λογισμικό DASYLab. Στη συνέχεια απενεργοποιείται η λειτουργία του μαγνητικού αναδευτήρα και αφαιρείται το πιεσόμετρο του δοχείου απορρόφησης. Μετά την αφαίρεση του πιεσόμετρου αφαιρείται το υγρό κορεσμένο διάλυμα από το εσωτερικό του δοχείου απορρόφησης με την χρήση συρίγγων και προστατευτικών μέσων. Έπειτα, γίνεται καθαρισμός του δοχείου απορρόφησης δύο φορές με υπερκάρθαρο νερό. Κατά την διαδικασία καθαρισμού του δοχείου, το δοχείο γεμίζεται με υπερκάρθαρο νερό περίπου 1000 gr και παραμένει υπό θέρμανση με ενεργοποιημένο το μαγνητικό αναδευτήρα για καλύτερη και γρηγορότερη διάλυση των υπολειμμάτων του διαλύματος σε νερό, για περίπου δέκα λεπτά. Μετά την πραγματοποίηση του καθαρισμού ενεργοποιείται ο ρυθμιστής ροής OMEGA FMA5516 ο οποίος ρυθμίζει την παροχή του αζώτου και με μέγιστη παροχή πραγματοποιείται καθαρισμός των σωληνώσεων και του δοχείου για την απομάκρυνση των παραμενόντων υδρατμών.

Ταυτόχρονα με τον καθαρισμό του δοχείου απορρόφησης πραγματοποιείται και ο καθαρισμός του αναλυτή. Μόλις οι τιμές των προς ανάλυση ενώσεων έχουν φτάσει σε μηδενικά επίπεδα, δηλαδή μέσα από τον αναλυτή περνάει μόνο καθαρό άζωτο, αφαιρείται η προστατευτική μόνωση στο σημείο πρόσδεσης της θερμαντικής γραμμής με το φίλτρο σωματιδίων. Στη συνέχεια, η θερμαντική γραμμή επανατοποθετείται στην αντλία δειγματοληψίας και επιλέγεται η επιλογή της συνεχούς μέτρησης. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται για να περάσει μέσα από τον αναλυτή ατμοσφαιρικός αέρας και να καθαριστεί από τυχόν υπολείμματα είτε στη θερμαντική γραμμή είτε στο εσωτερικό του κελιού ανάλυσης. Μετά από 10 λεπτά και εφόσον οι τιμές που ενδείκνυνται στην ανάλυση είναι λογικές για ατμοσφαιρικό αέρα διακόπτεται η συνεχής μέτρηση. Με το σταμάτημα της μέτρησης διέρχεται από τον αναλυτή υπερκάθαρο άζωτο όπως έχει προαναφερθεί. Στη συνέχεια και για τα επομένα 10 – 15 λεπτά πραγματοποιούνται μονές μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα (Περίπου κάθε 2 λεπτά) προκειμένου να υπάρξει βεβαιότητα ότι οι τιμές των προς ανάλυση ουσιών και του οξυγόνου έχουν μηδενιστεί πλήρως. Τέλος, κλείνουμε κατά σειρά το πρόγραμμα CALCMET, τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, την παροχή αζώτου και τον αναλυτή.

Αφού τελειώσει και ο καθαρισμός του δοχείου και των σωληνώσεων, πραγματοποιείται μείωση των θερμοκρασιών στις θερμαντικές στους 40 – 50 °C και αφού ελεγχθεί ότι οι τιμές των θερμοκρασιών στους PID μειώνονται, κλείνουν οι διακόπτες τροφοδοσίας στον ηλεκτρολογικό πίνακα. Τέλος, αφαιρείται η μονοφασική πρίζα, κλείνονται όλες οι φιάλες αερίων που χρησιμοποιήθηκαν και σφραγίζεται το δοχείο απορρόφησης καθώς και η έξοδος από το φίλτρο σωματιδίων.

Στις δοκιμές οι οποίες προηγήθηκαν των πειραμάτων παρατηρήθηκε αύξηση της πίεσης ανάντι του φίλτρου απορρόφησης σωματιδίων. Οι αυξήσεις που μετρήθηκαν ήταν της τάξης των 0,25 - 0,3 bar σε κάθε διεξαγωγή πειράματος, γεγονός που θα μπορούσε με την πάροδο του χρόνου να επηρεάσει τα πειραματικά αποτελέσματα. Η αύξηση της πίεσης αυτής αποδόθηκε σε συσσώρευση αλάτων στο φίλτρο σωματιδίων. Έτσι μετρά το τέλος των πειραμάτων ή πριν την διεξαγωγή ενός νέου πραγματοποιούταν καθαρισμός του φίλτρου σωματιδίων με ζεστό υπερκάθαρο νερό.



Σχήμα 3-32: Σύγκριση φίλτρου σωματιδίων πριν και μετά την διεξαγωγή ενός πειράματος απορρόφησης.

3.5 Μεθοδολογία ανάλυσης αποτελεσμάτων

Η μεθοδολογία ανάλυσης βασίζεται στην παραδοχή πως οι ενώσεις N_2 και CH_4 δεν δεσμεύονται από το υδατικό διάλυμα ($K_2CO_3 + MEA$), το οποίο έχει άμεση συνέπεια ότι:

$$\dot{V}_{N_2,in} = \dot{V}_{N_2,out}$$

$$\dot{V}_{CH_4,in} = \dot{V}_{CH_4,out}$$

Ο αναλυτής αέριας φάσης της διάταξης λαμβάνει μετρήσεις κάθε 1 λεπτό και έχει επιλεγθεί να τις μετατρέψει σε συστάσεις επί ξηρού (dry). Για να πραγματοποιηθεί η πειραματική ανάλυση αρχικά μετατρέπονται οι συστάσεις των ενώσεων επί ξηρού σε συστάσεις επί υγρού (wet):

$$y_{wet,out(i)} = \frac{y_{dry,out(i)}(100 - y_{H_2O,out(i)})}{100}$$

όπου i η εκάστοτε μέτρηση και $y_{H_2O,out(i)}$ η σύσταση του νερού στη μέτρηση αυτή.

Στη συνέχεια υπολογίζεται η συνολική παροχή όγκου στην έξοδο του αντιδραστήρα. Ο υπολογισμός βασίζεται στην παραδοχή που έγινε προηγουμένως για το μεθάνιο και συνεπώς λόγω αρχής διατήρησης της μάζας έχουμε ότι:

$$y_{CH_4,dry,in(i)} \dot{V}_{Total,in} = y_{CH_4,wet,out(i)} \dot{V}_{Total,out(i)}$$

Όπου ως σύσταση του μεθανίου επί ξηρού στην είσοδο λαμβάνεται ο μέσος όρος των τελευταίων μετρήσεων πριν την έναρξη του πειράματος από την στιγμή που θεωρήθηκε η σταθεροποίηση των παροχών. Αφού υπολογιστούν οι συνολικές παροχές εξόδου από τον αναλυτή, βάση της σύστασης επί υγρού της κάθε ένωσης πραγματοποιείται σε κάθε μέτρηση υπολογισμός της παροχής όλων των αερίων που το απαρτίζουν. Με αυτόν τον τρόπο, παραδείγματος χάριν για το βενζόλιο έχουμε ότι:

$$\dot{V}_{C_6H_6,out(i)} = \frac{y_{C_6H_6,wet,out(i)} \dot{V}_{Total,out(i)}}{100}$$

Επιπλέον, μπορεί να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός των γραμμομοριακών παροχών μέσω της καταστατικής εξίσωσης αερίων όπως φαίνεται στη συνέχεια:

$$\dot{n}_{out(i)} = \frac{P \cdot \dot{V}_{C_6H_6,out(i)}}{RT}$$

Σε συνθήκες αναφοράς, δηλαδή $P = 101.315 Pa$, $T = 298 K$, $R = 8,314 \frac{J}{molK}$.

Ο υπολογισμός των συνολικών mole CO_2 και C_6H_6 , πραγματοποιείται από τον υπολογισμό του χωρίου που περικλείεται από την καμπύλη απορρόφησης, την νοητή ευθεία εισόδου αερίου και τον άξονα y . Μια τυπική καμπύλη απορρόφησης φαίνεται στο Σχήμα 3-31. Για να πραγματοποιηθεί αυτό

πρέπει αρχικά να υπολογιστεί η συνολική παροχή των moles κατά την διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος και στη συνέχεια να αφαιρεθεί από αυτή η παροχή των mole που μετράται από τον αναλυτή, δηλαδή η ποσότητα mole CO₂ και C₆H₆ η οποία δεν απορροφάται από το υδατικό διάλυμα. Για τον υπολογισμό της ποσότητας mole CO₂ και C₆H₆ χρησιμοποιείται το εξής άθροισμα:

$$E_1 = \sum_{k=1}^{k=j-1} \frac{\dot{n}_{out(i)}(k) + \dot{n}_{out(i)}(k+1)}{2}$$

Για τον υπολογισμό της παροχής mole εισόδου:

$$E_2 = \dot{n}_{in} \cdot T_{\text{πειράματος}}$$

Με την αφαίρεση του πρώτου εμβαδού από το δεύτερο υπολογίζονται τα συνολικά mol της ουσίας που απορροφήθηκαν. Η αναγωγή των συνολικά απορροφημένων moles ανά kg διαλυτή πραγματοποιείται με την διαίρεση της ποσότητας αυτής με την ποσότητα του διαλύτη υπολογισμένη σε kg.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

4.1 Πειραματικά αποτελέσματα

Κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα προκειμένου να υπολογιστεί η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και του βενζολίου (C₆H₆) σε ανθρακικά διαλύματα ανθρακικού καλίου (K₂CO₃). Η πειραματική μέθοδος περιλάμβανε συνδυασμένα πειράματα απορρόφησης CO₂ και C₆H₆. Για την πληρέστερη εποπτεία και καταγραφή των παραγόντων που επηρεάζουν την διαλυτότητα των παραπάνω ενώσεων αποφασίστηκε να διεξαχθούν πειράματα στους 60 °C και στους 70 °C, προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας, πειράματα με προσθήκη ΜΕΑ σε σύσταση 1 wt. % και 5 wt. % στο υδατικό διάλυμα, προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση ύπαρξης προωθητή αντίδρασης (promoter) και η επίδραση της σύστασης του και τέλος πειράματα με συγκέντρωση 1000 rpmn και 2000 rpmn στη σύσταση του αερίου προς απορρόφηση προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της συγκέντρωσης της πίσσης. Οι παροχές αερίου αποφασίστηκε να παραμένουν σταθερές στο 15 vol. % για το CO₂, στο 3 vol. % για το CH₄ με συνολική παροχή 2000 Nml/min. Η υπόλοιπη παροχή αερίου αποτελούταν από καθαρό άζωτο, το οποίο αυξομειωνόταν κατά κάποια ml ανάλογα με την σύσταση του βενζολίου στο αέριο ρεύμα. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν καθώς αποτελούν τυπικές τιμές του συνθετικού αερίου πριν αυτό περάσει το στάδιο του καθαρισμού από πίσσης και CO₂. Η σύσταση του ανθρακικού καλίου επιλέχθηκε να είναι και αυτή σταθερή στο 25 wt. %, καθώς αυτή αποτελεί τυπική σύσταση σε συστήματα απορρόφησης με ανθρακικό κάλιο και promoters. Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικός πίνακας των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν καθώς και των αποτελεσμάτων που υπολογίστηκαν από την ανάλυση τους.

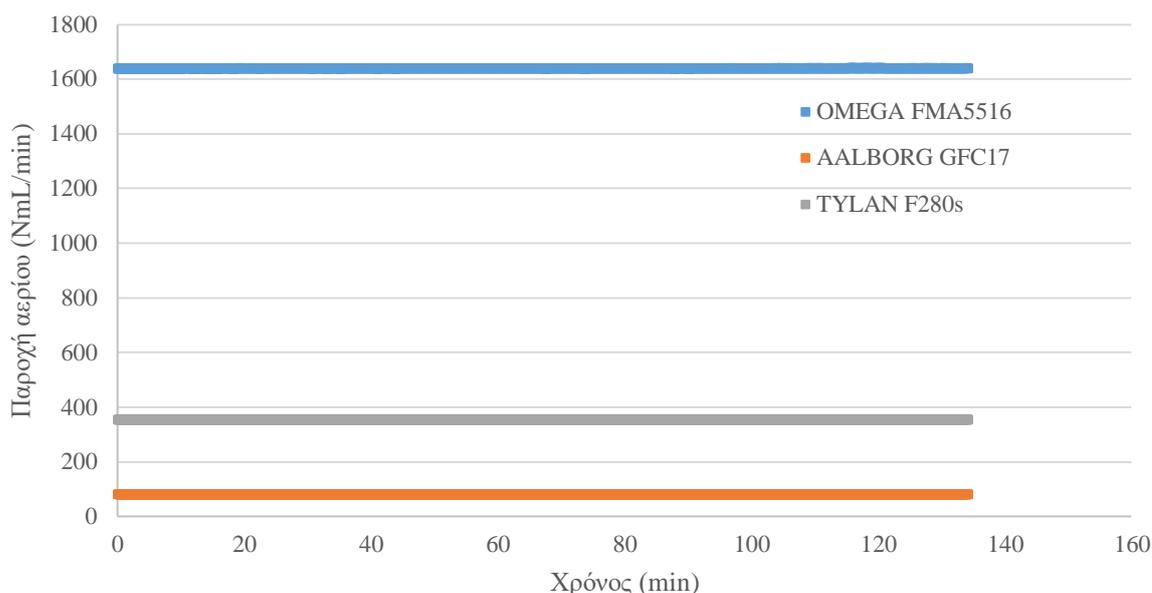
Πίνακας 4-1: Πίνακας πειραμάτων και πειραματικών αποτελεσμάτων.

A/A	Θερμοκρασία (°C)	Promoter	Συγκέντρωση Promoter (vol. %)	Συγκέντρωση Πίσσης (rpm _n)	Διαλυτότητα CO ₂ (mol/kg διαλύματος)	Διαλυτότητα C ₆ H ₆ (mmol/kg διαλύματος)	Μέση τιμή θερμοκρασίας διαλύματος (°C)	Μέση τιμή πίεσης δοχείου απορρόφησης (bar)
1	60	-	-	-	1,14	-	60,3	1,41
2	70	-	-	-	1,12	-	72,0	1,77
3	60	ΜΕΑ	1	-	1,15	-	60,9	1,48
4	60	ΜΕΑ	5	-	1,42	-	61,8	1,57
5	70	ΜΕΑ	1	-	1,08	-	71,8	1,51
6	70	ΜΕΑ	5	-	1,31	-	72,1	1,46
7	60	-	-	1000	1,16	1,01	60,5	1,42
8	60	-	-	2000	1,12	1,65	61,1	1,41
9	70	-	-	1000	1,09	0,52	71,1	1,49
10	70	-	-	2000	1,02	1,24	71,8	1,67
11	60	ΜΕΑ	1	1000	1,14	0,35	61,3	1,43
12	60	ΜΕΑ	1	2000	1,14	1,01	61,0	1,40
13	70	ΜΕΑ	1	1000	1,05	0,77	71,4	1,56
14	70	ΜΕΑ	1	2000	1,13	0,82	71,7	1,66
15	60	ΜΕΑ	5	1000	1,4	0,8	61,8	1,45
16	60	ΜΕΑ	5	2000	1,39	1,5	61,9	1,43
17	70	ΜΕΑ	5	1000	1,31	0,6	72,3	1,62
18	70	ΜΕΑ	5	2000	1,3	1,14	72,7	1,68

4.2 Σταθερότητα παροχών, θερμοκρασιών και πιέσεων

4.2.1 Σταθερότητα παροχών

Κατά την διεξαγωγή των περαμάτων, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ο οποίος εγγυάται την αξιοπιστία και την σωστή διεξαγωγή τους είναι η ύπαρξη σταθερότητας στις παροχές των αερίων. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο που παρουσιάστηκε η ανάλυση των πειραμάτων, η σταθερότητα των παροχών εισόδου των αερίων πρέπει να εγγυηθεί καθώς χρησιμοποιείται ως σταθερή παράμετρος κατά την πειραματική ανάλυση. Στη συνέχεια παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-1 το διάγραμμα παροχών του πειράματος 1.



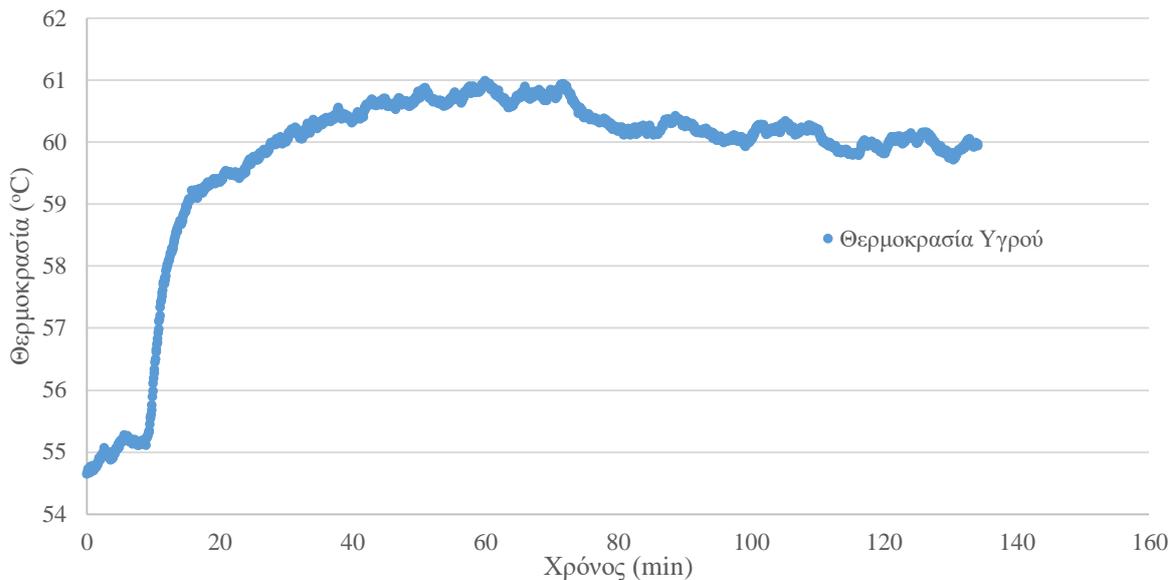
Σχήμα 4-1: Διάγραμμα σταθερότητας παροχών του πειράματος 1.

Η διεξαγωγή του πειράματος 1 ξεκινάει στο εικοστό λεπτό των μετρήσεων (20 min). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στην παροχή μέχρι το πέρας του πειράματος το οποίο πραγματοποιείται μετρά από 120 λεπτά. Η παροχή του ρυθμιστή ροής μάζας Tylan F280s είναι ρυθμισμένη στο 355,8 NmL/min καθώς με την χρήση του συντελεστή διόρθωσης $K=0,737$ φτάνει την επιθυμητή ροή αερίου CO_2 . Η μέση τιμή της παροχής του Tylan F280s υπολογίστηκε 355,82 NmL/min και η τυπική του απόκλιση 0,04 NmL/min. Αντίστοιχη σταθερότητα υπολογίστηκε και στο ρυθμιστή ροής Aalborg GFC17 ο οποίος με την χρήση του συντελεστή διόρθωσης $K=0,7382$ και ρύθμιση 82,6 NmL/min, είχε μέση τιμή 82,6 NmL/min και τυπική απόκλιση 0,06 NmL/min. Τέλος, για τον ρυθμιστή παροχής μάζας Omega FMA5516 ο οποίος λειτούργησε με το αέριο άζωτο με το οποίο ήταν βαθμονομημένος (δηλαδή $K=1$), υπολογίστηκαν μέση τιμή 1639,18 NmL/min και τυπική απόκλιση 0,61 NmL/min με παροχή ρύθμισης 1640 NmL/min. Σημαντικό σε αυτό το σημείο είναι να αναφερθεί ότι οι παροχή του αερίου βενζολίου παρουσίασε κάποια περιοδική συμπεριφορά, ωστόσο όπως αναφέρθηκε και στο εδάφιο 3.2.2.3, μελετήθηκε και πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες για την ελαχιστοποίηση της.

4.2.2 Σταθερότητα θερμοκρασιών

Όπως έχει προαναφερθεί, οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα συνδυασμένης απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και βενζολίου ήταν στους 60 °C και 70 °C. Ωστόσο

η διατήρηση της σταθερής θερμοκρασίας κατά την διάρκεια των πειραμάτων είναι μια δύσκολη διαδικασία καθώς στο εσωτερικό του δοχείου λαμβάνουν χώρα εξώθερμες αντιδράσεις οι οποίες συντελούν στην αύξηση της θερμοκρασίας και επίσης η διατήρηση της σε σταθερά επίπεδα προϋποθέτει το σωστό έλεγχο από τον ελεγκτή PID. Οι μέσες τιμές στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα των 60 οC και 70 οC παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-1. Μετά από στατιστική ανάλυση των πειραμάτων που θεωρητικά θα πραγματοποιούνταν στους 60 °C, υπολογίστηκε ότι ο μέσος όρος τους είναι οι 61,5 °C με τυπική απόκλιση 0,5 °C και αντίστοιχα για του 70 °C η μέση τιμή τους είναι 71,9 °C και η τυπική τους απόκλιση 0,4 °C. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμοκρασιών του πειράματος 1, το οποίο αποτελεί αντιπροσωπευτικό παράδειγμα πειράματος, αφού όλα τα πειράματα ανεξάρτητα θερμοκρασίας παρουσίασαν παρόμοιο προφίλ θερμοκρασιών.



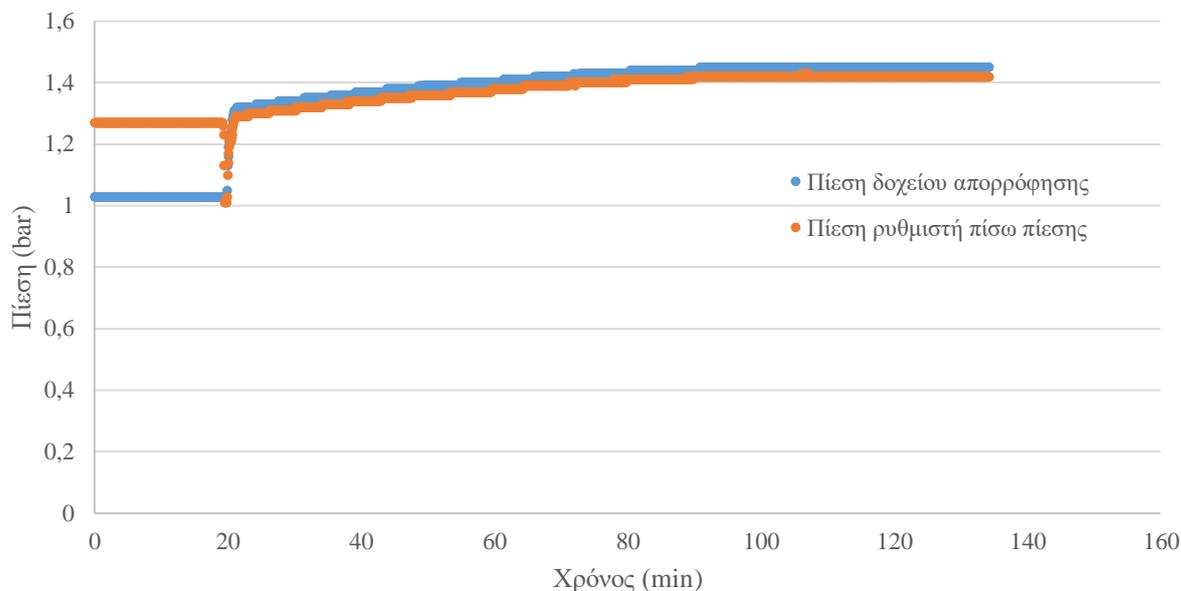
Σχήμα 4-2: Διάγραμμα θερμοκρασιών για το πείραμα 1.

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, το πείραμα ξεκινά στο εικοστό λεπτό των μετρήσεων. Στο ένατο λεπτό (9 min) πραγματοποιείται η εισαγωγή του προθερμασμένου διαλύματος το οποίο χρειάζεται περίπου έντεκα (11) λεπτά για να φτάσει την θερμοκρασία που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί η έναρξη του πειράματος. Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια απότομη αύξηση της θερμοκρασίας για τα επόμενα είκοσι (20) λεπτά, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην ενέργεια που εκλύεται κατά την αντίδραση της απορρόφησης του CO₂ από το ανθρακικό κάλιο, αφού πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση. Στα 73 περίπου λεπτά διεξαγωγής του πειράματος φαίνεται ότι το διάλυμα αρχίζει να παρουσιάζει κορεσμό οπότε και η θερμοκρασία αρχίζει να ελαττώνεται και να πλησιάζει το σημείο στο οποίο έχει ρυθμιστεί από τον εκλεκτή PID. Από το ογδοηκοστό (80) λεπτό και στη συνέχεια, η θερμοκρασία του διαλύματος φαίνεται να παρουσιάζει μια ταλαντωτική συμπεριφορά, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην αδυναμία του ελεγκτή PID να ρυθμίσει την θερμοκρασία του διαλύματος σε σταθερό σημείο. Η διακύμανση αυτή έχει πλάτος περίπου 0,3 °C και παρατηρήθηκε σε όλα τα πειράματα.

4.2.3 Σταθερότητα πιέσεων

Ένας παράγοντας ο οποίος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου είναι η πίεση. Ωστόσο κατά την πειραματική διερεύνηση της συνδυασμένης απορρόφησης CO₂ και C₆H₆ της παρούσας διπλωματικής εργασίας τα

πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες σταθερής πίεσης. Σημαντικό λοιπόν είναι να διαπιστωθεί η σταθερότητα της πίεσης κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Οι μέσες τιμές των πιέσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4-1. Μετά από στατιστική ανάλυση η οποία πραγματοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα προέκυψε ότι ο μέσος όρος των πειραμάτων που διενεργήθηκαν στους 60 °C, ήταν 1,44 bar και η τυπική απόκλιση 0,05 bar. Οι αντίστοιχες τιμές για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στους 70 °C ήταν 1,60 bar για την μέση τιμή και 0,10 bar για την τυπική απόκλιση. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το Σχήμα 4-3 στο οποίο απεικονίζονται οι πιέσεις κατά την διεξαγωγή του πειράματος 1.



Σχήμα 4-3: Διάγραμμα πιέσεων δοχείου απορρόφησης και ρύθμιση πίσω πίεσης για το πείραμα 1.

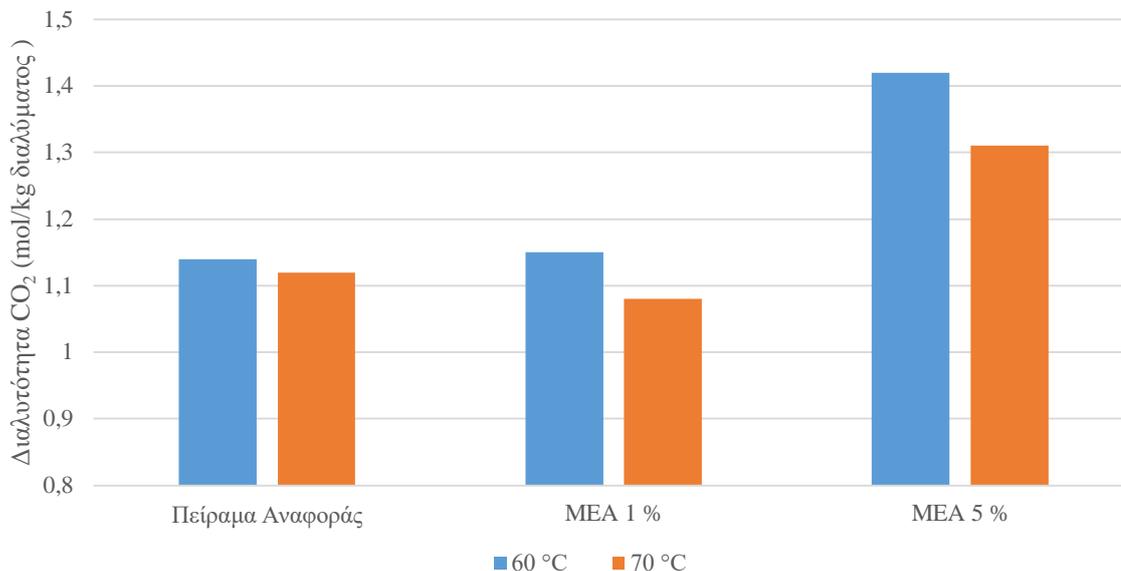
Στην έναρξη των μετρήσεων φαίνεται ότι η πίεση του δοχείου απορρόφησης είναι 1 bar, πράγμα λογικό, καθώς το δοχείο απορρόφησης είναι ανοιχτό κατά την προθέρμανση του διαλύματος. Στη συνέχεια με την έναρξη του πειράματος, παρουσιάζει απότομη αύξηση της πίεσης στα 1,29 bar για τον ρυθμιστή πίσω πίεσης και 1,31 bar για την πίεση του δοχείου απορρόφησης. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται σταδιακή αύξηση της πίεσης μέχρι και το ενενηκοστό (90) λεπτό σταθεροποιείται στις τιμές 1,42 bar και 1,45 bar αντίστοιχα. Η συμπεριφορά αυτή πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι το διάλυμα ανθρακικού καλίου σταδιακά παρουσιάζει κορεσμό και επομένως απορροφά λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ποσότητα αερίου να διέρχεται από το δοχείο απορρόφησης (το οποίο έχει σταθερό όγκο), με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε όλα τα πειράματα που διενεργήθηκαν στα πλαίσια της μελέτης συνδυασμένης απορρόφησης CO₂ και C₆H₆.

4.3 Επίδραση παραμέτρων στη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂)

4.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα μελετήθηκε στους 60 °C και 70 °C και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-4. Παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις, ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση στην διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα. Η μέγιστη τιμή

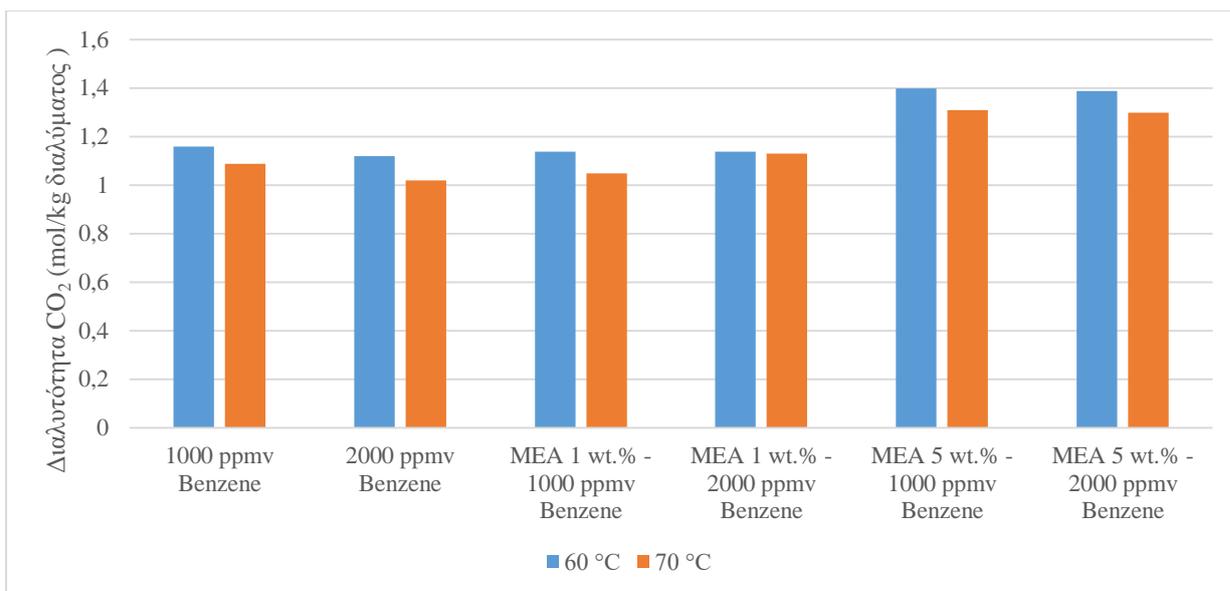
διαλυτότητας των διαλυμάτων χωρίς προσθήκη μονοαιθαλαμίνης ήταν 1,14 mol/kg διαλύματος στους 60 °C και μειώθηκε σε 1,12 mol/kg διαλύματος στους 70 °C.



Σχήμα 4-4: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα CO₂ χωρίς την προσθήκη C₆H₆.

Με την προσθήκη MEA στο διάλυμα παρατηρήθηκε γενική αύξηση στη διαλυτότητα. Συγκεκριμένα, με προσθήκη μονοαιθαλαμίνης στους 60 °C, η διαλυτότητα αυξήθηκε σε 1,15 mol/kg διαλύματος και 1,42 mol/kg διαλύματος για σύσταση 1 wt. % και 5 wt. % αντίστοιχα. Και εδώ η αύξηση της θερμοκρασίας στους 70 °C επιφέρει μείωση της διαλυτότητας ωστόσο το ποσοστό μείωσης βρέθηκε μεγαλύτερο σε σχέση με τις περιπτώσεις χωρίς προσθήκη MEA. Συγκεκριμένα, οι μειώσεις που αντιστοιχούν σε αύξηση της θερμοκρασίας από τους 60°C στους 70 °C για 1 wt. % και 5 wt. % MEA είναι 6,1 % και 7,7 % αντίστοιχα. Η μεταβολή για το διάλυμα 25 wt. % K₂CO₃ χωρίς MEA είναι 1,7 % για το ίδιο θερμοκρασιακό εύρος.

Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα διοξειδίου του άνθρακα μελετήθηκε επίσης για προσθήκη βενζολίου (C₆H₆) στο αέριο ρεύμα με σύσταση 1000 ppmv και 2000 ppmv. Σε αυτή τη περίπτωση παρατηρείται επίσης μείωση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Με την προσθήκη του βενζολίου στους 60 °C η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα παραμένει στα ίδια επίπεδα δηλαδή 1,16 mol/kg διαλύματος και 1,12 mol/kg διαλύματος για 1000 ppmv και 2000 ppmv αντίστοιχα. Ωστόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 70 °C παρατηρείται μείωση στη διαλυτότητα της τάξης του 6 % και 8,9 % για τις παραπάνω συστάσεις όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-5.

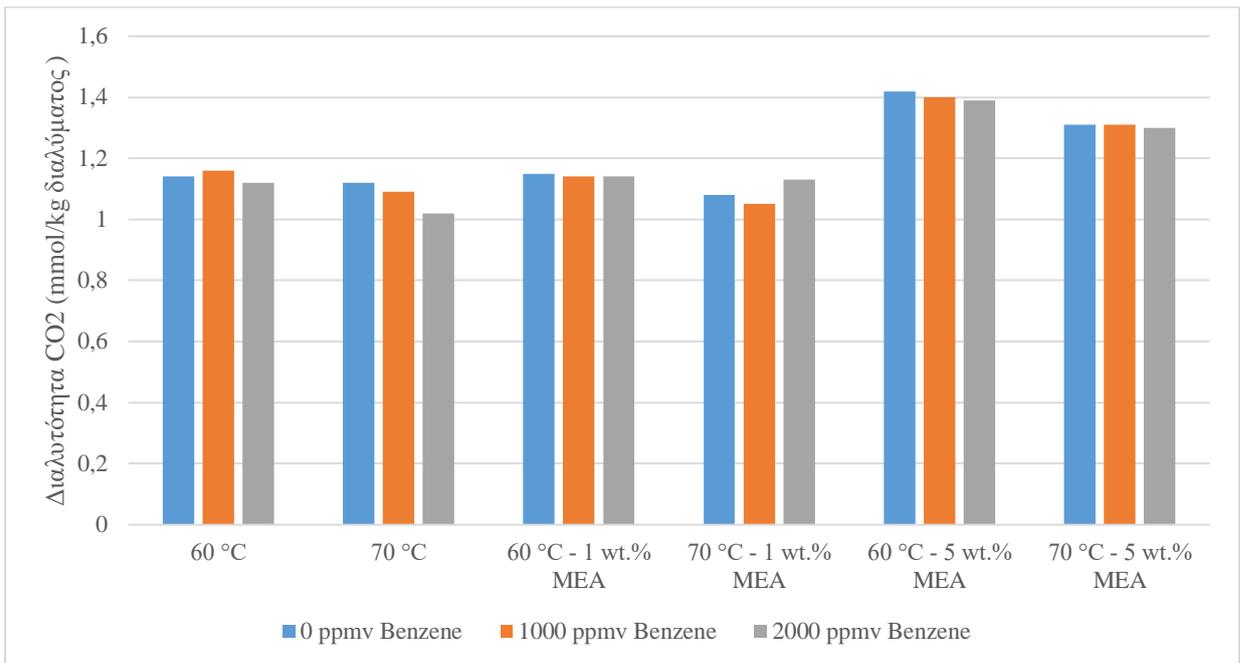


Σχήμα 4-5: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα CO_2 με την προσθήκη C_6H_6 .

Με την προσθήκη μονοαιθαλαμίνης στο διάλυμα K_2CO_3 παρατηρείται μείωση στη διαλυτότητα από τους 60 °C στους 70 °C η οποία είναι γενικά σταθερή και κυμαίνεται από 6,4 % έως 7,9 %. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σχολιάστηκε στο Σχήμα 4-4. Σημαντικό είναι εδώ να αναφερθεί ότι στην περίπτωση MEA 1 % wt. % και 1000 ppmv βενζολίου το ποσοστό της μείωσης είναι 0,9 %, δηλαδή παρουσιάζει μείωση αλλά όχι τόσο μεγάλης έκτασης όσο στα άλλα πειράματα. Συμπερασματικά σε όλα τα πειράματα παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C και στην πλειονότητα αυτών η μεταβολή αυτή κυμάνθηκε στο εύρος 6 % - 7,9 %.

4.3.2 Επίδραση της σύστασης του βενζολίου

Η επίδραση της σύστασης του βενζολίου στη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα μελετήθηκε με την προσθήκη βενζολίου στη ροή των αέριων με σύσταση 1000 ppmv και 2000 ppmv. Γενικά παρατηρήθηκαν μικρές μεταβολές με την αύξηση της σύστασης βενζολίου και συγκεκριμένα μειώθηκαν σε μικρά ποσοστά όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-6. Όπως προαναφέρθηκε η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα στο πείραμα αναφοράς των 60 °C ήταν 1,14 mol/kg διαλύματος. Με την προσθήκη βενζολίου σύστασης 1000 ppmv παρατηρήθηκε αύξηση 1,8 % και με την προσθήκη 2000 ppmv μείωση 1,8 %. Στην περίπτωση των 70 °C καταγράφηκε μείωση 2,7 % και 8,9 % για τα 1000 ppmv και 2000 ppmv αντίστοιχα.



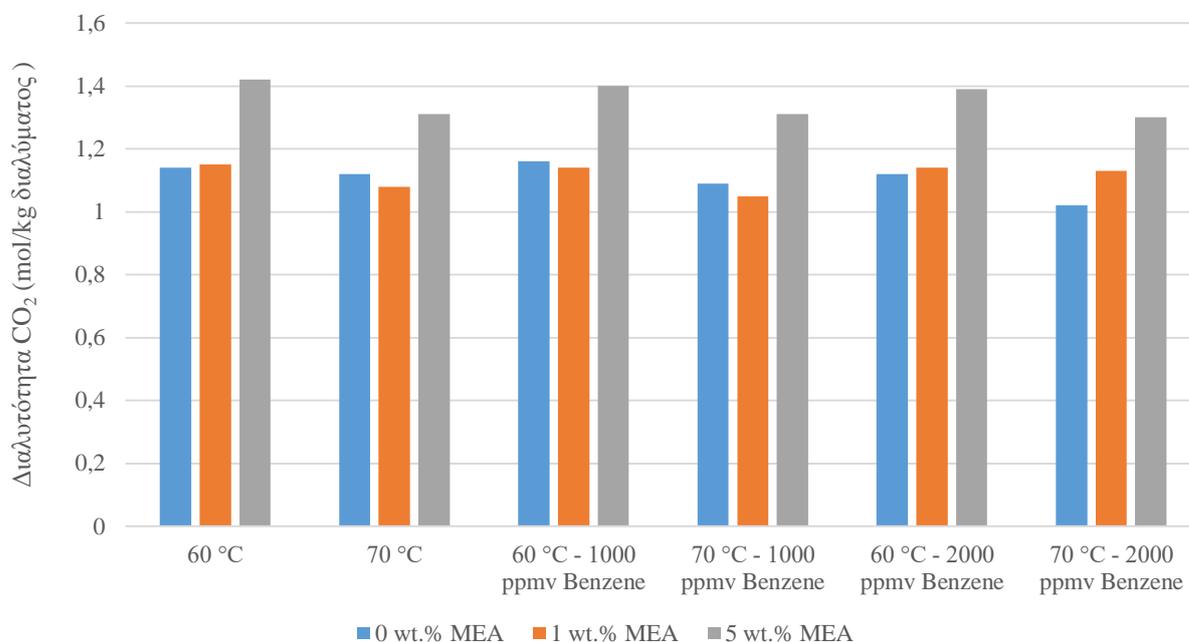
Σχήμα 4-6: Επίδραση της σύστασης του C_6H_6 στη διαλυτότητα CO_2 .

Με την προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης στο διάλυμα ανθρακικού καλίου παρατηρήθηκε σχεδόν σε όλες της περιπτώσεις μείωση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα. Αναλυτικά, με την προσθήκη MEA 1 wt. % και θερμοκρασία λειτουργίας του δοχείου απορρόφησης στους 60 °C παρατηρήθηκε μείωση 0,9 % ανεξάρτητα από την σύσταση του βενζολίου. Στους 70 °C και με προσθήκη MEA 1 wt. % στο διάλυμα παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση από ότι στην προηγούμενη θερμοκρασία με την προσθήκη 1000 ppmv η οποία είναι 2,8 % (συγκριτικά με την μη προσθήκη βενζολίου στο αέριο ρεύμα), ενώ αντίθετα με την αύξηση της παροχής βενζολίου στα 2000 ppmv παρατηρείται αύξηση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα 4,6 %. Σε περίπτωση προσθήκης MEA 5 wt. % παρατηρούμε μικρότερες μειώσεις σε απόλυτες μεταβολές ανεξάρτητα της θερμοκρασίας πράγμα που ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι μεγαλύτερη ποσότητα μονοαιθαλοαμίνης συνεισφέρει στη χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα και στη φυσική απορρόφηση του βενζολίου. Συγκεκριμένα, στους 60 °C παρατηρούμε μείωση 1,4 % και 2,1 % για σύσταση 1000 ppmv και 2000 ppmv αντίστοιχα σε σχέση με προσθήκη 1 wt. % MEA. Στην περίπτωση θερμοκρασίας απορρόφησης 70 °C, δεν παρατηρείται μεταβολή για σύσταση 1000 ppmv, ενώ μετρήθηκε μείωση 0,8 % κατά την προσθήκη 2000 ppmv βενζολίου. Συμπερασματικά παρατηρείται μικρή μείωση της διαλυτότητας με την προσθήκη βενζολίου στο αέριο μείγμα η οποία μειώνεται επιπλέον με αύξηση της σύστασής του. Οι τιμές τις μείωσης κυμαίνονται από 0,8 % έως 2,8 % εκτός από την περίπτωση των 70 °C και παροχής 2000 ppmv που παρουσιάζεται μείωση 8,9 %.

4.3.3 Επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης

Η επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα μελετήθηκε με την προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης στο διάλυμα σε συστάσεις 1 και 5 wt. %. Παρατηρήθηκαν γενικά μικρές μεταβολές στη διαλυτότητα με την προσθήκη MEA 1 wt. % και αρκετά μεγάλη αύξηση με την προσθήκη MEA 5 wt. % συγκριτικά με την προσθήκη 1 wt. % MEA. Η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα στο πείραμα αναφοράς των 60 °C αυξήθηκε κατά 0,9 % με την προσθήκη 1 wt. % MEA στο διάλυμα $K_2CO_3-H_2O$ και κατά 23,5 % με την προσθήκη 5 wt. % MEA, δηλαδή 1,42 mol/kg διαλύματος. Στην περίπτωση του πειράματος αναφοράς στους 70 °C, καταγράφηκε μείωση 3,6 % για 1 wt. % MEA δηλαδή μεταβολή της διαλυτότητας από 1,12 mol/kg διαλύματος σε

1,08 mol/kg διαλύματος. Η περαιτέρω προσθήκη MEA στο 5 wt. % επέφερε μεταβολή 21,3 % από την περίπτωση του διαλύματος με 1 wt. % MEA, δηλαδή μεταβολή από 1,08 σε 1,31 mol/kg διαλύματος στους 70 °C. Αυτές οι μεταβολές στη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα λόγω της προσθήκης MEA στο υδατικό διάλυμα, καθώς και οι διάφορες που προέκυψαν σε ροή αερίου που εμπεριείχε 1000 και 2000 ppmv βενζολίου φαίνονται στο Σχήμα 4-7.



Σχήμα 4-7: Επίδραση της σύστασης του MEA στη διαλυτότητα CO₂.

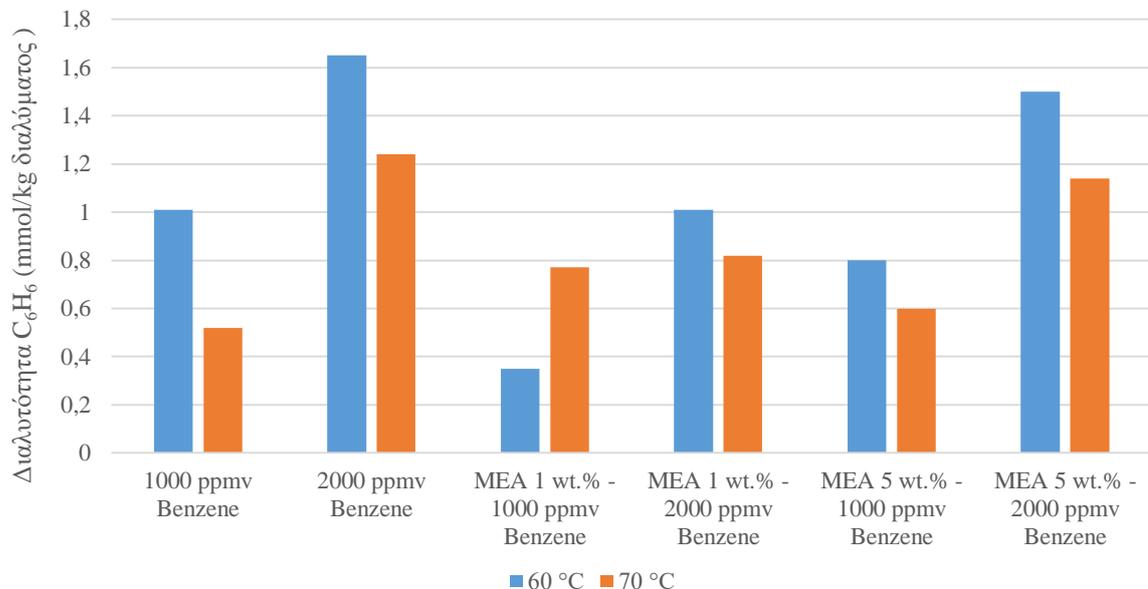
Με την προσθήκη βενζολίου στο αέριο ρεύμα, παρατηρήθηκε γενικά η ίδια συμπεριφορά, δηλαδή γενικά μικρές μεταβολές στη διαλυτότητα με την προσθήκη MEA 1 wt. % (εκτός από την περίπτωση θερμοκρασίας 70 °C και παροχής 2000 ppmv βενζολίου) και αρκετά μεγάλη αύξηση με την προσθήκη MEA 5 wt. %. Συγκεκριμένα, όταν η ροή του αερίου είχε 1000 ppmv βενζολίου, παρατηρήθηκε μείωση της διαλυτότητας ανεξάρτητα της θερμοκρασίας για προσθήκη 1 wt. % MEA στο διάλυμα ανθρακικού καλίου. Η μείωση κυμάνθηκε σε 1,6 % στους 60 °C και σε 3,7 % στους 70 °C δηλαδή σε μεταβολές από 1,16 σε 1,14 mol/kg διαλύματος για την πρώτη περίπτωση και από 1,09 σε 1,05 mol/kg διαλύματος στη δεύτερη. Στην περίπτωση παροχής 2000 ppmv παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της διαλυτότητας στους 60 °C και αρκετά μεγάλη αύξηση σε θερμοκρασία 70 °C, σε ποσοστά 1,8 % και 10,8 % αντίστοιχα για προσθήκη 1 wt. % MEA στο υδατικό διάλυμα K₂CO₃. Όταν αυξήθηκε η ποσότητα MEA στο 5 wt.%, παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα όπως προαναφέρθηκε, η οποία στην πλειονότητα των περιπτώσεων που μελετήθηκαν κυμάνθηκε από 21,9 % έως 24,8 %. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη αύξηση της διαλυτότητας μετρήθηκε στους 70 °C με παροχή βενζολίου στα 1000 ppmv και μεταβλήθηκε από 1,05 σε 1,39 mol/kg διαλύματος. Στους 60 °C, η αύξηση της διαλυτότητας υπολογίστηκε στο 21,9 % και 22,8 % για παροχή 2000 ppmv και 1000 ppmv αντίστοιχα. Εξαιρέση στη μεγάλη αύξηση της διαλυτότητας αποτελεί η περίπτωση των 70 °C με παροχή βενζολίου στα 2000 ppmv η οποία μεταβλήθηκε από 1,13 mol/kg διαλύματος με την προσθήκη MEA 1 wt. % σε 1,3 mol/kg διαλύματος, μεταβολή που υπολογίστηκε στο 15 %. Συμπερασματικά, η προσθήκη MEA 1 wt. % στο διάλυμα K₂CO₃-H₂O δεν επιφέρει μεγάλη αύξηση στην διαλυτότητα του CO₂, και σε ορισμένες περιπτώσεις επιφέρει ακόμα και μείωση. Παρόμοια συμπεράσματα έχουν εξαχθεί και κατά τη διάρκεια πειραματικών μετρήσεων διαλυτότητας CO₂ σε υδατικά ανθρακικά διαλύματα με προωθητές στο πλαίσιο προηγούμενης διπλωματικής εργασίας

που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων [99] και έδειξε πως η προσθήκη προωθητών μπορεί να έχει είτε θετική είτε αρνητική επίδραση στη χωρητικότητα του διαλύματος. Ωστόσο, η αύξηση της ποσότητας ΜΕΑ σε 5 wt. % επιφέρει πολύ μεγάλη αύξηση της διαλυτότητας σε όλες τις περιπτώσεις η οποία κυμαίνεται από 21,3 % έως και 24,8 %. Η μέγιστη διαλυτότητα που μετρήθηκε κατά απολυτή τιμή, ήταν στους 60 °C χωρίς παροχή βενζολίου, και υπολογίστηκε στα 1,42 mol/kg διαλύματος.

4.4 Επίδραση παραμέτρων στη διαλυτότητα του βενζολίου (C₆H₆)

4.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα του βενζολίου μελετήθηκε στους 60 °C και στους 70 °C. Η μέγιστη τιμή διαλυτότητας των διαλυμάτων χωρίς την προσθήκη ΜΕΑ υπολογίστηκε σε 1,65 mmol/kg διαλύματος για παροχή 2000 ppmv βενζολίου στη ροή του αερίου στους 60 °C και η ελάχιστη 0,52 mmol/kg διαλύματος για παροχή 1000 ppmv στους 70 °C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε μείωση της διαλυτότητας του βενζολίου στο υδατικό διάλυμα K₂CO₃. Στην περίπτωση εισερχόμενης σύστασης περιλάμβανε 1000 ppmv βενζολίου η μείωση υπολογίστηκε στο 48,5 %, δηλαδή η διαλυτότητα μεταβλήθηκε από 1,01 σε 0,52 mmol/kg διαλύματος. Για παροχή 2000 ppmv παρατηρήθηκε μικρότερη ποσοστιαία μείωση στο 24,8 %, ωστόσο οι διαλυτότητες υπολογίστηκαν μεγαλύτερες κατά απολυτή τιμή, δηλαδή 1,65 mmol/kg διαλύματος στους 60 °C και 1,24 mmol/kg διαλύματος στους 70 °C. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα του βενζολίου μελετήθηκε στις ίδιες θερμοκρασίες και με την προσθήκη ΜΕΑ στο διάλυμα σε ποσοστά 1 και 5 wt. %. Οι συγκρίσεις που πραγματοποιήθηκαν καθώς και οι διαλυτότητες φαίνονται στο Σχήμα 4-8.



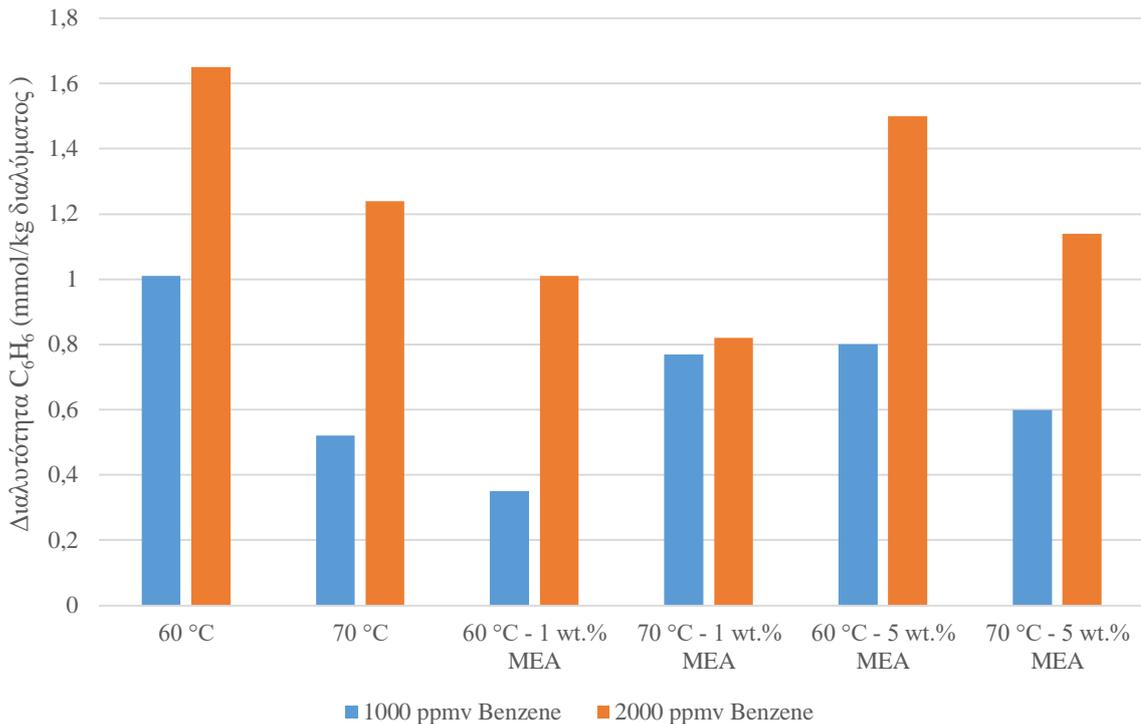
Σχήμα 4-8: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα C₆H₆.

Η μονοαιθαλαμίνη είναι οργανική ένωση οπότε θεωρητικά συμβάλλει στην απορρόφηση βενζολίου. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις ωστόσο υπολογίστηκε μείωση της διαλυτότητας η οποία κυμάνθηκε από 18,8 % έως 25 %. Εξάιρεση αποτελεί η περίπτωση που η σύσταση του διαλύματος

περιείχε 1 wt. % MEA και η παροχή του αερίου περιείχε 1000 ppmν βενζολίου. Στην περίπτωση αυτή σημειώθηκε αύξηση της διαλυτότητας βενζολίου στο διάλυμα K_2CO_3 - H_2O -MEA η οποία υπολογίστηκε στο 120 % και πιθανότατα οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Οι διαλυτότητες σε αυτή την περίπτωση μετρήθηκαν στο 0,35 mmol/kg διαλύματος στους 60 °C και 0,77 mmol/kg διαλύματος στους 70 °C. Αναλυτικά, στην περίπτωση της προσθήκης MEA 1 wt. % στα 2000 ppmν υπολογίστηκε διαλυτότητα βενζολίου 1,01 mmol/kg διαλύματος στους 60 °C και 0,82 mmol/kg διαλύματος στους 70 °C, δηλαδή μείωση στη διαλυτότητα 18,8 %. Με την προσθήκη MEA 5 wt. % στο διάλυμα υπολογίστηκαν μειώσεις 25 % και 24 % για ροή αέριων που περιείχε παροχή 1000 και 2000 ppmν αντίστοιχα, δηλαδή μείωση από 0,8 mmol/kg διαλύματος σε 0,6 mmol/kg διαλύματος στην πρώτη περίπτωση και από 1,5 σε 1,14 mmol/kg διαλύματος στη δεύτερη περίπτωση. Συμπερασματικά, η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος επιφέρει μείωση στη διαλυτότητα του βενζολίου η οποία κυμαίνεται από 18,8 % μέχρι 24,8 %.

4.4.2 Επίδραση της σύστασης του βενζολίου

Η επίδραση της σύστασης του βενζολίου μελετήθηκε για τον υπολογισμό της διαλυτότητας του βενζολίου στο υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου με σύσταση 1000 ppmν και 2000 ppmν. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε αύξηση της διαλυτότητας του βενζολίου με την αύξηση της σύστασης και η υψηλότερη διαλυτότητα που υπολογίστηκε ήταν στους 60 °C χωρίς την προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης με παροχή βενζολίου στα 2000 ppmν. Σε αυτή την περίπτωση, καταγράφηκε αύξηση της διαλυτότητας κατά 63,4 % συγκριτικά με την διαλυτότητα που υπολογίστηκε στις ίδιες συνθήκες με παροχή 1000 ppmν, δηλαδή μεταβλήθηκε από 1,01 mmol/kg διαλύματος σε 1,65 01 mmol/kg διαλύματος για παροχή διαλύματος 1000 και 2000 ppmν αντίστοιχα. Οι μεταβολές αυτές φαίνονται στο Σχήμα 4-9. Στους 70 °C, χωρίς την προσθήκη MEA υπολογίστηκε διαλυτότητα 0,52 mmol/kg διαλύματος στα 1000 ppmν και διαλυτότητα 1,24 mmol/kg διαλύματος στα 2000 ppmν που αντιστοιχεί σε αύξηση της διαλυτότητας του βενζολίου στο διάλυμα κατά 138,5 %.

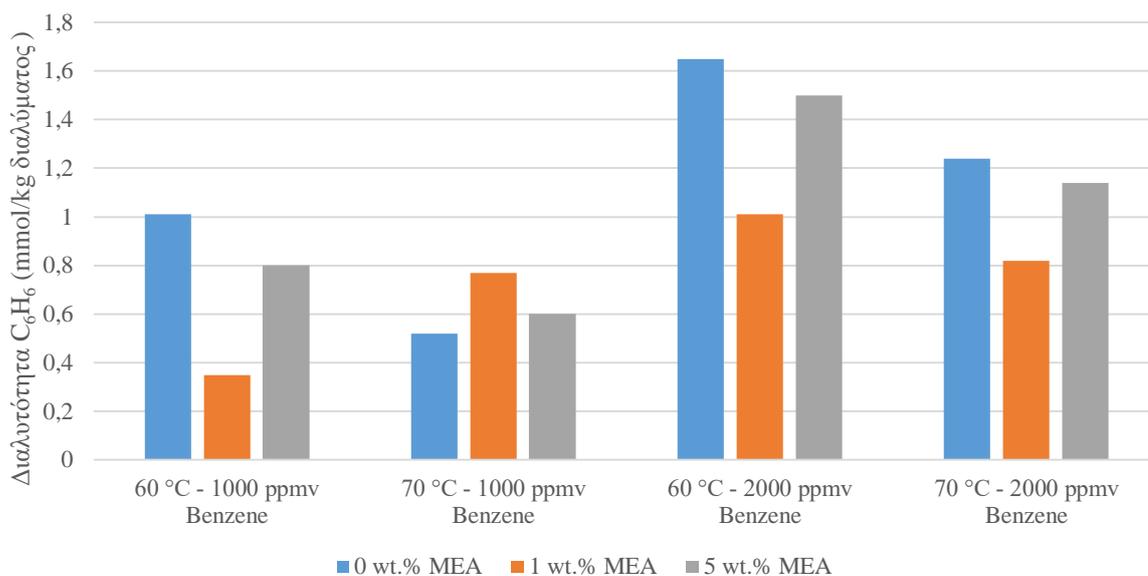


Σχήμα 4-9: Επίδραση της σύστασης του C_6H_6 στη διαλυτότητα C_6H_6 .

Όπως προαναφέρθηκε, η επίδραση της σύστασης του βενζολίου μελετήθηκε και με την προσθήκη MEA στο υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου σε συστάσεις 1 και 5 wt. %. Στην περίπτωση των 60 °C με προσθήκη μονοαιθαλαμίνης 1 wt. % καταγράφηκε και η μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση της διαλυτότητας του βενζολίου η οποία υπολογίστηκε στο 188,6 %. Η διαλυτότητα δηλαδή μεταβλήθηκε από 0,35 σε 1,01 mmol/kg διαλύματος με την αύξηση της παροχής του βενζολίου στο αέριο ρεύμα από 1000 σε 2000 ppmv. Στην περίπτωση των 70 °C με την προσθήκη ίδιας ποσότητας MEA ωστόσο, η διαλυτότητα υπολογίστηκε 0,77 mmol/kg διαλύματος σε παροχή βενζολίου 1000 ppmv και 0,82 mmol/kg διαλύματος σε παροχή 2000 ppmv, δηλαδή αύξηση της διαλυτότητας κατά 6,5 %. Η αύξηση της ποσότητας μονοαιθαλαμίνης σε ποσοστό 5 wt. % στους 60 °C υπολογίστηκε ότι προκάλεσε αύξηση της διαλυτότητας κατά 87,5 %. Στην περίπτωση αυτή η διαλυτότητα μεταβλήθηκε από 0,8 σε 1,5 mmol/kg διαλύματος με παροχή βενζολίου στο αέριο ρεύμα 1000 ppmv και 2000 ppmv αντίστοιχα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 70 °C η επίδραση της σύστασης του βενζολίου στη διαλυτότητα του σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου και μονοαιθαλαμίνης με σύσταση 5 wt. % υπολογίστηκε στο 90 %. Η απόλυτη αύξηση της διαλυτότητας ήταν 0,54 mmol/kg διαλύματος δηλαδή μεταβλήθηκε από 0,6 mmol/kg διαλύματος με παροχή βενζολίου στα 1000 ppmv σε 1,14 mmol/kg διαλύματος στα 2000 ppm. Συμπερασματικά, η αύξηση της σύστασης του βενζολίου στην παροχή του αερίου ρεύματος επιφέρει αύξηση στη διαλυτότητα του βενζολίου στο διάλυμα $K_2CO_3-H_2O$. Η αύξηση κυμάνθηκε αρκετά, ωστόσο στην περίπτωση προσθήκης MEA με σύσταση 5 wt. % παρατηρήθηκε σταθεροποίηση στην ποσοστιαία αύξηση της διαλυτότητας η οποία κυμάνθηκε στο 88 % ανεξάρτητα της θερμοκρασίας του διαλύματος.

4.4.3 Επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης

Η διαλυτότητα του βενζολίου στο διάλυμα ανθρακικού καλίου - νερού μελετήθηκε και με την προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης σε σύσταση 1 και 5 wt. %. Παρατηρήθηκε γενικά μείωση της διαλυτότητας του βενζολίου με την προσθήκη MEA ανεξαρτήτως της σύστασης και αύξηση της διαλυτότητας με την προσθήκη σύστασης 5 wt. % MEA συγκριτικά με την σύσταση 1 wt. %. Εξάιρεση αποτέλεσε η περίπτωση που πραγματοποιήθηκε προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης στο διάλυμα με θερμοκρασία 70 °C και παροχής βενζολίου στο αέριο ρεύμα 1000 ppmv, όπου στην περίπτωση προσθήκης 1 wt. % παρουσιάστηκε αύξηση στη διαλυτότητα κατά 48,1 %, δηλαδή η διαλυτότητα μεταβλήθηκε από 0,52 mmol/kg διαλύματος σε 0,77 mmol/kg διαλύματος και στη συνέχεια με την προσθήκη 5 wt. % η διαλυτότητα μειώθηκε σε 0,6 mmol/kg διαλύματος δηλαδή μείωση 22,1 % συγκριτικά με την διαλυτότητα στο 1 wt. %. Οι συγκρίσεις που έγιναν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-10. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, στην περίπτωση που προστέθηκε 1 wt. % MEA στο ανθρακικό διάλυμα στους 60 °C με παροχή βενζολίου στο αέριο ρεύμα 1000 ppmv, παρουσιάστηκε μείωση της διαλυτότητας η οποία υπολογίστηκε στο 65,3 %. Συγκεκριμένα η διαλυτότητα μειώθηκε από 1,01 mmol/kg διαλύματος στην περίπτωση του διαλύματος χωρίς MEA σε 0,35 mmol/kg διαλύματος για διάλυμα με προσθήκη MEA 1 wt. %. Με την αύξηση της σύστασης MEA στο 5 wt. % υπολογίστηκε διαλυτότητα 0,8 mmol/kg διαλύματος η οποία συνιστά αύξηση της διαλυτότητας κατά 128,6 % συγκριτικά με την διαλυτότητα στο διάλυμα με 1 wt. %.



Σχήμα 4-10: Επίδραση της σύστασης της MEA στη διαλυτότητα C₆H₆.

Στην περίπτωση των 60 °C και παροχής βενζολίου στα 2000 ppmv παρουσιάζεται με συμπεριφορά παρόμοια με την προηγούμενη περίπτωση που αναφέρθηκε, δηλαδή γενική μείωση της διαλυτότητας με την προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης και αύξηση της διαλυτότητας με την αύξηση της σύστασης στο 5 wt. % συγκριτικά με το 1 wt. %. Στις περιπτώσεις αυτές, υπολογίστηκε μείωση 38,8 % με την προσθήκη 1 wt. % MEA συγκριτικά με την μη προσθήκη στο διάλυμα, δηλαδή μεταβολή της διαλυτότητας από 1,65 σε 1,01 mmol/kg διαλύματος. Με την προσθήκη 5 wt. % MEA στο διάλυμα υπολογίστηκε διαλυτότητα 1,5 mmol/kg διαλύματος, δηλαδή αύξηση 48,5 % συγκριτικά με την διαλυτότητα που καταγράφηκε για 1 wt. % MEA. Ιδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των 70 °C και παροχής βενζολίου στα 2000 ppmv. Η διαλυτότητα που υπολογίστηκε χωρίς την

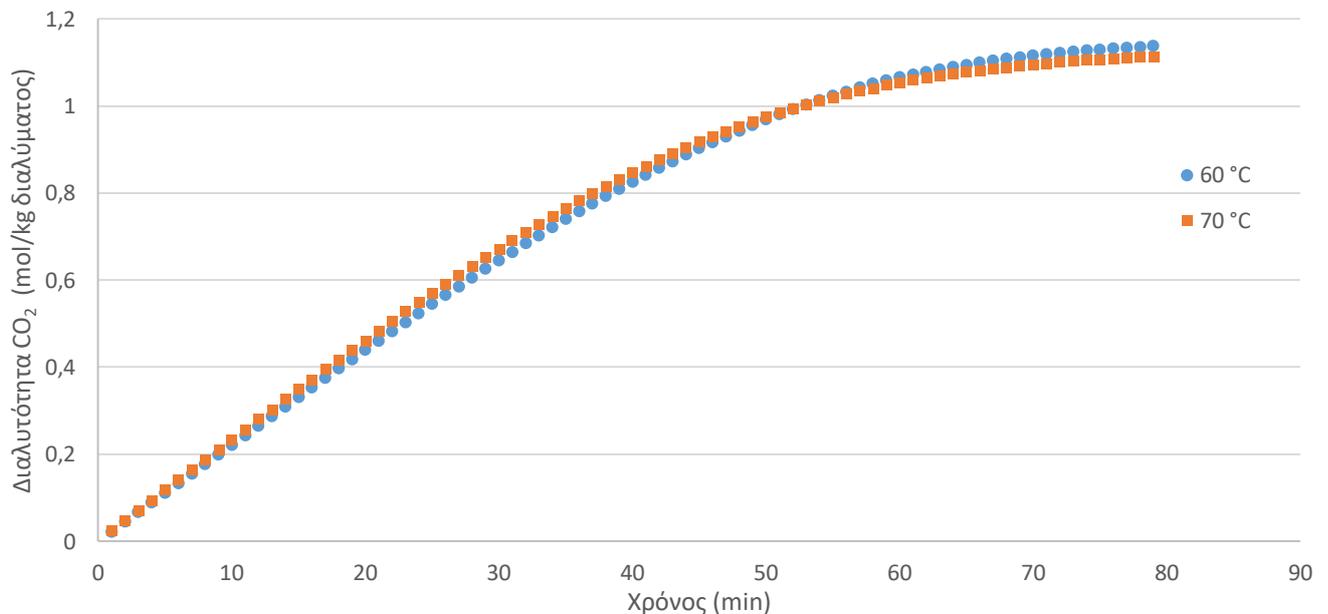
προσθήκη MEA στο διάλυμα ήταν 1,24 mmol/kg διαλύματος και με την προσθήκη MEA μεταβλήθηκε σε 0,82 και 1,14 mmol/kg διαλύματος για διαλύματα με προσθήκη 1 wt. % και 5 wt. % MEA αντίστοιχα. Η μείωση που μετρήθηκε κατά την εισαγωγή 1 wt. % MEA στο διάλυμα $K_2CO_3-H_2O$ υπολογίστηκε στο 33,9 % και η αύξηση της διαλυτότητας συγκριτικά με αυτό με την εισαγωγή 5 wt. % MEA υπολογίστηκε στο 1,14 %. Συμπερασματικά, η προσθήκη MEA μειώνει τη διαλυτότητα του βενζολίου στο διάλυμα ωστόσο, η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας μονοαιθαλοαμίνης δείχνει να ευνοεί την διάλυση του βενζολίου στο συνδυασμένο διάλυμα ανθρακικού καλίου, μονοαιθαλοαμίνης και νερού.

4.5 Επίδραση παραμέτρων στο ρυθμό απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2)

Η παράμετρος η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό των ρυθμό απορρόφησης ενός οποιουδήποτε διαλύματος είναι η μεταφορά μάζας, η οποία στην περίπτωση των πειραμάτων που διενεργήθηκαν επηρεάζεται σημαντικά από την ταχύτητα περιστροφής του μαγνητικού αναδευτήρα. Ωστόσο, σε όλα τα πειράματα που διενεργήθηκαν, η ταχύτητα περιστροφής του μαγνητικού αναδευτήρα ήταν σταθερή σε περίπου 1330 rpm. Αυτό σημαίνει ότι τυχόν διαφορές στον ρυθμό απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα προκύπτουν από τις παραμέτρους που εξετάζονται δηλαδή την θερμοκρασία και την σύσταση της μονοαιθαλοαμίνης.

4.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα μελετήθηκε στους 60 °C και 70 °C και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-11. Παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απορρόφησης με την άνοδο της θερμοκρασίας, ωστόσο στους 60 °C μετρήθηκε μεγαλύτερη διαλυτότητα. Για την σύγκριση του ρυθμού απορρόφησης επιλέχθηκαν οι διαλυτότητες των 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 mol/kg διαλύματος και υπολογίστηκαν οι ρυθμοί απορρόφησης στις διαλυτότητες αυτές.



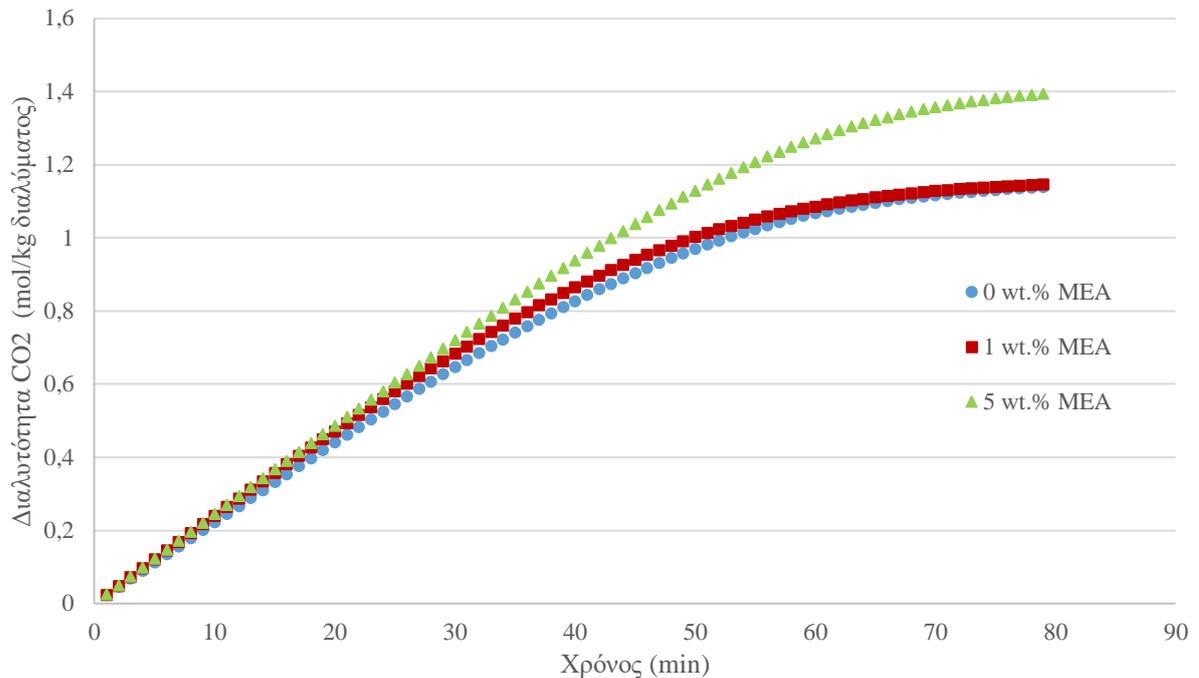
Σχήμα 4-11: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό απορρόφησης του CO_2 .

Για διαλυτότητα 0.4 mol/kg διαλύματος στους 60 °C υπολογίστηκε ρυθμός απορρόφησης 0.0216 mol/kg διαλύματος/min ενώ στους 70 °C, 0.0225 mol/kg διαλύματος/min. Στους 70 °C δηλαδή, μετρήθηκε ρυθμός απορρόφησης 4.1 % μεγαλύτερος συγκριτικά με τον ρυθμό στους 60 °C. Η μεταβολή αυτή μπορεί να αιτιολογηθεί λόγω της βελτίωσης της αναμενόμενης κινητικής της χημικής απορρόφησης του CO₂ με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε διαλυτότητα 0.6 mol/kg διαλύματος με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 60 στους 70 °C υπολογίζεται διαφορά 2.5 %, γεγονός που αποτυπώνεται σαν μεταβολή στο ρυθμό απορρόφησης από 0.0202 σε 0.0206 mol/kg διαλύματος/min αντίστοιχα. Η μεταβολή του ρυθμού απορρόφησης στους 60 °C από την διαλυτότητα των 0.4 στη διαλυτότητα των 0.6 mol/kg διαλύματος μειώθηκε κατά 6.8 % ενώ στην αντίστοιχη περίπτωση των 70 °C η μείωση υπολογίστηκε στο 8.2 %. Η μεγαλύτερη μείωση στη δεύτερη περίπτωση είναι λογική, καθώς στο διάλυμα στους 70 °C πραγματοποιείται κορεσμός γρηγορότερα λόγω του μεγαλύτερου ρυθμού απορρόφησης που παρουσιάζει. Στα 0.8 mol/kg διαλύματος παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά που σχολιάστηκε προηγουμένως, δηλαδή με την αύξηση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται διαφορά στο ρυθμό απορρόφησης 1.7 % και οι οποίοι υπολογίστηκαν στα 0.0168 mol/kg διαλύματος/min και 0.0171 mol/kg διαλύματος/min για τους 60 και 70 °C αντίστοιχα. Τέλος, για διαλυτότητα 1.0 mol/kg διαλύματος παρατηρούμε ότι ο ρυθμός απορρόφησης στους 60 °C είναι υψηλότερος από αυτόν στους 70 °C. Συγκεκριμένα, στην πρώτη περίπτωση ο ρυθμός απορρόφησης υπολογίστηκε στο 0.0110 ενώ στη δεύτερη 0.0089 mol/kg διαλύματος/min. Αυτό σημαίνει ότι σε αυτή την διαλυτότητα έχει αρχίσει να υπάρχει κορεσμός στο διάλυμα που βρίσκεται στους 70 °C και συνεπώς μειώνεται ο ρυθμός απορρόφησης. Συμπερασματικά, στους 70 °C παρατηρήθηκε μεγαλύτερος ρυθμός απορρόφησης ο οποίος αποδίδεται σε μεγαλύτερη ενέργεια του διαλύματος η οποία επενεργεί στην χημική κινητική. Ωστόσο, το διάλυμα το οποίο βρίσκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία επέρχεται σε κορεσμό ταχύτερα και παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα διοξειδίου του άνθρακα.

4.5.2 Επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στους 60 °C

Ο ρυθμός απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα στο διάλυμα ανθρακικού καλίου - νερού μελετήθηκε και με την προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης σε σύσταση 1 και 5 wt.% στους 60 °C. Παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απορρόφησης αναλογικά με την σύσταση μονοαιθαλοαμίνης στο διάλυμα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4-12, στην περίπτωση εισαγωγής στο διάλυμα 1 wt, % αυξάνεται ο ρυθμός απορρόφησης χωρίς να καταγραφεί διαφορά στην διαλυτότητα του CO₂, ενώ με την εισαγωγή 5 wt. % ο ρυθμός αυξάνεται ακόμα περισσότερο και η διαλυτότητα παρουσιάζει και αυτή σημαντική αύξηση. Η σύγκριση του ρυθμού απορρόφησης πραγματοποιήθηκε στις διαλυτότητες των 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mol/kg διαλύματος. Για διαλυτότητα 0.4 mol/kg διαλύματος με προσθήκη MEA 1 wt.% υπολογίστηκε αύξηση 5.8 % στο ρυθμό απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα δηλαδή μεταβολή από 0.0216 mol/kg διαλύματος/min σε 0.0229 mol/kg διαλύματος/min. Με την περαιτέρω προσθήκη MEA 5 wt.% στο υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου υπολογίστηκε επιπλέον αύξηση του ρυθμού απορρόφησης κατά 5.6 %, δηλαδή περαιτέρω αύξηση του ρυθμού απορρόφησης από το 0.0229 mol/kg διαλύματος/min σε 0.0242 mol/kg διαλύματος/min. Σε διαλυτότητα 0.6 mol/kg διαλύματος με την προσθήκη MEA 1 wt.% παρουσιάζεται αύξηση του ρυθμού απορρόφησης της ίδιας τάξης μεγέθους συγκριτικά με την προηγούμενη περίπτωση, δηλαδή αύξηση 5.0 %. Η αύξηση της ποσότητας μονοαιθαλοαμίνης σε 5 wt. %, επιφέρει ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της τάξης του 10.4 % η οποία πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση της διαλυτότητας του CO₂ με την επιπλέον ποσότητα αμίνης στο διάλυμα δηλαδή στην προηγούμενη περίπτωση στο διάλυμα επέρχεται κορεσμός γρηγορότερα. Οι ρυθμοί απορρόφησης μεταβλήθηκαν από 0.0202 mol/kg διαλύματος/min σε 0.0212 mol/kg διαλύματος/min και στη συνέχεια 0.0234 mol/kg διαλύματος/min για διαλύματα χωρίς MEA, με MEA 1 wt. % και MEA 5 wt. %. Στα 0.8 mol/kg διαλύματος παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά, ωστόσο σε αυτή την περίπτωση η αύξηση του ρυθμού απορρόφησης με προσθήκη 5 wt. % είναι ακόμα μεγαλύτερη.

Η μεταβολή του ρυθμού απορρόφησης με την προσθήκη 1 wt. % MEA υπολογίστηκε από 0.0168 mol/kg διαλύματος/min σε 0.0181 mol/kg διαλύματος/min, δηλαδή αύξηση 7.6 % και στην περίπτωση προσθήκης 5 wt. %, μεταβολή στο 0,0222 mol/kg διαλύματος/min, δηλαδή αύξηση 22.4 % από την περίπτωση προσθήκης 1 wt. % MEA. Τέλος, για διαλυτότητα 1.0 mol/kg διαλύματος υπολογίστηκε ρυθμός μεταβολής 0.0110 mol/kg διαλύματος/min χωρίς την προσθήκη πρόσθετης MEA, 0.0113 mol/kg διαλύματος/min με την προσθήκη 1 wt. % MEA και 0.0198 mol/kg διαλύματος/min με την προσθήκη 5 wt. % MEA. Στις δύο πρώτες περιπτώσεις το διάλυμα δείχνει τάσεις κορεσμού ενώ στην περίπτωση προσθήκης 5 wt. % MEA το διάλυμα συνεχίζει να απορροφά διοξείδιο του άνθρακα με αρκετά μεγάλο ρυθμό απορρόφησης.



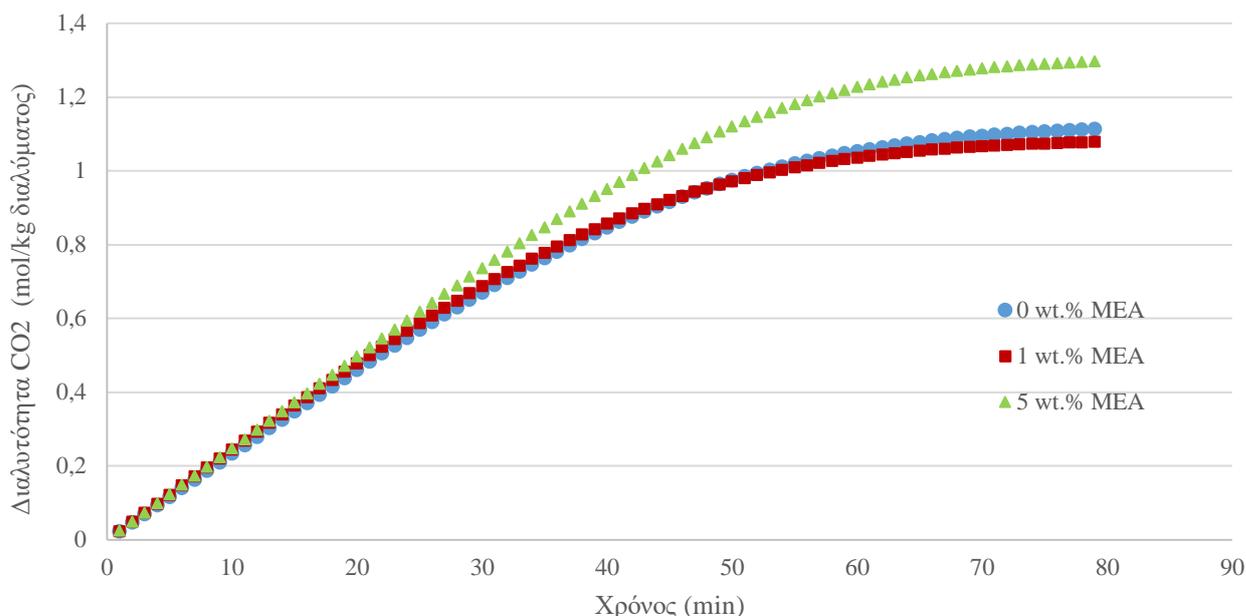
Σχήμα 4-12: Επίδραση σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στο ρυθμό απορρόφησης του CO₂ στους 60 °C

Συμπερασματικά παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απορρόφησης με την προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης 1 wt. % η οποία αυξήθηκε ακόμα περισσότερο με την πάροδο του χρόνου χωρίς να φαίνεται να επηρεάζει την διαλυτότητα του CO₂ σε μεγάλο βαθμό. Η περαιτέρω προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης 5 wt. % αυξάνει ακόμα περισσότερο τον ρυθμό απορρόφησης συγκριτικά με την προσθήκη 1 wt. % στο διάγραμμα ο οποίος με την σειρά του αυξάνεται ακόμα περισσότερο με την πάροδο του χρόνου. Η προσθήκη επιπλέον MEA στο υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου παρουσιάζει και αύξηση της διαλυτότητας σε μεγάλο βαθμό, γεγονός που σημαίνει ότι το διάλυμα απορροφά γρηγορότερα διοξείδιο του άνθρακα για περισσότερο χρόνο [52, 57, 97].

4.5.3 Επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στους 70 °C

Η επίδραση της σύστασης της μονοαιθαλοαμίνης στο ρυθμό απορρόφησης μελετήθηκε και στους 70 °C με την προσθήκη σύστασης 1 wt. % και 5 wt. % στο υδατικό διάλυμα και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-13. Στην περίπτωση εισαγωγής στο διάλυμα 1 wt. % αυξάνεται ο ρυθμός απορρόφησης ωστόσο καταγράφεται μείωση στη διαλυτότητα του CO₂, ενώ με την εισαγωγή 5 wt. % ο ρυθμός αυξάνεται και η διαλυτότητα παρουσιάζει και αυτή σημαντική αύξηση. Με την προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης στο διάλυμα σε σύσταση 1 wt. %, για διαλυτοτητα 0.4 mol/kg διαλύματος

παρατηρείται μικρή αύξηση του ρυθμού απορρόφησης και συγκεκριμένα μεταβολή του από 0.0225 mol/kg διαλύματος/min σε 0.0231 mol/kg διαλύματος/min, δηλαδή μεταβολή 2.6 %. Για διαλυτότητα 0.6 mol/kg διαλύματος αντίστοιχα παρατηρείται μικρή αύξηση του ρυθμού απορρόφησης της τάξης του 0,8 %. Για διαλυτότητες 0.8 mol/kg διαλύματος και 1.0 mol/kg διαλύματος ο ρυθμός απορρόφησης με την προσθήκη MEA 1 wt. % υπολογίστηκε μικρότερος από αυτόν χωρίς την προσθήκη MEA. Αυτό συμβαίνει λόγω του γεγονότος ότι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, η προσθήκη της μονοαιθαλομίνης μειώνει την διαλυτότητα και συνεπώς λόγω ταχύτερης κινητής το διάλυμα επέρχεται σε κορεσμό γρηγορότερα.



Σχήμα 4-13: Επίδραση σύστασης της μονοαιθαλομίνης στο ρυθμό απορρόφησης του CO₂ στους 70 °C

Στην περίπτωση εισαγωγής MEA 5 wt. % σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου το οποίο βρίσκεται στους 70 °C παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά με την προσθήκης της ίδια ποσότητας στους 60 °C. Συγκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απορρόφησης με ταυτόχρονη αύξηση της διαλυτότητας. Ο ρυθμός απορρόφησης σε διαλυτότητα 0.4 mol/kg διαλύματος μεταβλήθηκε από 0,0231 mol/kg διαλύματος/min στην περίπτωση προσθήκης MEA 1 wt. %, σε 0.0249 mol/kg διαλύματος/min, δηλαδή αυξήθηκε κατά 7.9 %. Αντίστοιχα η μεταβολές του ρυθμού απορρόφησης για της διαλυτότητες των 0.6 mol/kg διαλύματος και 0.8 mol/kg διαλύματος μεταβλήθηκαν κατά 16.5 % και 38 %, δηλαδή από 0.0208 mol/kg διαλύματος/min σε 0.0243 mol/kg διαλύματος/min και 0.0162 mol/kg διαλύματος/min σε 0.0224 mol/kg διαλύματος/min. Τέλος, ο ρυθμός απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα στους 70 °C για διαλυτότητα 1.0 mol/kg διαλύματος υπολογίστηκε σε 0.0185 mol/kg διαλύματος/min. Ο ρυθμός απορρόφησης αυτός συγκρινόμενος με τον αντίστοιχο ρυθμό απορρόφησης με προσθήκη 1 wt. % MEA εμφανίζει αύξηση της τάξης του 128 %. Η μεγάλη αυτή αύξηση οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός ότι το διάλυμα με προσθήκη 5 wt. % MEA αυξάνει σε μεγάλο βαθμό την συνολική του διαλυτότητα συνεπώς στη διαλυτότητα 1.0 mol/kg διαλύματος το πρώτο διάλυμα πλησιάζει τον κορεσμό ενώ το δεύτερο βρίσκεται σε κατάσταση ενεργής απορρόφησης. Συμπερασματικά, στην περίπτωση εισαγωγής στο διάλυμα 1 wt. % αυξάνεται ο ρυθμός απορρόφησης ωστόσο καταγράφεται μείωση στη διαλυτότητα του CO₂ γεγονός που σημαίνει ότι το συγκεκριμένο διάλυμα επέρχεται ταχύτερα σε κορεσμό, ενώ στην περίπτωση εισαγωγής MEA 5 wt. % σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου το οποίο βρίσκεται στους 70 °C παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά με την προσθήκης της ίδια ποσότητας στους 60 °C. Συγκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απορρόφησης με ταυτόχρονη αύξηση της διαλυτότητας [52, 57, 97].

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία

5.1 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκε εργαστηριακή πειραματική διάταξη η οποία είχε ως στόχο την διεξαγωγή πειραμάτων συνδυασμένης απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και βενζολίου (C_6H_6). Κατά την κατασκευή της διάταξης πραγματοποιήθηκαν πολλές βελτιστοποιήσεις οι οποίες αφορούσαν το σύστημα έκχυσης των υγρών στο ρεύμα αερίων καθώς και την μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του δοχείου απορρόφησης. Στα πλαίσια αυτής της βελτιστοποίησης μελετήθηκαν τα μεγέθη των συρίγγων καθώς και η χρήση ελαστικών σωληνώσεων προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι ταλαντώσεις που παρουσιάζονταν κατά την έκχυση στο αέριο ρεύμα. Ως αποτέλεσμα αυτής της διερεύνησης προέκυψε ότι τα μικρότερα μεγέθη συρίγγων και η χρήση ελαστικών σωληνώσεων μειώνουν σε μεγάλο βαθμό την ταλαντωτική συμπεριφορά των αντλιών σύριγγας. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε δοκιμή σε τρεις (3) διαφορετικούς διασκορπιστές προκειμένου να επιλεγεί ο διασκορπιστής που παρουσιάζει την καλύτερη μεταφορά μάζας. Καλύτερη μεταφορά μάζας παρουσίασε ο πορώδης διασκορπιστής ο οποίος μείωσε τον χρόνο διεξαγωγής των πειραμάτων σε 1.5 - 2 ώρες. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με σύστημα ανάλυσης αερίων FTIR. Για να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του αναλυτή, όπου δημιουργήθηκαν φάσματα αναφοράς και επιλέχθηκαν οι κατάλληλες περιοχές ανάλυσης.

Στην πειραματική διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε για την απορρόφηση CO_2 και C_6H_6 επιλέχθηκε ως διάλυμα απορρόφησης, υδατικό διάλυμα 25 wt. % ανθρακικού καλίου (K_2CO_3). Ως μεταβλητές παράμετροι των οποίων η επιρροή μελετήθηκε και αναλύθηκε επιλέχθηκαν η θερμοκρασία, η σύσταση πρόσθετης μονοαιθαλοαμίνης (Promoter) και η σύσταση του βενζολίου. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν ήταν αυτές των 60 °C και 70 °C, οι συστάσεις της MEA ήταν 1 wt. % και 5 wt. % και η σύσταση του βενζολίου στο αέριο ρεύμα 1000 ppm_v και 2000 ppm_v. Επιπλέον, εκτός από την απορρόφηση διερευνήθηκε και ο ρυθμός απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα ανάλογα με την θερμοκρασία απορρόφησης και της σύστασης της MEA.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων στην διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα ήταν τα εξής. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, με την αύξηση της κατά 10 °C μετρήθηκε σημαντική μείωση στη διαλυτότητα η οποία κυμάνθηκε στο 6 % - 7.9 %. Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται στη μείωση της φυσικής διαλυτότητας των αερίων στο υγρό διάλυμα, και επιπλέον με την αύξηση της θερμοκρασίας εννοείται η αντίδραση διάστασης του διττανθρακικού καλίου. Στην περίπτωση της επίδρασης της σύστασης του βενζολίου, παρατηρήθηκε μικρή μείωση της διαλυτότητας με την προσθήκη βενζολίου στο αέριο μίγμα, η οποία μειώθηκε περαιτέρω με την επιπλέον αύξηση της σύστασης του. Τέλος, η προσθήκη MEA 1 wt. % στο διάλυμα $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ δεν επιφέρει μεγάλη αύξηση στην διαλυτότητα του CO_2 , και σε ορισμένες περιπτώσεις επιφέρει ακόμα και μείωση. Παρόμοια συμπεράσματα έχουν εξαχθεί και κατά τη διάρκεια πειραματικών μετρήσεων διαλυτότητας CO_2 και έδειξαν πως η προσθήκη προωθητών μπορεί να έχει είτε θετική είτε αρνητική επίδραση στη χωρητικότητα του διαλύματος. Η αύξηση της ποσότητας MEA σε 5 wt. % επιφέρει πολύ μεγάλη αύξηση της διαλυτότητας σε όλες τις περιπτώσεις η οποία κυμαίνεται από 21,3 % έως και 24,8 %.

Τα παρακάτω συμπεράσματα προέκυψαν από την διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων στην διαλυτότητα του βενζολίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος επιφέρει μείωση στη διαλυτότητα του βενζολίου για τους λόγους που αναλύθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Στην περίπτωση της επίδρασης της σύστασης του βενζολίου η αύξηση της σύστασης του στην παροχή του αερίου ρεύματος επιφέρει αύξηση στη διαλυτότητα του στο διάλυμα $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ πράγμα λογικό, καθώς αυξάνεται η μερική πίεση του βενζολίου και συνεπώς εννοείται η φυσική απορρόφηση. Η προσθήκη

MEA μειώνει τη διαλυτότητα του βενζολίου στο διάλυμα ωστόσο, η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας μονοαιθαλοαμίνης δείχνει να ευνοεί την διάλυση του βενζολίου στο συνδυασμένο διάλυμα ανθρακικού καλίου, μονοαιθαλοαμίνης και νερού.

Τέλος, στη διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε πάνω στη μεταβολή του ρυθμού απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα ανάλογα με την θερμοκρασία απορρόφησης και της σύστασης της MEA, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας υπολογίστηκε μεγαλύτερος ρυθμός απορρόφησης ο οποίος αποδίδεται σε μεγαλύτερη ενέργεια του διαλύματος η οποία επενεργεί στην χημική κινητική. Ωστόσο, το διάλυμα το οποίο βρίσκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία επέρχεται σε κορεσμό ταχύτερα και παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα διοξειδίου του άνθρακα. Στην περίπτωση της προσθήκης μονοαιθαλοαμίνης 1 wt. % σε διάλυμα το οποίο βρίσκεται στους 60 °C παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απορρόφησης η οποία αυξήθηκε ακόμα περισσότερο με την πάροδο του χρόνου χωρίς να φαίνεται να επηρεάζει την διαλυτότητα του CO₂ σε μεγάλο βαθμό. Η περαιτέρω προσθήκη μονοαιθαλοαμίνης 5 wt. % αυξάνει ακόμα περισσότερο τον ρυθμό απορρόφησης συγκριτικά με την προσθήκη 1 wt. % στο διάγραμμα ο οποίος με την σειρά του αυξάνεται ακόμα περισσότερο με την πάροδο του χρόνου. Δηλαδή, η προσθήκη επιπλέον MEA στο υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου 60 °C παρουσιάζει επιπλέον αύξηση της διαλυτότητας σε μεγάλο βαθμό, γεγονός που σημαίνει ότι το διάλυμα απορροφά γρηγορότερα διοξείδιο του άνθρακα για περισσότερο χρόνο. Η μεταβολή του ρυθμού απορρόφησης μελετήθηκε και στους 70 °C. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση εισαγωγής στο διάλυμα 1 wt. % αυξάνεται ο ρυθμός απορρόφησης ωστόσο καταγράφεται μείωση στη διαλυτότητα του CO₂ γεγονός που σημαίνει ότι το συγκεκριμένο διάλυμα επέρχεται ταχύτερα σε κορεσμό, ενώ στην περίπτωση εισαγωγής MEA 5 wt. % σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου το οποίο βρίσκεται στους 70 °C παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά με την προσθήκης της ίδια ποσότητας στους 60 °C. Συγκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απορρόφησης με ταυτόχρονη αύξηση της διαλυτότητας.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν για πρώτη φορά πειράματα συνδυασμένης απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και βενζολίου. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη περαιτέρω έρευνα. Αρχικά προτείνεται η διεξαγωγή πειραμάτων με διαφορετικές πιέσεις προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της πίεσης στη συνδυασμένη απορρόφηση. Τα πειράματα αυτά μπορούν να πραγματοποιηθούν στην πειραματική εγκατάσταση που κατασκευάστηκε με την χρήση του ρυθμιστή πίσω πίεσης. Επιπλέον, μπορεί να γίνει μελέτη σε άλλες πρόσθετες ουσίες (promoters) όπως η πιπεραζίνη (PZ), η οποία χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στην απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Επιπροσθέτως, μπορούν να μελετηθούν και άλλες πίεσες όπως το ξυλένιο, η ναφθαλίνη και άλλες οι οποίες εμπεριέχονται στο συνθετικό αέριο σε μονάδες παραγωγής SNG. Τέλος, μπορεί να πραγματοποιηθεί μοντελοποίηση προκειμένου να διαπιστευτεί με ακρίβεια και να υπολογιστεί η χημική κινητική καθώς και η μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα φυσαλίδων που κατασκευάστηκε.

Θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί επιπλέον μια μοντελοποίηση του συστήματος στο λογισμικό ASPEN προκειμένου να γίνει σύγκριση αποτελεσμάτων καθώς και να βρεθούν υπολογιστικές σχέσεις που θα συνδέουν την συνδυασμένη απορρόφηση με την πρακτική θεωρία.

Βιβλιογραφία

1. Maggio, G. and G. Cacciola, *When will oil, natural gas, and coal peak?* Fuel, 2012. **98**: p. 111-123.
2. Shafiee, S. and E. Topal, *When will fossil fuel reserves be diminished?* Energy Policy, 2009. **37**(1): p. 181-189.
3. BP, *Statistical Review of World Energy*, BP, Editor. 2016. p. 45.
4. Van der Drift, A., et al. *Comparing the options to produce SNG from biomass*. in *18th European Biomass Conference and Exhibition*. 2010.
5. Kopyscinski, J., T.J. Schildhauer, and S.M. Biollaz, *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass—A technology review from 1950 to 2009*. Fuel, 2010. **89**(8): p. 1763-1783.
6. Seemann, M., *Methanation of biosyngas in a fluidized bed reactor*. 2007.
7. Heyne, S., *Process integration opportunities for synthetic natural gas (SNG) production by thermal gasification of biomass*. 2010.
8. Ahmed, I. and A.K. Gupta, *Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper*. Applied Energy, 2009. **86**(9): p. 1813-1821.
9. Mondal, P., G.S. Dang, and M.O. Garg, *Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(8): p. 1395-1410.
10. Higman, C. and M. van der Burgt, *Chapter 5 - Gasification Processes*, in *Gasification*. 2003, Gulf Professional Publishing: Burlington. p. 85-170.
11. Couto, N., et al., *Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas*. Energy Procedia, 2013. **36**: p. 596-606.
12. Ruiz, J.A., et al., *Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **18**: p. 174-183.
13. Gil, J., et al., *Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution*. Biomass and Bioenergy, 1999. **17**(5): p. 389-403.
14. Kosstrin, H.M., *10 - Wet scrubbing and gas filtration of syngas in IGCC systems*, in *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies*. 2017, Woodhead Publishing. p. 375-383.
15. Bhattacharyya, D., R. Turton, and S.E. Zitney, *11 - Acid gas removal from syngas in IGCC plants*, in *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies*. 2017, Woodhead Publishing. p. 385-418.
16. Eisenlohr, K.-H. and F. Moeller, *Effect of certain reaction parameters on methanation of coal gas to SNG*. 1975, ACS Publications.
17. Hayes, R.E., W.J. Thomas, and K.E. Hayes, *A study of the nickel-catalyzed methanation reaction*. Journal of Catalysis, 1985. **92**(2): p. 312-326.
18. Inui, T., *Highly effective conversion of carbon dioxide to valuable compounds on composite catalysts*. Catalysis Today, 1996. **29**(1): p. 329-337.
19. Zwart, R., et al., *Production of synthetic natural gas (SNG) from biomass*. Energy Research Centre of the Netherlands (ECN). Available at: < www. ecn. nl/publications, 2006.
20. Panek, J. and J. Grasser, *Practical experience gained during the first twenty years of operation of the great plains gasification plant and implications for future projects*. DOE Office of Fossil Energy: Technical Report, 2006.
21. Stevens, D.J., *Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass gasification systems*. NREL Subcontractor Report (NREL/SR-510-29952), 2001.
22. ΚΑΚΑΡΑΣ, Ε., Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, and Σ. ΚΑΡΕΛΛΑΣ, *Αντιρρυπαντική Τεχνολογία Θερμικών Σταθμών*. Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Σεπτέμβριος, 2008: p. 27-29.
23. Reed, T. and A. Das, *Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*. 1988: Biomass Energy Foundation.
24. Zwart, R., *Gas cleaning: downstream biomass gasification: status report 2009*. 2009: ECN.

25. Bosmans, A., S. Wasan, and L. Helsen. *Waste-to-clean syngas: avoiding tar problems*. in *Proceedings of the 2nd International Academic Symposium on Enhanced Landfill Mining*. 2013. Haletra.
26. Woolcock, P.J. and R.C. Brown, *A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas*. *Biomass and Bioenergy*, 2013. **52**: p. 54-84.
27. Brandt, P. and U.B. Henriksen. *Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking*. in *1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry*. 2000.
28. Phuphuakrat, T., T. Namioka, and K. Yoshikawa, *Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials*. *Bioresource Technology*, 2011. **102**(2): p. 543-549.
29. Ozturk, B. and D. Yilmaz, *Absorptive Removal of Volatile Organic Compounds from Flue Gas Streams*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2006. **84**(5): p. 391-398.
30. Heymes, F., et al., *A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene*. *Chemical Engineering Journal*, 2006. **115**(3): p. 225-231.
31. Pierucci, S., et al., *An innovative sustainable process for VOCs recovery from spray paint booths*. *Energy*, 2005. **30**(8): p. 1377-1386.
32. Domenichini, R., et al., *A review of available and emerging technologies for the production of substitute natural gas via gasification of biomass*. *Chemical Industry Digest*, 2013.
33. Abdollahi Govar, A., *Development of a Pressure Swing Adsorption Process for CO₂ Capture from Flue Gas Using Solid Amine Sorbents*. 2014.
34. Metz, B., et al., *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. 2005, Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland). Working Group III.
35. Stene, H.S. and O.M. Moen, *Power Plant with CO₂ Capture based on PSA Cycle*. 2014, Institutt for energi-og prosessteknikk.
36. Luis, P., T. Van Gerven, and B. Van der Bruggen, *Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012. **38**(3): p. 419-448.
37. Koljonen, T., et al., *CO₂ capture, storage and utilisation in Finland*. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Project Report PRO4, 2002. **7504**.
38. Yu, C.-H., C.-H. Huang, and C.-S. Tan, *A review of CO₂ capture by absorption and adsorption*. *Aerosol Air Qual. Res*, 2012. **12**(5): p. 745-769.
39. Benson, H., J. Field, and R. Jameson, *CO₂/sub 2/absorption: employing hot potassium carbonate solutions*. *Chem. Eng. Prog.:(United States)*, 1954. **50**(7).
40. Kothandaraman, A., *Carbon dioxide capture by chemical absorption: a solvent comparison study*. Vol. 72. 2010.
41. Jassim, M.S. and G.T. Rochelle, *Innovative absorber/stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(8): p. 2465-2472.
42. Borhani, T.N.G., et al., *CO₂ capture with potassium carbonate solutions: A state-of-the-art review*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015. **41**: p. 142-162.
43. Cullinane, J.T., *Thermodynamics and kinetics of aqueous piperazine with potassium carbonate for carbon dioxide absorption*. 2005.
44. Sanyal, D., N. Vasishtha, and D.N. Saraf, *Modeling of carbon dioxide absorber using hot carbonate process*. *Industrial & engineering chemistry research*, 1988. **27**(11): p. 2149-2156.
45. Rufford, T.E., et al., *The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: a review of conventional and emerging process technologies*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012. **94**: p. 123-154.
46. Tan, L., et al., *Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column: a review*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012. **18**(6): p. 1874-1883.
47. Shen, S., et al., *Kinetic study of carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by arginine*. *Chemical engineering journal*, 2013. **222**: p. 478-487.
48. Thee, H., *Reactive absorption of carbon dioxide into promoted potassium carbonate solvents*. 2013.
49. Vaidya, P.D. and E.Y. Kenig, *Gas-Liquid reaction kinetics: a review of determination methods*. *Chemical Engineering Communications*, 2007. **194**(12): p. 1543-1565.

50. Littel, R., G. Versteeg, and W. Van Swaaij, *Physical absorption into non-aqueous solutions in a stirred cell reactor*. Chemical engineering science, 1991. **46**(12): p. 3308-3313.
51. Blauwhoff, P., G. Versteeg, and W. Van Swaaij, *A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions*. Chemical Engineering Science, 1983. **38**(9): p. 1411-1429.
52. Glasscock, D.A., J.E. Critchfield, and G.T. Rochelle, *CO₂ absorption/desorption in mixtures of methyl-diethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine*. Chemical Engineering Science, 1991. **46**(11): p. 2829-2845.
53. Rinker, E.B., S.S. Ashour, and O.C. Sandall, *Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of diethanolamine and methyl-diethanolamine*. Industrial & engineering chemistry research, 2000. **39**(11): p. 4346-4356.
54. Kucka, L., et al., *Determination of gas-liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor*. Separation and purification technology, 2003. **31**(2): p. 163-175.
55. Li, J., et al., *Measurement and modelling of the solubility of carbon dioxide in aqueous 1, 8-p-menthane-diamine solution*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014. **71**: p. 64-70.
56. Dang, T.T., P.-F. Biard, and A. Couvert, *Assessment of a Stirred-Cell Reactor Operated Semicontinuously for the Kinetic Study of Fast Direct Ozonation Reactions by Reactive Absorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(29): p. 8058-8069.
57. Dang, H. and G.T. Rochelle, *CO₂ absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water*. Separation science and technology, 2003. **38**(2): p. 337-357.
58. Cullinane, J.T. and G.T. Rochelle, *Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(17): p. 3619-3630.
59. Vazquez, G., G. Antorrena, and J. Navaza, *Influence of surfactant concentration and chain length on the absorption of CO₂ by aqueous surfactant solutions in the presence and absence of induced Marangoni effect*. Industrial & engineering chemistry research, 2000. **39**(4): p. 1088-1094.
60. Al-Ghawas, H.A., et al., *Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyl-diethanolamine*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1989. **34**(4): p. 385-391.
61. Kantarci, N., F. Borak, and K.O. Ulgen, *Bubble column reactors*. Process Biochemistry, 2005. **40**(7): p. 2263-2283.
62. Luo, X., et al., *Maximum stable bubble size and gas holdup in high-pressure slurry bubble columns*. AIChE journal, 1999. **45**(4): p. 665-680.
63. Bouaifi, M., et al., *A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns*. Chemical engineering and processing: Process intensification, 2001. **40**(2): p. 97-111.
64. Shimizu, K., et al., *Phenomenological model for bubble column reactors: prediction of gas hold-ups and volumetric mass transfer coefficients*. Chemical Engineering Journal, 2000. **78**(1): p. 21-28.
65. Anabtawi, M., et al., *Hydrodynamic studies in both bi-dimensional and three-dimensional bubble columns with a single sparger*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2003. **42**(5): p. 403-408.
66. Wang, S., et al., *Gas holdup, liquid circulating velocity and mass transfer properties in a mini-scale external loop airlift bubble column*. Chemical engineering science, 2003. **58**(15): p. 3353-3360.
67. Forret, A., et al., *Influence of scale on the hydrodynamics of bubble column reactors: an experimental study in columns of 0.1, 0.4 and 1m diameters*. Chemical engineering science, 2003. **58**(3): p. 719-724.
68. Tang, C. and T.J. Heindel, *Time-dependent gas holdup variation in an air-water bubble column*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(3): p. 623-632.
69. Veera, U.P., K. Kataria, and J. Joshi, *Effect of superficial gas velocity on gas hold-up profiles in foaming liquids in bubble column reactors*. Chemical Engineering Journal, 2004. **99**(1): p. 53-58.
70. Prakash, A., et al., *Hydrodynamics and local heat transfer measurements in a bubble column with suspension of yeast*. Biochemical Engineering Journal, 2001. **9**(2): p. 155-163.

71. Essadki, H., I. Nikov, and H. Delmas, *Electrochemical probe for bubble size prediction in a bubble column*. Experimental thermal and fluid science, 1997. **14**(3): p. 243-250.
72. Li, H. and A. Prakash, *Analysis of bubble dynamics and local hydrodynamics based on instantaneous heat transfer measurements in a slurry bubble column*. Chemical engineering science, 1999. **54**(21): p. 5265-5271.
73. Li, H. and A. Prakash, *Influence of slurry concentrations on bubble population and their rise velocities in a three-phase slurry bubble column*. Powder Technology, 2000. **113**(1): p. 158-167.
74. Schäfer, R., C. Merten, and G. Eigenberger, *Bubble size distributions in a bubble column reactor under industrial conditions*. Experimental Thermal and Fluid Science, 2002. **26**(6): p. 595-604.
75. Lapin, A., et al., *Bubble column fluid dynamics, flow structures in slender columns with large-diameter ring-spargers*. Chemical engineering science, 2002. **57**(8): p. 1419-1424.
76. Degaleesan, S., M. Dudukovic, and Y. Pan, *Experimental study of gas-induced liquid-flow structures in bubble columns*. AIChE journal, 2001. **47**(9): p. 1913-1931.
77. Ruzicka, M., et al., *Homogeneous–heterogeneous regime transition in bubble columns*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(15): p. 4609-4626.
78. Buwa, V.V. and V.V. Ranade, *Dynamics of gas–liquid flow in a rectangular bubble column: experiments and single/multi-group CFD simulations*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(22): p. 4715-4736.
79. Michele, V. and D.C. Hempel, *Liquid flow and phase holdup—measurement and CFD modeling for two-and three-phase bubble columns*. Chemical engineering science, 2002. **57**(11): p. 1899-1908.
80. Dhotre, M., K. Ekambara, and J. Joshi, *CFD simulation of sparger design and height to diameter ratio on gas hold-up profiles in bubble column reactors*. Experimental thermal and fluid science, 2004. **28**(5): p. 407-421.
81. Thorat, B. and J. Joshi, *Regime transition in bubble columns: experimental and predictions*. Experimental Thermal and Fluid Science, 2004. **28**(5): p. 423-430.
82. Li, H. and A. Prakash, *Analysis of flow patterns in bubble and slurry bubble columns based on local heat transfer measurements*. Chemical Engineering Journal, 2002. **86**(3): p. 269-276.
83. Li, H. and A. Prakash, *Survey of heat transfer mechanisms in a slurry bubble column*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2001. **79**(5): p. 717-725.
84. Lin, T.-J. and S.-P. Wang, *Effects of macroscopic hydrodynamics on heat transfer in bubble columns*. Chemical engineering science, 2001. **56**(3): p. 1143-1149.
85. Cho, Y.J., et al., *Dynamic characteristics of heat transfer coefficient in pressurized bubble columns with viscous liquid medium*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2002. **41**(8): p. 699-706.
86. Chen, W., et al., *Generalized dynamic modeling of local heat transfer in bubble columns*. Chemical Engineering Journal, 2003. **96**(1): p. 37-44.
87. Behkish, A., et al., *Mass transfer characteristics in a large-scale slurry bubble column reactor with organic liquid mixtures*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(16): p. 3307-3324.
88. Verma, A. and S. Rai, *Studies on surface to bulk ionic mass transfer in bubble column*. Chemical Engineering Journal, 2003. **94**(1): p. 67-72.
89. Maalej, S., B. Benadda, and M. Otterbein, *Interfacial area and volumetric mass transfer coefficient in a bubble reactor at elevated pressures*. Chemical engineering science, 2003. **58**(11): p. 2365-2376.
90. Krishna, R. and J. Van Baten, *Mass transfer in bubble columns*. Catalysis today, 2003. **79**: p. 67-75.
91. Vandu, C. and R. Krishna, *Volumetric mass transfer coefficients in slurry bubble columns operating in the churn-turbulent flow regime*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2004. **43**(8): p. 987-995.
92. Vázquez, G., et al., *Application of the Danckwerts method in a bubble column: Effects of surfactants on mass transfer coefficient and interfacial area*. Chemical Engineering Journal, 2000. **78**(1): p. 13-19.
93. Navaza, J.M., D. Gómez-Díaz, and M.D. La Rubia, *Removal process of CO₂ using MDEA aqueous solutions in a bubble column reactor*. Chemical Engineering Journal, 2009. **146**(2): p. 184-188.

94. Behr, P., et al., *Kinetic study on promoted potassium carbonate solutions for CO₂ capture from flue gas*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 85-92.
95. Fleischer, C., S. Becker, and G. Eigenberger, *Detailed modeling of the chemisorption of CO₂ into NaOH in a bubble column*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(10): p. 1715-1724.
96. Cheng, L., et al., *A mass transfer model of absorption of carbon dioxide in a bubble column reactor by using magnesium hydroxide slurry*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **17**: p. 240-249.
97. Yeh, J.T., H.W. Pennline, and K.P. Resnik, *Study of CO₂ absorption and desorption in a packed column*. Energy & fuels, 2001. **15**(2): p. 274-278.
98. Zhang, S., et al., *Activity and stability of immobilized carbonic anhydrase for promoting CO₂ absorption into a carbonate solution for post-combustion CO₂ capture*. Bioresource technology, 2011. **102**(22): p. 10194-10201.
99. Γιαννουλίδης, Σ., *Πειραματική διερεύνηση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου με πρόσθετες αμίνες και αμινοξέα*. 2015, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
100. AirLiquide. Available from: <https://www.airliquide.com/gr/greece/industry>.
101. Beswick. Available from: <http://www.beswick.com/basics-pressure-regulators>.
102. Advanced Energy Industries, I. *Fundamentals of Mass Flow Control Critical Terminology and Operation*. 2005; Available from: <http://spot.pcc.edu/~rbeadle/Mt228/Lecture%20Notes/Ch3%20Vacuum/Reference/SL-MFCFUND-270-01.pdf>.
103. Controls, A.I. *Operating Manual GFM Mass Flow Meters*. 2015; Available from: http://www.aalborg.com/images/file_to_download/Aalborg%20GFM%20Manual%20TD9411M%20Rev%20N.pdf.
104. Elveflow, *Pulsation and oscilation of syringe pumps in microfluidics* 2015.
105. Kumaran, V., *Experimental studies on the flow through soft tubes and channels*. Sadhana, 2015. **40**(3): p. 911-923.
106. Dagle, R.A. *Tar and Light Hydrocarbon Steam Reforming Using Ir, Rh, and Irni MgAl₂O₄ Supported Catalysts: A Combined Theoretical and Experimental Study*. in *24th North American Catalysis Society Meeting*. 2015. Nam.
107. Xiang, Z., et al., *Absorption and desorption of gaseous toluene by an absorbent microcapsules column*. Journal of hazardous materials, 2010. **173**(1): p. 243-248.
108. Paethanom, A., et al., *Performance of tar removal by absorption and adsorption for biomass gasification*. Fuel Processing Technology, 2012. **104**: p. 144-154.
109. Acharya, C.K., et al., *Tar and CO₂ removal from simulated producer gas with activated carbon and charcoal*. Fuel processing technology, 2013. **106**: p. 201-208.
110. Tuomi, S., et al., *Behaviour of tars on the filter in high temperature filtration of biomass-based gasification gas*. Fuel, 2015. **139**: p. 220-231.
111. Shah, Y., et al., *Design parameters estimations for bubble column reactors*. AIChE Journal, 1982. **28**(3): p. 353-379.
112. IKA. *RH basic 2*. 2017; Available from: http://www.ika.com/owa/ika/catalog.product_downloads?iProduct=3339000&iProductgroup=&iSubgroup=&iCS=1&iAcc=&iCon=
113. Corp, P.H. *Tube Fitting ,Two Ferrule Compression Fitting - A-LOK® Series*. 2015; Available from: <http://ph.parker.com/us/17554/en/6000-psi-two-ferrule-compression-tube-fitting-a-lok-series>.
114. Corp, P.H. *ABPI Series Back Pressure Regulator Stainless Steel*. 2007; Available from: http://www.parker.com/literature/Veriflo/25000021_ABPI.pdf.
115. Σιμόπουλος, Σ., *Μετρήσεις Τεχνικών Μεγεθών*. Β' έκδοση, ΕΜΠ, Αθήνα, 1989.
116. Corporation, W.I. *TRONIC Line Reference Manual*. 2007; Available from: http://www.dfs-gauges.com/images/support_docs/WIKA_TRONIC_Reference_Manual.pdf.
117. Technologies, G. *Instruction and Operating Manual for the Gasmeter DX-4000 and Gasmeter DX-4015 models*. 2009; Available from: <http://www.gasmet.fi>.
118. Όξενκιουν, Μ., *Πετροπούλου,“ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ”*, Β' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2008: p. 269-279.

119. Βαλαβανίδης, Α., *Βασικές αρχές μοριακής φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην οργανική χημεία*. Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, 2008.
120. Mertz, L., *Transformations in optics*. Vol. 2. 1965: Wiley New York.
121. Griffiths, P.R. and J.A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*. Vol. 171. 2007: John Wiley & Sons.
122. Oy, G.T. *Calcmnet for Windows User's Guide and Reference Manual*. 2009; Available from: <http://www.gasmet.fi>.