



---

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

---

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ  
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΛΟΥΚΙΑΣ Κ. ΠΡΕΝΤΖΑ**

Διπλ. Μηχανολόγου Μηχανικού Ε.Μ.Π.

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:**

**ΕΙΡΗΝΗ Π. ΚΟΡΩΝΑΚΗ**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2019**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ  
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΛΟΥΚΙΑΣ Κ. ΠΡΕΝΤΖΑ**

**Διπλ. Μηχανολόγου Μηχανικού Ε.Μ.Π.**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

1. Ε. Κορωνάκη, Αναπ. Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)
2. Κ. Αντωνόπουλος, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Ε. Ρογδάκης, Καθ. Ε.Μ.Π.

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

1. Ε. Κορωνάκη, Αναπ. Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Κ. Αντωνόπουλος, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Ε. Ρογδάκης, Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Α. Σαγιά, Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Δ. Χουντάλας, Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Χ. Τζιβανίδης, Αναπ. Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Ε. Γιακουμής, Αναπ. Καθ. Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2019**



## Στην οικογένειά μου

**Η διδακτορική διατριβή υλοποιήθηκε με υποτροφία του ΙΚΥ η οποία χρηματοδοτήθηκε από την Πράξη «Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών για μεταπτυχιακές σπουδές δευτέρου κύκλου σπουδών» από πόρους του ΕΠ «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020 με τη συγχρηματοδότηση του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (Ε.Κ.Τ) και του Ελληνικού Δημοσίου.**

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>13</b>
<b>ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ .....</b>	<b>17</b>
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....</b>	<b>21</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>23</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>26</b>
<b>ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ .....</b>	<b>29</b>
<b>1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>33</b>
1.1 Το πρόβλημα του CO <sub>2</sub> : Νομικό και περιβαλλοντικό πλαίσιο .....	34
1.2 Αντικείμενο και στόχοι της Διατριβής.....	35
1.3 Πρωτότυπα στοιχεία Διατριβής .....	36
1.4 Δομή της Διδακτορικής Διατριβής .....	37
1.5 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1 .....	39
<b>2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....</b>	<b>41</b>
2.1 Διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης .....	42
2.2 Τεχνολογίες δέσμευσης που εφαρμόζονται μετά την καύση .....	44
2.2.1 Απορρόφηση .....	45
2.2.1.1 Φυσική Απορρόφηση .....	45
2.2.1.2 Χημική Απορρόφηση.....	45
2.2.2 Προσρόφηση .....	46
2.2.3 Κρυογενικές τεχνολογίες.....	46
2.2.4 Τεχνολογίες Μεμβρανών .....	47
2.2.5 Συστήματα Αλγών.....	47
2.3 Χημική απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα.....	47
2.3.1 Περιγραφή διάταξης χημικής απορρόφησης CO <sub>2</sub> .....	48
2.3.2 Πύργοι απορρόφησης .....	49
2.3.2.1 Στήλες με πληρωτικό υλικό .....	49
2.3.2.2 Στήλες με δίσκους .....	50
2.3.2.3 Περιστρεφόμενες κλίνες με πληρωτικό υλικό .....	50
2.3.3 Τυπικά διαλύματα .....	51
2.3.3.1 Αμίνες .....	51
2.3.3.2 Άλλα διαλύματα .....	55
2.3.4 Θεωρητική προσέγγιση εφαρμογής συστήματος χημικής απορρόφησης CO <sub>2</sub> σε πλοίο .....	56
2.3.5 Μοντελοποίηση συστημάτων χημικής απορρόφησης CO <sub>2</sub> .....	58
2.3.5.1 Προαπαιτούμενα μοντέλου .....	58

2.3.5.2	Κύριες προσεγγίσεις μοντελοποίησης .....	58
2.3.5.3	Μοντέλα μεταφοράς μάζας .....	59
2.3.5.4	Θερμοδυναμικά μοντέλα .....	60
2.3.5.5	Μοντέλα Κινητικής Αντιδράσεων.....	61
2.3.5.6	Βιβλιογραφική ανασκόπηση ολοκληρωμένων μοντέλων .....	62
2.4	Φυσική προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα .....	66
2.4.1	Τυπικά προσροφητικά υλικά.....	66
2.4.1.1	Ενεργοποιημένος άνθρακας .....	66
2.4.1.2	Ζεόλιθοι.....	66
2.4.1.3	Μεταλλικές οργανικές δομές.....	67
2.4.1.4	Silica Gel.....	67
2.4.1.5	Τροποποιημένα προσροφητικά υλικά- Μέθοδος του εμποτισμού.....	68
2.4.2	Περιγραφή διάταξης φυσικής προσρόφησης CO <sub>2</sub> με εναλλαγή πίεσης .....	68
2.4.3	Διαθέσιμα μοντέλα φυσικής προσρόφησης CO <sub>2</sub> με εναλλαγή πίεσης .....	69
2.4.3.1	Ισόθερμες προσρόφησης .....	69
2.4.3.2	Καμπύλες διάσπασης (breakthrough curves) .....	70
2.4.3.3	Βιβλιογραφική ανασκόπηση μοντέλων προσρόφησης CO <sub>2</sub> .....	71
2.5	Σύγκριση χημικής απορρόφησης και φυσικής προσρόφησης .....	72
2.6	Αποθήκευση CO <sub>2</sub> και περαιτέρω αξιοποίηση .....	73
2.7	Συμπεράσματα Κεφαλαίου 2 .....	75
2.8	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2 .....	76
<b>3</b>	<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....</b>	<b>83</b>
3.1	Εισαγωγή.....	84
3.2	Ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων αμινών .....	84
3.2.1	Πυκνότητα .....	84
3.2.1.1	Διάλυμα MEA .....	84
3.2.1.2	Διάλυμα AMP .....	85
3.2.2	Ιξώδες .....	86
3.2.2.1	Διάλυμα MEA .....	86
3.2.2.2	Διάλυμα AMP .....	86
3.2.3	Σταθερές Henry .....	86
3.2.4	Συντελεστής διάχυσης.....	88
3.2.5	Θερμοχωρητικότητα.....	89
3.2.6	Θερμότητα ατμοποίησης .....	89
3.2.7	Τάση ατμών .....	90
3.2.8	Επιφανειακή τάση .....	90



3.3	Ιδιότητες αέριας φάσης .....	91
3.3.1	Πυκνότητα .....	91
3.3.2	Ιξώδες .....	91
3.3.3	Θερμική αγωγιμότητα.....	92
3.3.4	Συντελεστής διάχυσης.....	93
3.3.5	Θερμοχωρητικότητα.....	93
3.4	Ιδιότητες στερεάς φάσης .....	94
3.5	Συμπεράσματα Κεφαλαίου 3 .....	94
3.6	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3 .....	95
<b>4</b>	<b>ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>97</b>
4.1	Εισαγωγή .....	98
4.2	Ανάπτυξη μοντέλου σταθερής κατάστασης .....	98
4.2.1	Μοντέλο σταθερής κατάστασης απορροφητή .....	98
4.2.2	Μοντέλο σταθερής κατάστασης αναγεννητή .....	104
4.3	Επαλήθευση μοντέλου σταθερής κατάστασης.....	106
4.3.1	Μεθοδολογία επίλυσης .....	106
4.3.2	Επαλήθευση μοντέλου απορροφητή και αναγεννητή για διάταξη με χρήση MEA .....	106
4.3.2.1	Επαλήθευση μοντέλου απορροφητή για διάταξη με χρήση MEA .....	106
4.3.2.2	Επαλήθευση μοντέλου αναγεννητή για διάταξη με χρήση MEA .....	109
4.3.3	Επαλήθευση μοντέλου απορροφητή για διάταξη με χρήση AMP .....	111
4.3.4	Σύγκριση MEA και AMP.....	114
4.4	Παραμετρική μελέτη και ανάλυση ευαισθησίας στον απορροφητή για το διάλυμα AMP .....	117
4.4.1	Επίδραση παροχής εισόδου αερίου .....	118
4.4.2	Επίδραση παροχής εισόδου υγρού.....	119
4.4.3	Επίδραση αρχικού λόγου απορρόφησης.....	120
4.4.4	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης διαλύματος.....	121
4.4.5	Επίδραση τύπου πληρωτικού υλικού .....	122
4.4.6	Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού .....	123
4.4.7	Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου αερίου .....	123
4.4.8	Μελέτη ευαισθησίας.....	124
4.5	Μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος δέσμευσης CO <sub>2</sub> με χρήση του λογισμικού Aspen Plus .....	128
4.5.1	Σχεδιασμός μοντέλου στο λογισμικό Aspen Plus.....	128
4.5.2	Επαλήθευση μοντέλου στο Aspen Plus.....	128

4.5.3	Παραμετρική ανάλυση για τον αναγεννητή .....	135
4.5.3.1	Θερμοκρασία εισόδου υγρού στον απορροφητή.....	135
4.5.3.2	Παροχή εισόδου αερίου στον απορροφητή .....	136
4.5.3.3	Παροχή εισόδου υγρού στον απορροφητή .....	137
4.5.4	Μελέτη αποθήκευσης CO <sub>2</sub> μέσω διάταξης υγροποίησης.....	138
4.5.5	Εφαρμογή μοντέλου για τη σύγκριση απόδοσης απορρόφησης επτά υδατικών διαλυμάτων.....	141
4.5.6	Εξεργειακή ανάλυση συστήματος για διαλύματα MEA και a-MDEA .....	142
4.5.6.1	Εξεργειακή ανάλυση συστήματος MEA .....	145
4.5.6.2	Εξεργειακή ανάλυση συστήματος a-MDEA .....	148
4.5.7	Μοντελοποίηση συστήματος δέσμευσης CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S από φυσικό αέριο-Μελέτη επιλεκτικότητας αμινών .....	153
4.5.7.1	Περιγραφή μοντέλου δέσμευσης CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S με χρήση αμινών από φυσικό αέριο .....	154
4.5.7.2	Επαλήθευση μοντέλου με δεδομένα της βιβλιογραφίας.....	154
4.5.7.3	Παραμετρική ανάλυση και μελέτη επιλεκτικότητας των αμινών MEA και MDEA για το CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S.....	156
4.6	Συμπεράσματα Κεφαλαίου 4 .....	158
4.7	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4 .....	161
<b>5</b>	<b>ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>164</b>
5.1	Εισαγωγή .....	165
5.2	Περιγραφή δυναμικού μοντέλου και επικύρωση.....	165
5.3	Παραμετρική δυναμική ανάλυση για διάταξη που χρησιμοποιεί MEA .....	167
5.3.1	Εκκίνηση δυναμικής λειτουργίας – Διάταξη MEA .....	171
5.3.2	Επίδραση παροχής εισόδου αερίου – Διάταξη MEA .....	172
5.3.3	Επίδραση παροχής εισόδου υγρού – Διάταξη MEA .....	173
5.3.4	Επίδραση λόγου παροχών L/G – Διάταξη MEA .....	174
5.3.5	Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού – Διάταξη MEA.....	176
5.3.6	Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου αερίου – Διάταξη MEA.....	177
5.3.7	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης αμίνης – Διάταξη MEA.....	177
5.3.8	Μελέτη ευαισθησίας δυναμικού μοντέλου – Διάταξη MEA .....	178
5.4	Παραμετρική δυναμική ανάλυση για διάταξη που χρησιμοποιεί AMP .....	180
5.4.1	Εκκίνηση δυναμικής λειτουργίας – Διάταξη AMP .....	182
5.4.2	Επίδραση παροχής εισόδου αερίου – Διάταξη AMP .....	183
5.4.3	Επίδραση παροχής εισόδου υγρού – Διάταξη AMP .....	184
5.4.4	Επίδραση λόγου παροχών L/G – Διάταξη AMP .....	184
5.4.5	Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού – Διάταξη AMP.....	186

5.4.6	Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου αερίου – Διάταξη AMP.....	186
5.4.7	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης αμίνης – Διάταξη AMP .....	187
5.4.8	Μελέτη ευαισθησίας δυναμικού μοντέλου – Διάταξη AMP .....	188
5.5	Συμπεράσματα Κεφαλαίου 5 .....	189
5.6	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5.....	190
<b>6</b>	<b>ΜΟΝΤΕΛΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>191</b>
6.1	Μοντέλο δυναμικής κατάστασης φυσικής προσρόφησης CO <sub>2</sub> .....	192
6.1.1	Μαθηματικό μοντέλο.....	192
6.1.2	Ισορροπία προσρόφησης CO <sub>2</sub> και N <sub>2</sub> σε τέσσερα προσροφητικά υλικά.....	194
6.1.3	Επικύρωση μοντέλου προσομοίωσης φυσικής προσρόφησης .....	194
6.2	Συγκριτική εφαρμογή μοντέλου για τέσσερα είδη προσροφητικού μέσου.....	198
6.3	Συμπεράσματα Κεφαλαίου 6 .....	201
6.4	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6 .....	202
<b>7</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ .....</b>	<b>203</b>
7.1	Εισαγωγή.....	204
7.2	Περιγραφή πειραματικών διατάξεων.....	204
7.2.1	Στήλη διατομής 20 cm.....	205
7.2.1.1	Πληρωτικό υλικό .....	206
7.2.1.2	Σύστημα διαβροχής.....	207
7.2.1.3	Σταγονοσυλλέκτης.....	207
7.2.1.4	Αξονικός Ανεμιστήρας.....	208
7.2.1.5	Κυκλοφορητής.....	208
7.2.1.6	Διάλυμα Μονοαιθανολαμίνης.....	209
7.2.1.7	Δεξαμενές υγρού .....	210
7.2.1.8	Πηγή καυσαερίου.....	210
7.2.2	Στήλη διατομής 10 cm.....	210
7.2.3	Μετρητικές διατάξεις .....	211
7.2.3.1	Θερμοζεύγη .....	211
7.2.3.2	Ροόμετρο πλωτήρα .....	211
7.2.3.3	Καταγραφέας δεδομένων – Data logger.....	212
7.2.3.4	Αναλυτής καυσαερίων .....	213
7.2.3.5	Αγωγιμόμετρο .....	213
7.3	Πειραματική διαδικασία .....	214
7.4	Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας .....	215
7.4.1	Συσχέτιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας και λόγου απορρόφησης .....	215
7.4.2	Πειραματικά αποτελέσματα .....	216

7.4.2.1	Πειραματικά αποτελέσματα για την στήλη διατομής 20 cm .....	216
7.4.2.2	Πειραματικά αποτελέσματα για την στήλη διατομής 10 cm και επικύρωση μοντέλου με χρήση πειραματικών δεδομένων .....	219
7.4.3	Υπολογισμός σφαλμάτων μετρήσεων .....	222
7.4.3.1	Η έννοια του σφάλματος.....	222
7.4.3.2	Υπολογισμός αβεβαιότητας οργάνων μέτρησης .....	224
7.4.3.3	Υπολογισμός σφαλμάτων ανεξάρτητων και εξαρτημένων μεταβλητών..	224
7.5	Συμπεράσματα Κεφαλαίου 7 .....	228
7.6	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7 .....	229
<b>8</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>230</b>
8.1	Επισκόπηση της Διατριβής.....	231
8.1.1	Επισκόπηση της βιβλιογραφίας.....	231
8.1.2	Ανάπτυξη στατικού μοντέλου χημικής απορρόφησης και ανάλυση ευαισθησίας .....	231
8.1.3	Θερμοδυναμική ανάλυση συστήματος χημικής απορρόφησης και σύγκριση δύο διαλυμάτων.....	232
8.1.4	Διερεύνηση επιλεκτικότητας MEA και MDEA κατά την ταυτόχρονη δέσμευση CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S .....	233
8.1.5	Ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου χημικής απορρόφησης και ανάλυση ευαισθησίας στον απορροφητή.....	233
8.1.6	Ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου φυσικής προσρόφησης CO <sub>2</sub> .....	234
8.1.7	Πειραματική διερεύνηση χημικής απορρόφησης CO <sub>2</sub> .....	234
8.2	Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	236
8.2.1	Προσομοίωση διάταξης χημικής απορρόφησης που χρησιμοποιεί τεχνικές ανάκτησης θερμότητας και ΑΠΕ .....	236
8.2.2	Διερεύνηση άλλων μεθόδων δέσμευσης CO <sub>2</sub> και σύγκριση με την παρούσα έρευνα.....	236
8.2.3	Προσομοίωση διάταξης χημικής απορρόφησης που λειτουργεί με καινοτόμα διαλύματα .....	236
8.2.4	Προσομοίωση περιστρεφόμενης κλίνης με πληρωτικό υλικό .....	236
<b>9</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>238</b>
9.1	Δημοσιεύσεις συγγραφέα.....	238
9.2	Αναφορές στις δημοσιεύσεις του συγγραφέα .....	238

## ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1: Ενεργειακό μείγμα για την ακαθάριστη εγχώρια ενεργειακή κατανάλωση.....	34
Σχήμα 2-1: Διαθέσιμες Τεχνολογίες Δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	43
Σχήμα 2-2: Μεγάλης κλίμακας εφαρμογές δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	43
Σχήμα 2-3: Τεχνολογίες δέσμευσης CO <sub>2</sub> που εφαρμόζονται μετά την καύση .....	45
Σχήμα 2-4: Απλοποιημένη τυπική διάταξη χημικής απορρόφησης CO <sub>2</sub> .....	49
Σχήμα 2-5: Διάφοροι τύποι πληρωτικών υλικών .....	50
Σχήμα 2-6: Θαλάσσιες Περιοχές Περιορισμένων Εκπομπών (ECAs) .....	57
Σχήμα 2-7: Μηχανισμός διπολικού ιόντος (zwitterion mechanism) .....	62
Σχήμα 2-8: Επίπεδα πολυπλοκότητας μοντέλων χημικής απορρόφησης .....	63
Σχήμα 2-9: Τυπικά προσροφητικά υλικά. (1) Ενεργοποιημένος Άνθρακας, (2) Ζεόλιθος, (3) Silica gel .....	66
Σχήμα 2-10: Απλοποιημένη αναπαράσταση κυκλικής διεργασίας προσρόφησης με εναλλαγή πίεσης.....	69
Σχήμα 2-11: Ισόθερμες προσρόφησης CO <sub>2</sub> και N <sub>2</sub> από ζεόλιθο τύπου 13X για διάφορες θερμοκρασίες.....	69
Σχήμα 2-12: Παράδειγμα καμπύλης διάσπασης .....	71
Σχήμα 2-13: Εγκατάσταση γεωλογικής αποθήκευσης CO <sub>2</sub> .....	73
Σχήμα 4-1: Αναβραστήρας διάταξης αναγέννησης .....	105
Σχήμα 4-2: Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση-MEA (T13) .....	108
Σχήμα 4-3: Θερμοκρασία υγρής φάσης-MEA (T13).....	108
Σχήμα 4-4: Λόγος απορρόφησης-MEA (T13) .....	109
Σχήμα 4-5: Θερμοκρασία υγρού-Αναγεννητής Άξονας χ.....	111
Σχήμα 4-6: Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> -Αναγεννητής .....	111
Σχήμα 4-7: Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση-AMP (T25) .....	112
Σχήμα 4-8: Θερμοκρασία υγρής φάσης-AMP (T25).....	113
Σχήμα 4-9: Λόγος απορρόφησης-AMP (T25) .....	113
Σχήμα 4-10: Σύγκριση απορροφητικότητας MEA-AMP .....	114
Σχήμα 4-11: Συντελεστής βελτίωσης Εδ κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (MEA) και T25 (AMP).....	115
Σχήμα 4-12: Μοριακή ροή N <sub>CO2</sub> στην διεπιφάνεια επαφής κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (MEA) και T25 (AMP) .....	115
Σχήμα 4-13: Συντελεστής μεταφοράς μάζας k <sub>G,CO2</sub> για το CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (MEA) και T25 (AMP).....	116
Σχήμα 4-14: Συντελεστής μεταφοράς μάζας k <sub>L,CO2</sub> για το CO <sub>2</sub> στην υγρή φάση κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (MEA) και T25 (AMP).....	116
Σχήμα 4-15: Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας h <sub>int</sub> στη διεπιφάνεια κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (MEA) και T25 (AMP) .....	117
Σχήμα 4-16: Επίδραση παροχής εισόδου αερίου στο μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση .....	118
Σχήμα 4-17: Επίδραση παροχής εισόδου αερίου στη θερμοκρασία της υγρής φάσης .....	118
Σχήμα 4-18: Επίδραση παροχής εισόδου υγρού στο μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση .....	119
Σχήμα 4-19: Επίδραση παροχής εισόδου υγρού στη θερμοκρασία της υγρής φάσης .....	119
Σχήμα 4-20: Επίδραση αρχικού λόγου απορρόφησης στο μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση.....	120

Σχήμα 4-21: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης στο μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση .....	121
Σχήμα 4-22: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης στη θερμοκρασία της υγρής φάσης.....	121
Σχήμα 4-23: Επίδραση τύπου πληρωτικού υλικού στο μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση .....	122
Σχήμα 4-24: Επίδραση τύπου πληρωτικού υλικού στη θερμοκρασία της υγρής φάσης .....	122
Σχήμα 4-25: Επίδραση τύπου θερμοκρασίας εισόδου του υγρού στο μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση .....	123
Σχήμα 4-26: Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου αερίου στη θερμοκρασία της υγρής φάσης .....	124
Σχήμα 4-27: Κανονικοποιημένοι Συντελεστές Παλινδρόμησης: επίδραση των ανεξάρτητων μεταβλητών στο ποσοστό δέσμευσης CO <sub>2</sub> και στην τελική θερμοκρασία εξόδου T <sub>L,out</sub> .....	127
Σχήμα 4-28: Επαλήθευση μοντέλου στο Aspen Plus για διάταξη MEA – Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του απορροφητή .....	131
Σχήμα 4-29: Αποτελέσματα μοντέλου στο Aspen Plus για διάταξη MEA– Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> κατά μήκος του απορροφητή.....	131
Σχήμα 4-30: Αποτελέσματα μοντέλου στο Aspen Plus για διάταξη MEA– Λόγος απορρόφησης κατά μήκος του απορροφητή .....	132
Σχήμα 4-31: Θερμοκρασιακά προφίλ των δύο ρευστών κατά μήκος του εναλλάκτη.....	135
Σχήμα 4-32: Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού στον απορροφητή στο προφίλ θερμοκρασίας του υγρού στον αναγεννητή .....	136
Σχήμα 4-33: Επίδραση παροχής εισόδου αερίου στον απορροφητή στο προφίλ θερμοκρασίας του υγρού στον αναγεννητή .....	137
Σχήμα 4-34: Επίδραση παροχής εισόδου υγρού στον απορροφητή στο προφίλ θερμοκρασίας του υγρού στον αναγεννητή .....	138
Σχήμα 4-35: Μέθοδος Linde-Hampson για την υγροποίηση του CO <sub>2</sub> .....	140
Σχήμα 4-36: Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στο αέριο κατά μήκος του απορροφητή για επτά υδατικά διαλύματα .....	142
Σχήμα 4-37: Ροές εξέργειας στην διάταξη δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	145
Σχήμα 4-38: Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση για τις διατάξεις MEA και MDEA/PZ	149
Σχήμα 4-39: Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του απορροφητή για την διάταξη MDEA/PZ .....	150
Σχήμα 4-40: Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του αναγεννητή για την διάταξη MDEA/PZ .....	151
Σχήμα 4-41: Επαλήθευση μοντέλου απορρόφησης CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S – Δέσμευση CO <sub>2</sub> για διάφορους λόγους παροχών L/G .....	155
Σχήμα 4-42: Επαλήθευση μοντέλου απορρόφησης CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S – Δέσμευση H <sub>2</sub> S για διάφορους λόγους παροχών L/G .....	156
Σχήμα 4-42: Επιλεκτικότητα δέσμευσης CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S για διάφορες παροχές καυσαερίου υπό σταθερή παροχή υγρού L=0.15 L/min, για το διάλυμα MEA.....	157
Σχήμα 4-42: Επιλεκτικότητα δέσμευσης CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S για διάφορες παροχές καυσαερίου υπό σταθερή παροχή υγρού L=0.15 L/min, για το διάλυμα MDEA .....	158
Σχήμα 5-1: Επαλήθευση δυναμικού μοντέλου απορρόφησης CO <sub>2</sub> από MEA.....	167
Σχήμα 5-2: Ποσοστό απορρόφησης CO <sub>2</sub> κατά την εκκίνηση της δυναμικής λειτουργίας – MEA .....	171
Σχήμα 5-3: Προφίλ θερμοκρασιών υγρού κατά μήκος της στήλης κατά τη διάρκεια της εκκίνησης – MEA .....	172

Σχήμα 5-4: Λόγος απορρόφησης στην έξοδο του απορροφητή κατά τη διάρκεια της εκκίνησης - ΜΕΑ.....	172
Σχήμα 5-5: Επίδραση της παροχής εισόδου αερίου στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάριο 1.....	173
Σχήμα 5-6: Επίδραση της παροχής εισόδου υγρού στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάριο 2.....	174
Σχήμα 5-7: Επίδραση του λόγου παροχών στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάρια 3 α,β,γ.....	175
Σχήμα 5-8: Επίδραση του λόγου παροχών στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάρια 3δ,ε.....	176
Σχήμα 5-9: Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου υγρού στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάριο 4 ..	177
Σχήμα 5-10: Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου αερίου στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάριο 5	177
Σχήμα 5-11: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της αμίνης στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάριο 6 .....	178
Σχήμα 5-12: Ποσοστό απορρόφησης CO <sub>2</sub> κατά την εκκίνηση της δυναμικής λειτουργίας – AMP .....	182
Σχήμα 5-13: Προφίλ θερμοκρασιών υγρού κατά μήκος της στήλης κατά τη διάρκεια της εκκίνησης – AMP .....	182
Σχήμα 5-14: Λόγος απορρόφησης στην έξοδο του απορροφητή κατά τη διάρκεια της εκκίνησης - AMP.....	183
Σχήμα 5-15: Επίδραση της παροχής εισόδου αερίου στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάριο 1.....	183
Σχήμα 5-16: Επίδραση της παροχής εισόδου υγρού στο σύστημα AMP – Σενάριο 2.....	184
Σχήμα 5-17: Επίδραση του λόγου παροχών στο σύστημα AMP – Σενάρια 3α,β,γ.....	185
Σχήμα 5-18: Επίδραση του λόγου παροχών στο σύστημα AMP – Σενάρια 3 δ,ε.....	185
Σχήμα 5-19: Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου του υγρού στο σύστημα AMP – Σενάριο 4 .....	186
Σχήμα 5-20: Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου αερίου στο σύστημα AMP – Σενάριο 5 .....	187
Σχήμα 5-21: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης αμίνης στο σύστημα AMP – Σενάριο 6.. .....	187
Σχήμα 6-1: Επαλήθευση μοντέλου φυσικής προσρόφησης – Καμπύλες διάσπασης .....	195
Σχήμα 6-2: Μοντέλο φυσικής προσρόφησης – Προφίλ θερμοκρασίας .....	196
Σχήμα 6-3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση .....	197
Σχήμα 6-4: Επίδραση της ταχύτητας στην προσρόφηση .....	198
Σχήμα 6-5: Επίδραση της πίεσης στην προσρόφηση.....	198
Σχήμα 6-6: Σύγκριση απορροφητικότητας τεσσάρων προσροφητικών υλικών – καμπύλες διάσπασης.....	199
Σχήμα 6-7: Σύγκριση απορροφητικότητας τεσσάρων προσροφητικών υλικών – προφίλ θερμοκρασίας .....	200
Σχήμα 7-1: Σκαρίφημα πειραματικής διάταξης.....	204
Σχήμα 7-2: Πειραματικές διατάξεις (αριστερά: στήλη 20 cm, δεξιά: στήλη 10 cm) .....	205
Σχήμα 7-3: Σχάρα συγκράτησης πληρωτικού υλικού .....	206
Σχήμα 7-4: Πληρωτικό υλικό Pall Rings.....	206
Σχήμα 7-5: Σύστημα διαβροχής απορροφητή .....	207
Σχήμα 7-6: Σταγονοσυλλέκτης .....	207
Σχήμα 7-7: Αξονικός Ανεμιστήρας .....	208
Σχήμα 7-8: Κυκλοφορητής .....	209
Σχήμα 7-9: Δοχείο καθαρής Μονοαιθανολαμίνης.....	209
Σχήμα 7-10: Αξονικός ανεμιστήρας διατομής 10 cm.....	211
Σχήμα 7-11: Θερμοζεύγος τύπου K.....	211
Σχήμα 7-12: Ροόμετρο πλωτήρα .....	212
Σχήμα 7-13: Καταγραφέας δεδομένων.....	212

Σχήμα 7-14: Αναλυτής καυσαερίων .....	213
Σχήμα 7-15: Αγωγιμόμετρο .....	213
Σχήμα 7-16: Πειραματική συσχέτιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας και απορροφημένου CO <sub>2</sub>	216
Σχήμα 7-17: Σενάριο 1 & 2 – Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ' ύψος της στήλης – Επίδραση περιεκτικότητας.....	217
Σχήμα 7-18: Σενάρια 1& 3 – Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ' ύψος της στήλης – Επίδραση παροχής αερίου .....	218
Σχήμα 7-19: Σενάριο 1 & 4– Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ' ύψος της στήλης – Επίδραση αρχικής θερμοκρασίας υγρού .....	219
Σχήμα 7-20: Επαλήθευση στατικού μοντέλου με χρήση δεδομένων από την πειραματική διάταξη διατομής 10 cm – Σενάριο 1 – Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ' ύψος της στήλης .....	220
Σχήμα 7-21: Πειραματικά αποτελέσματα από τη διάταξη διατομής 10 cm - Σενάριο 1 - Ποσοστό CO <sub>2</sub> στο εξερχόμενο καυσαέριο .....	220
Σχήμα 7-22: Πειραματικά αποτελέσματα από τη διάταξη διατομής 10 cm – Σενάριο 1 – Ποσοστό CO <sub>2</sub> στο εξερχόμενο καυσαέριο - Αγωγιμότητα πλούσιο διαλύματος .....	221
Σχήμα 7-23: Σενάριο 1 & 2 – Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ' ύψος της στήλης .....	222



## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά μονάδων δέσμευσης CO <sub>2</sub> ανά τον κόσμο .....	44
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά των κυριότερων αμινών.....	54
Πίνακας 2.3: Θερμοκρασίες αναγέννησης χημικών διαλυμάτων .....	55
Πίνακας 2.4: Στατικά μοντέλα χημικής απορρόφησης από τη βιβλιογραφία.....	64
Πίνακας 2.5: Δυναμικά μοντέλα χημικής απορρόφησης από τη βιβλιογραφία .....	65
Πίνακας 2.6: Μοντέλα προσρόφησης CO <sub>2</sub> από τη βιβλιογραφία .....	72
Πίνακας 3.1: Παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας της αμίνης MEA και του νερού .....	85
Πίνακας 3.2: Παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας της αμίνης AMP.....	85
Πίνακας 3.3: Παράμετροι για τον υπολογισμό της θερμότητας ατμοποίησης του νερού ....	90
Πίνακας 3.4: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό της τάσης ατμών του νερού από τη σχέση Antoine .....	90
Πίνακας 3.5: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό του ιξώδους της αέριας φάσης ....	91
Πίνακας 3.6: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας της αέριας φάσης .....	92
Πίνακας 3.7: Όγκοι ατομικής διάχυσης για τα στοιχεία που αποτελούν την αέρια φάση ....	93
Πίνακας 3.8: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας της αέριας φάσης .....	94
Πίνακας 3.9: Φυσικές ιδιότητες προσροφητικών υλικών .....	94
Πίνακας 4.1: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό του συνδυαστικού συντελεστή <i>KCO<sub>2</sub>'</i> .....	101
Πίνακας 4.2: Πειραματικές συνθήκες για την επαλήθευση του μοντέλου με χρήση MEA..	106
Πίνακας 4.3: Αποκλίσεις του στατικού μοντέλου από τις πειραματικές μετρήσεις (MEA) .	109
Πίνακας 4.4: Πειραματικές συνθήκες για την επαλήθευση του μοντέλου αναγεννητή .....	110
Πίνακας 4.5: Πειραματικές συνθήκες για την επαλήθευση του μοντέλου με χρήση AMP .	112
Πίνακας 4.6: Αποκλίσεις του στατικού μοντέλου από τις πειραματικές μετρήσεις (AMP) .	113
Πίνακας 4.7: Συνθήκες αναφοράς για την σύγκριση MEA-AMP .....	114
Πίνακας 4.8: Ανάλυση ευαισθησίας για το ποσοστό απομάκρυνσης CO <sub>2</sub> (%) ως εξαρτημένη μεταβλητή – Στατικό μοντέλο .....	126
Πίνακας 4.9: Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία εξόδου του υγρού ως εξαρτημένη μεταβλητή .....	126
Πίνακας 4.10: Εξισώσεις παλινδρόμησης για τις εξαρτημένες μεταβλητές – Στατικό μοντέλο .....	128
Πίνακας 4.11: Χαρακτηριστικά απορροφητή από την πειραματική διάταξη του Dugas .....	129
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen για την ολοκληρωμένη διάταξη MEA - Απορροφητής.....	130
Πίνακας 4.13: Χαρακτηριστικά αναγεννητή από την πειραματική διάταξη .....	133
Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα προσομοίωσης (λογισμικό Aspen) για την ολοκληρωμένη διάταξη MEA - Αναγεννητής .....	133
Πίνακας 4.15: Χαρακτηριστικά εναλλάκτη για την επαλήθευση του μοντέλου στο Aspen Plus .....	134
Πίνακας 4.16: Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού στον απορροφητή στην θερμότητα αναγέννησης στον αναβραστήρα .....	136
Πίνακας 4.17: Επίδραση παροχής εισόδου αερίου στον απορροφητή στην θερμότητα αναγέννησης στον αναβραστήρα .....	137

Πίνακας 4.18: Επίδραση παροχής εισόδου υγρού στον απορροφητή στην θερμότητα αναγέννησης στον αναβραστήρα .....	138
Πίνακας 4.19: Συνθήκες ρευμάτων CO <sub>2</sub> κατά τη διαδικασία υγροποίησης με τη μέθοδο Linde-Hampson.....	139
Πίνακας 4.20: Απαιτούμενη ισχύς των επιμέρους τμημάτων της διάταξης υγροποίησης ..	140
Πίνακας 4.21: Συνθήκες αναφοράς για τη σύγκριση απορροφητικής ικανότητας επτά διαλυμάτων.....	141
Πίνακας 4.22: Πρότυπη χημική εξέργεια ουσιών .....	144
Πίνακας 4.23: Τιμές εισερχόμενης και εξερχόμενης εξέργειας για το διάταξη MEA.....	145
Πίνακας 4.24: Τιμές εξέργειας υγρών ρευμάτων στη διάταξη MEA .....	147
Πίνακας 4.25: Τιμές εξεργειακής απόδοσης και απωλειών εξέργειας για τις δύο στήλες στη διάταξη MEA .....	147
Πίνακας 4.26: Παραμετρική ανάλυση εξεργειακού βαθμού απόδοσης για τον απορροφητή .....	148
Πίνακας 4.27: Αποτελέσματα προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen για την ολοκληρωμένη διάταξη MDEA/PZ – Απορροφητής.....	149
Πίνακας 4.28: Αποτελέσματα προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen για την ολοκληρωμένη διάταξη MDEA/PZ - Αναγεννητής.....	151
Πίνακας 4.29: Τιμές εισερχόμενης και εξερχόμενης εξέργειας για το διάταξη MDEA/PZ...	152
Πίνακας 4.30: Τιμές εξέργειας υγρών ρευμάτων στη διάταξη MDEA/PZ .....	153
Πίνακας 4.31: Τιμές εξεργειακής απόδοσης και απωλειών εξέργειας για τις δύο στήλες στη διάταξη MDEA/PZ.....	153
Πίνακας 4.32: Αντιδράσεις ισορροπίας στο διάλυμα MDEA-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> S .....	154
Πίνακας 4.33: Πειραματικές συνθήκες δέσμησης H <sub>2</sub> S και CO <sub>2</sub> από βιοαέριο .....	155
Πίνακας 4.34: Επιλεκτικότητα δέσμησης CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S για τους διάφορους λόγους L/G για το διάλυμα MEA .....	156
Πίνακας 4.36: Επιλεκτικότητα δέσμησης CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S για διάφορες συγκεντρώσεις MEA υπό σταθερό λόγο παροχών L/G=50 (ml/L), για το διάλυμα MEA .....	157
Πίνακας 4.38: Επιλεκτικότητα δέσμησης CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S για διάφορες παροχές καυσαερίου υπό σταθερή παροχή υγρού L=0.15 L/min, για το διάλυμα MDEA .....	158
Πίνακας 5.1: Αρχικές και οριακές συνθήκες για την επίλυση των μερικών διαφορικών εξισώσεων .....	166
Πίνακας 5.2: Πειραματικές συνθήκες για την επαλήθευση του δυναμικού μοντέλου.....	166
Πίνακας 5.3: Συνθήκες λειτουργίας διάταξης MEA για την παραμετρική μελέτη σε δυναμική συμπεριφορά. ....	168
Πίνακας 5.4: Παραμετρική μελέτη δυναμικής συμπεριφοράς MEA-Σενάριο εκκίνησης.....	169
Πίνακας 5-5: Παραμετρική μελέτη δυναμικής συμπεριφοράς MEA-Σενάρια διακύμανσης λειτουργίας.....	170
Πίνακας 5.6: Στατιστικά μεγέθη για την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση της δέσμησης CO <sub>2</sub> – Δυναμικό σύστημα MEA .....	179
Πίνακας 5.7: Εξίσωση παλινδρόμησης για την εξαρτημένη μεταβλητή – Δυναμικό σύστημα MEA .....	179
Πίνακας 5.8: Συνθήκες λειτουργίας διάταξης AMP για την παραμετρική μελέτη σε δυναμική συμπεριφορά .....	180
Πίνακας 5.9: Παραμετρική μελέτη δυναμικής συμπεριφοράς AMP-Σενάριο εκκίνησης ....	180
Πίνακας 5.10: Παραμετρική μελέτη δυναμικής συμπεριφοράς MEA-Σενάρια διακύμανσης λειτουργίας.....	181

Πίνακας 5.11: Στατιστικά μεγέθη για την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση της δέσμευσης CO <sub>2</sub> – Δυναμικό σύστημα AMP .....	188
Πίνακας 5.12: Εξίσωση παλινδρόμησης για την εξαρτημένη μεταβλητή – Δυναμικό σύστημα AMP .....	189
Πίνακας 6.1: Παράμετροι ισόθερμων Toth.....	194
Πίνακας 6.2: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir .....	194
Πίνακας 6.3: Χαρακτηριστικά πειραματικής προσροφητικής κλίνης για την επικύρωση του μοντέλου προσρόφησης .....	194
Πίνακας 6.4: Συνθήκες εισόδου αερίου για την επικύρωση του μοντέλου φυσικής προσρόφησης.....	195
Πίνακας 6.5: Συνθήκες εισόδου αερίου για την σύγκριση των υλικών.....	199
Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά αξονικού ανεμιστήρα.....	208
Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά κυκλοφορητή .....	208
Πίνακας 7.3: Χαρακτηριστικά μηχανής Stirling.....	210
Πίνακας 7.4: Συνθήκες πειραματικών δοκιμών – Στήλη διαμέτρου 20 cm.....	214
Πίνακας 7.5: Συνθήκες πειραματικών δοκιμών – Στήλη διαμέτρου 10 cm.....	215
Πίνακας 7.6: Στήλη Διατομής 20 cm - Πειραματικές μετρήσεις για τα Σενάρια 1 & 2.....	217
Πίνακας 7.7: Στήλη Διατομής 20 cm - Πειραματικές μετρήσεις για τα Σενάρια 1 & 3.....	218
Πίνακας 7.8: Στήλη Διατομής 20 cm - Πειραματικές μετρήσεις για τα Σενάρια 1 & 4.....	219
Πίνακας 7.9: Σύγκριση πειραματικών τιμών απορροφημένης ποσότητας CO <sub>2</sub> με αποτελέσματα προσομοίωσης - Πειραματικά αποτελέσματα από τη διάταξη διατομής 10 cm – Σενάριο 1 .....	221
Πίνακας 7.10: Πειραματικές μετρήσεις για τα Σενάρια 1 & 2 .....	222
Πίνακας 7.11: Τυπικές αποκλίσεις θερμοκρασιών .....	226
Πίνακας 7.12: Ολικά σφάλματα θερμοκρασιών .....	226
Πίνακας 7.13: Αβεβαιότητα μέτρησης ανεξάρτητων και εξαρτημένων μεταβλητών .....	227



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής, του Τομέα Θερμότητας, της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά την χρονική περίοδο 2014-2019.

Η διεξαγωγή της παρούσας έρευνας υπήρξε ένας δύσκολος δρόμος προκλήσεων, απογοητεύσεων αλλά και σημαντικών επιτευγμάτων και για την ολοκλήρωσή της συνέβαλλαν συνάδελφοι και μη, στους οποίους οφείλω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια Ειρήνη Κορωνάκη για την επιλογή του θέματος, την καθοδήγησή της σε κρίσιμα σταυροδρόμια της έρευνας αλλά και την αμέριστη ενθάρρυνση που μου παρείχε καθ'όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον Καθηγητή Ε. Ρογδάκη και τον Καθηγητή Κ. Αντωνόπουλο για τη στήριξη τους.

Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Βασίλη Παπαευθυμίου για την υποστήριξή του σε υπολογιστικά θέματα και για την ευχάριστη συνύπαρξή μας στο ίδιο γραφείο.

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της Διατριβής είχα την τύχη να αποκτήσω νέους φίλους με τους οποίους μοιραστήκαμε τους προβληματισμούς και τις ανησυχίες μας στηρίζοντας ο ένας τον άλλον. Ανάμεσα σε αυτούς, οι Διδάκτορες Ευστράτιος Παπουτσής και Μιχάλης Νίτσας με τους οποίους περάσαμε πολλές ευχάριστες ώρες στο κτίριο Ν.

Τέλος, ευχαριστώ τον σύζυγό μου, τους γονείς μου και την κόρη μου, για την αγάπη τους, την υπομονή που επέδειξαν και την πίστη τους σε μένα.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πεδίο έρευνας της Διδακτορικής Διατριβής είναι τα Συστήματα Δέσμευσης Διοξειδίου του Άνθρακα ή Carbon Capture and Storage (CCS) systems, με έμφαση στις εφαρμογές χημικής απορρόφησης και φυσικής προσρόφησης. Κύριος στόχος της έρευνας είναι η διερεύνηση των διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας που επιδρούν στην απόδοση αυτών των διεργασιών με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Η προσέγγιση των συστημάτων πραγματοποιείται τόσο μέσα από προσομοιώσεις και για τις δύο τεχνολογίες όσο και μέσω πειραματικής διερεύνησης για τη χημική απορρόφηση.

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση περιγράφει τις διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα αλλά επικεντρώνεται κυρίως στη χημική απορρόφηση και τη φυσική προσρόφηση. Για τις δύο αυτές μεθόδους διερευνώνται οι σύγχρονες τεχνικές, οι κύριες προσεγγίσεις προσομοίωσης τους καθώς και αντιπροσωπευτικά στατικά και δυναμικά μοντέλα.

Στη συνέχεια, αναπτύσσεται στο λογισμικό Matlab® ένα στατικό μοντέλο ρυθμού αντίδρασης το οποίο προσομοιώνει τη χημική απορρόφηση και πραγματοποιείται επικύρωσή του για δύο υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών, της Μονοαιθανολαμίνης (MEA) και της 2-Άμινο-2-μέθυλο-1-προπανόλης (AMP). Το μοντέλο προσομοιώνει τα δύο κύρια τμήματα της διάταξης, δηλαδή τον απορροφητή και τον αναγεννητή όπου πραγματοποιείται ανάκτηση του διαλύματος. Οι προβλέψεις του μοντέλου τόσο για τον απορροφητή όσο και για τον αναγεννητή επικυρώνονται μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία παρουσιάζοντας ικανοποιητικές προβλέψεις των διαφόρων παραμέτρων. Η επικύρωση του μοντέλου ακολουθείται από παραμετρική ανάλυση η οποία ποσοτικοποιεί την επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στην διαδικασία. Η μελέτη ευαισθησίας που διενεργείται δείχνει ότι η παροχή εισόδου του αερίου καθώς και η θερμοκρασία εισόδου του υγρού είναι οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της δέσμευσης CO<sub>2</sub> και την απαιτούμενη ενέργεια αναγέννησης στον εκροφητή. Η σύγκριση μεταξύ των δύο διαλυμάτων που μελετήθηκαν επιβεβαιώνει την υπεροχή της MEA ως απορροφητικό μέσο έναντι της AMP.

Το ολοκληρωμένο σύστημα δέσμευσης με χημική απορρόφηση προσομοιώθηκε και στο εμπορικό λογισμικό Aspen Plus. Η διάταξη αποτελείται από δύο στήλες με πληρωτικό υλικό, τον απορροφητή και τον αναγεννητή, τον αναβραστήρα και τον εναλλάκτη θερμότητας. Το σύστημα μοντελοποιήθηκε για δύο περιπτώσεις διαλυμάτων αμινών, ένα υδατικό διάλυμα MEA και ένα διάλυμα του μείγματος MDEA/PZ. Το διάλυμα MDEA/PZ δεσμεύει το 99% του ρύπου από το καυσαέριο ενώ το διάλυμα MEA το 80%, για τις συγκεκριμένες συνθήκες. Για τα δύο συστήματα υπολογίστηκε ο ολικός εξεργειακός βαθμός απόδοσης θεωρώντας τη διάταξη ως ένα ολοκληρωμένο θερμοδυναμικό σύστημα. Η ολική εξεργειακή απόδοση βρέθηκε υψηλότερη για την περίπτωση του μείγματος MDEA/PZ. Υπολογίζοντας επιμέρους βαθμούς απόδοσης για τις στήλες της διάταξης, ο απορροφητής παρουσίασε χαμηλότερους βαθμούς απόδοσης και για τα δύο διαλύματα, σε σχέση με τον αναγεννητή ο οποίος παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερες τιμές. Συνολικά, το σύστημα παρουσιάζει υψηλότερους βαθμούς απόδοσης τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο όσο και σε

επίπεδο επιμέρους τμημάτων. Επιπλέον, η ανάλυση έδειξε ότι η διάταξη MDEA/PZ απαιτεί 5% χαμηλότερη ενέργεια στον αναγεννητή σε σχέση με την περίπτωση της MEA. Τέλος, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση διάταξης υγροποίησης CO<sub>2</sub> με τη μέθοδο Linde-Hampson.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η περίπτωση ταυτόχρονης δέσμευσης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S από ρεύματα φυσικού αερίου με χρήση δύο τύπων διαλύματος, MEA και MDEA. Διενεργήθηκαν παραμετρικές προσομοιώσεις με σκοπό τη ανάλυση της επιλεκτικότητας των δύο αμινών στον ένα ρύπο έναντι του άλλου.

Επιπρόσθετα, προσομοιώθηκε η δυναμική συμπεριφορά του απορροφητή στις διατάξεις χημικής απορρόφησης. Η μαθηματική λύση του προβλήματος επιτεύχθηκε με την ανάπτυξη ενός κώδικα σε Matlab® με εφαρμογή της μεθόδου των πεπερασμένων διαφορών. Μελετήθηκαν διάφορα σενάρια διακύμανσης λειτουργίας με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Οι επιμέρους παράμετροι που μελετήθηκαν είναι οι παροχές εισόδου των δύο ρευστών, οι θερμοκρασίες τους, οι λόγοι παροχών και η συγκέντρωση του διαλύματος. Εξετάζοντας το μεταβατικό φαινόμενο, η απόκριση του συστήματος σε μεταβολές της παροχής αερίου είναι άμεση ενώ στην περίπτωση μεταβολών της υγρής παροχής το σύστημα χρειάζεται χρόνο περίπου δύο λεπτών μέχρι να σταθεροποιηθεί σε νέα σταθερή λειτουργία για την εξεταζόμενη περίπτωση.

Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε υπολογιστικός κώδικας σε Matlab® που προσομοιώνει το στάδιο προσρόφησης της διαδικασίας δέσμευσης με εναλλαγή πίεσης. Το μοντέλο βασίζεται στα μοντέλα ισόθερμων των Toth και Langmuir και στην Linear Driving Force (LDF) προσέγγιση. Από τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας προέκυψε σεντ διαφορικών εξισώσεων το οποίο επιλύθηκε με τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών. Το δυναμικό μοντέλο επικυρώθηκε μέσω σύγκρισης με πειραματικές καμπύλες διάσπασης από τη βιβλιογραφία για τον ζεόλιθο 13X. Πραγματοποιήθηκαν παραμετρικές προσομοιώσεις με σκοπό τον προσδιορισμό της επίδρασης της παροχής και της θερμοκρασίας του αερίου στη διαδικασία της προσρόφησης και στις καμπύλες διάσπασης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης οδηγεί σε σημαντική μείωση του χρόνου διάσπασης λόγω της επιδείνωσης της προσροφητικής ικανότητας του υλικού. Το μοντέλο εφαρμόστηκε και για άλλα 3 υλικά: τον ζεόλιθο EMC1, τον ενεργοποιημένο άνθρακα και τη μεταλλική οργανική δομή Mg-MOF-74. Από την σύγκριση των υλικών προέκυψε ότι το Mg-MOF-74 επέδειξε σημαντικά μεγαλύτερους χρόνους διάσπασης σε σχέση με τα άλλα υλικά επιτυγχάνοντας πιο αποδοτική διεργασία.

Τέλος, η διαδικασία της χημικής απορρόφησης διερευνήθηκε και πειραματικά μέσω του σχεδιασμού και της κατασκευής δύο πειραματικών διατάξεων οι οποίες κατασκευάστηκαν στο Εργαστήριο με υλικά χαμηλού κόστους. Στόχος της πειραματικής διερεύνησης είναι η επιβεβαίωση των θεωρητικών παρατηρήσεων και η συλλογή πειραματικών δεδομένων που επικυρώνουν τα αναπτυχθέντα μοντέλα. Το μοντέλο επικυρώθηκε και με χρήση ίδιων πειραματικών δεδομένων και επιβεβαιώθηκαν πειραματικά παρατηρήσεις που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις.



## ABSTRACT

The Dissertation deals with Carbon Capture and Storage (CCS) systems focusing on chemical absorption and physical adsorption applications. Utmost objective of this work is a thorough investigation of different parameters influencing the efficiency of these processes in order to optimize the process. The tackling of these technologies is performed through simulations for both systems and experimental investigation for chemical absorption systems.

The literature review studies different capture technologies with focus on chemical absorption and physical adsorption. It investigates the current state-of-the-art in CCS field, the main modeling approaches followed by researchers and representative steady state and dynamic models.

In following, a rate-based, chemical absorption steady state model, is developed in Matlab® and validated for two alkanolamine based aqueous solvents, Mono-ethanolamine (MEA) and 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP). The model predictions both for the absorber and the desorber columns are validated against experimental data extracted by literature revealing satisfactory predictions of the various parameters' profiles. The model validation is followed by a parametric analysis, quantifying the effect of various parameters on the process. The sensitivity analysis conducted shows that the gas flow rate entering the column along with the liquid temperature are the most important factors influencing the CO<sub>2</sub> removal efficiency as well as the regeneration energy in the desorber. The comparison between the two solvents under a common reference case validates MEA's predominance as an absorbent when compared to AMP.

An integrated chemical absorption unit was also simulated in Aspen Plus software. The system was simulated considering the two amine solvents, a MEA solvent and a MDEA/PZ mixture. MDEA/PZ mixture captured 99% of the CO<sub>2</sub> of the flue gas while MEA only 80% for the conditions of the simulation. For the two systems, overall exergy efficiency was calculated considering the carbon capture unit as an integrated thermodynamic system. The overall exergy efficiency of MEA system was higher when compared with MDEA/PZ case. Evaluating the two main columns of these systems in terms of exergy efficiency, the absorber showed low values of efficiency for both solvents, while the desorber had slightly higher efficiencies. In general, MDEA/PZ system was characterized by higher thermodynamic efficiencies both in macroscopic and individual column level. Furthermore, the analysis for the MDEA/PZ system resulted to a 5% lower reboiler heat duty than in the MEA case. Finally for MEA case, a CO<sub>2</sub> liquefaction system was simulated, based on Linde-Hampson method.

Another case studied is the simultaneous capture of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S by natural gas streams by MEA and MDEA amine solvents. Parametric simulations were conducted in order to investigate the selectivity of these solvents over these pollutants.

Moreover, the dynamic behavior of the absorber of a chemical absorption unit was studied. Mathematical solution in the problem was reached through a built-in code in Matlab®, applying the finite differences method. Various disturbances scenarios as well as the start-up process were simulated in order to draw conclusions on the transient behavior of the system. The independent parameters tested were namely the inlet gas and liquid flow rates, the inlet gas and liquid temperatures, the L/G ratio and the initial amine molarity in the

solution. The effect of these factors on the CO<sub>2</sub> final capture level was observed and quantified through a sensitivity analysis. The transient behavior of the system showed that changes in gas flow are reflected immediately while changes when liquid flow is varied, the system needs a stabilization time of two minutes.

In following, a model for the adsorption stage of the Pressure Swing Adsorption (PSA) process was developed based on Toth and Langmuir models' isotherms and a Linear Driving Force (LDF) approximation. The mass and energy balances resulted to partial differential equations solved using the Finite Differences Method (FDM). The developed dynamic model was successfully validated against experimental breakthrough curves from literature for zeolite 13X. In following, parametric tests were conducted determining the effect of inlet gas flow rate and gas temperature on the adsorption process and breakthrough curves. The results showed that the adsorption temperature increase leads to a notable decrease of the breakthrough time due to the deterioration of the adsorption efficiency. Finally, the developed model was tested for four different adsorbents, two Faujasite (FAU) type zeolites, 13X and EMC1, activated carbon and Mg-MOF-74 metal organic framework. The simulation results showed that zeolite 13X has significantly longer breakthrough time than the other adsorbents thus leading to more efficient process.

Finally, in order to investigate the chemical absorption phenomenon in real conditions, two low cost prototype absorbers were designed and fabricated. Different experiments were conducted varying the initial solvent (MEA) concentration, the solvent temperature and the gas flow rate and pilot results were compared with simulation data. The model was validated against pilot data and theoretical observations deriving from the simulations were confirmed also experimentally.

# ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

## ΛΑΤΙΝΙΚΑ ΣΥΜΒΟΛΑ

$A_c$	Διατομή στήλης	$m^2$
$a_w$	Ειδική βρεχόμενη επιφάνεια	$m^2/m^3$
$C$	Μοριακή συγκέντρωση συστατικού	$mol/m^3$
$C_L$	Σταθερά για τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας	-
$C_p$	Ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση	$J/(kg\ K)$
$C_V$	Σταθερά για τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας	-
$D$	Συντελεστής διάχυσης	$m^2/s$
$\delta$	Διάμετρος	$m$
$E$	Εξέργεια	$J$
$E_\delta$	Συντελεστής διόρθωσης	-
$E_\infty$	Συντελεστής διόρθωσης για στιγμιαία αντίδραση	-
$EC$	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	$mS/cm$
$G$	Ογκομετρική παροχή αερίου	$m^3/s$
$H$	Σταθερά Henry $H$	$Pa\ m^3\ mol^{-1}$
$H^E$	Παράμετρος για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry	-
$h_L$	Υγρό παρακράτημα	-
$K'_{CO_2}$	Συνδυαστική σταθερά χημικής ισορροπίας αντίδρασης $CO_2$ -αμίνης	$Pa$
$K_{eq}$	Σταθερά ισορροπίας ισόθερμης	$bar^{-1}$
$K_S$	Σταθερά της γραμμικής κινητήρια δύναμης	$s^{-1}$
$k_f$	Συντελεστής μεταφοράς μάζας στο φιλμ	$m\ s^{-1}$
$K_{Gi}$	Ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας για το συστατικό $i$	$mol/(m^2\ s\ Pa)$
$k_{Gi}$	Συντελεστής μεταφοράς μάζας στο αέριο για το συστατικό $i$	$mol/(m^2\ s\ Pa)$
$k_{Li}$	Συντελεστής μεταφοράς μάζας στο υγρό για το συστατικό $i$	$m/s$
$k_2$	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης δεύτερης τάξης	$m^3/(mol\ s)$
$L$	Ογκομετρική παροχή υγρού	$m^3/s$
$M$	Αδιάστατος αριθμός Hatta	-
$MB$	Μοριακό βάρος	$Kg/mol$
$N$	Μοριακή ροή στη διεπιφάνεια	$mol/(m^2\ s)$
$n$	Παράμετρος μοντέλου Toth	-
$p_i$	Μερική πίεση	$Pa$
$p^*$	Μερική πίεση ισορροπίας	$Pa$
$q$	Ποσότητα προσροφημένης ουσίας	$mol/kg$
$q^*$	Ποσότητα προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία	$mol/kg$
$q_h$	Ροή θερμότητας στη διεπιφάνεια	$J/(m^2\ s)$
$R$	Σταθερά αερίων	$m^3\cdot Pa/mol\cdot K$
$r$	Ακτίνα	$m$
$t$	Χρόνος	$sec$
$v$	Μοριακός όγκος	$m^3/mol$
$T$	Θερμοκρασία	$K$
$u$	Ταχύτητα	$m/s$

$\bar{u}_L$	Μέση ενεργή ταχύτητα	m/s
$z$	Χωρική διάσταση στήλης	m

### ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΣΥΜΒΟΛΑ

$\Delta H_{CO_2}$	Θερμότητα της αντίδρασης $CO_2$ -amine	J/mol
$\Delta H_{H_2O}$	Θερμότητα συμπύκνωσης	J/mol
$\delta$	Πάχος φιλμ	m
$\epsilon$	Πορώδες ή σταθερός συντελεστής	-
$\eta$	Ιξώδες αέριας φάσης	Pa·s
$\vartheta$	Λόγος απορρόφησης	-
$\lambda$	Θερμική αγωγιμότητα αερίου	W/mK
$\mu$	Ιξώδες υγρής φάσης	Pa·s
$\rho$	Πυκνότητα	kg/m <sup>3</sup>
$\Sigma_v$	Ολικός όγκος μοριακής διάχυσης	
$\sigma$	Επιφανειακή τάση	mN/m
$\tau$	Συντελεστής στρεβλότητας	-

### ΔΕΙΚΤΕΣ ΚΑΙ ΕΚΘΕΤΕΣ

c	Κρίσιμος-η
e	Ενεργός-ή
f	Ελεύθερη
G	Αέριο
i	Επιμέρους συστατικό
int	Αλληλεπίδραση
k	Knudsen
p	Σωματίδιο
ph	Φυσική
por	Πόρος
s	Στερεό
m	Μέση ή μοριακή
max	Μέγιστη
mix	Μείγμα
sat	Κορεσμού
sol	Διάλυμα
w	Νερό ή βρεχόμενη
vol	Όγκος

### ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΑΠΕ	Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
AMP	2-Άμινο-2-μέθυλο-1-προπανόλη
CCS	Carbon Capture and Storage
ECA	Emission Control Areas
EOR	Enhanced oil recovery
EoS	Equation of State

---

e-NTRL	<i>electrolyte Non-Random Two-Liquid</i>
MEA	<i>Μονοαιθανολαμίνη</i>
MESH	<i>Material balance, Equilibrium equations, Sum conditions, Heat balance</i>
MOF	<i>Metallic Organic Framework</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
WHR	<i>Waste Heat Recovery</i>

---

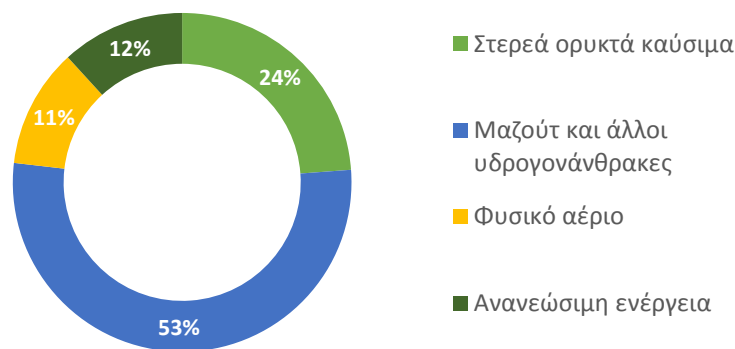


# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Το πρόβλημα του CO<sub>2</sub>: Νομικό και περιβαλλοντικό πλαίσιο

Παρά την εκτεταμένη διείσδυση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) στην παγκόσμια ενεργειακή αγορά, τα ορυκτά καύσιμα παραμένουν κυρίαρχα στο ενεργειακό μείγμα. Συγκεκριμένα, η ενεργειακή κατανάλωση για το σύνολο των μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU-28) εκτιμήθηκε για το 2015 ίση με 1.084 Μtoe, με το 65% αυτής να καλύπτεται από στερεά ορυκτά καύσιμα, πετρέλαιο και παράγωγά του ή αέριο [1.1]. Το ενεργειακό μείγμα για την Ελλάδα κατά το 2015 φαίνεται στο Σχήμα 1-1.

#### Ακαθάριστη εγχώρια ενεργειακή κατανάλωση [Ελλάδα, 2015]



Σχήμα 1-1: Ενεργειακό μείγμα για την ακαθάριστη εγχώρια ενεργειακή κατανάλωση

\*Πηγή: Eurostat [1.1]

Εκτός από τις ευρέως γνωστές περιβαλλοντικές συνέπειες από τη χρήση συμβατικών καυσίμων, τα τελευταία χρόνια συνυπάρχουν και άλλα κίνητρα νομικής και οικονομικής φύσης που υποστηρίζουν τον στόχο της μείωσης των εκπομπών CO<sub>2</sub> αλλά και των υπόλοιπων βλαβερών ρύπων. Στα πλαίσια του πρόσφατου συνεδρίου στο Παρίσι το 2015, 195 χώρες συμφώνησαν για την ανάπτυξη της πρώτης παγκόσμιας δράσης για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και συγκεκριμένα έθεσαν ως στόχο να περιορίσουν την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας κάτω από τους 2°C για τις επόμενες δεκαετίες [1.2]. Επιπλέον, έχει αναπτυχθεί μία τάση για τον σχεδιασμό και την εφαρμογή φορολόγησης στις εκπομπές άνθρακα. Ήδη 40 εθνικοί φορείς και πάνω από 20 πόλεις και περιοχές σε όλο τον κόσμο έχουν ήδη εφαρμόσει τέτοιες πολιτικές [1.3].

Σε πιο εξειδικευμένο πλαίσιο, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει δημοσιεύσει τον Απρίλιο του 2009 την κοινοτική οδηγία Directive 2009/31/EC η οποία τέθηκε σε ισχύ τον Ιούνιο του ίδιου έτους [1.4]. Η Οδηγία αφορά στην αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα σε γεωλογικούς σχηματισμούς και έχει σκοπό να δώσει κατευθύνσεις για ενιαία νομοθεσία στις χώρες της ΕΕ, θεσπίζοντας το νομικό πλαίσιο για την ασφαλή αποθήκευση του CO<sub>2</sub> στο υπέδαφος. Η συγκεκριμένη Οδηγία εμπεριέχει επίσης κατευθύνσεις σχετικά με τη δέσμευση και τη μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα αν και οι συγκεκριμένες διαδικασίες καλύπτονται από υπάρχουσα πιο ευρεία νομοθεσία όπως για παράδειγμα η οδηγία 2011/92/ΕΕ που



αφορά στην εκτίμηση των επιπτώσεων ορισμένων σχεδίων δημοσίων και ιδιωτικών έργων στο περιβάλλον [1.5]. Το Μάρτιο του 2013 εκδόθηκε επίσης ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής προς το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο σχετικά με το μέλλον της δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα στην Ευρώπη [1.6]. Μεταξύ άλλων αναφέρεται ότι αν μελλοντικά δεν εφαρμοστούν τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub> ενδέχεται να αυξηθούν οι κεφαλαιουχικές δαπάνες στον ενεργειακό τομέα έως και 40% για να επιτευχθούν οι καθορισμένοι στόχοι της ΕΕ σχετικά με την μείωση των εκπομπών. Στην ανακοίνωση αναφέρεται επίσης ότι ο ρόλος των τεχνολογιών δέσμευσης ως οικονομικά αποδοτικής τεχνολογίας μετριασμού των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής έχει καταδειχθεί στον ενεργειακό χάρτη πορείας για το 2050. Επιπλέον, στα πλαίσια του επιδεικτικού προγράμματος NER 300, το οποίο αφορά πιλοτικά καινοτόμα προγράμματα για την μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>, έχουν προγραμματιστεί και χρηματοδοτηθεί βιομηχανικές μονάδες δέσμευσης CO<sub>2</sub> οι οποίες προβλέπεται να ολοκληρωθούν και να τεθούν σε πλήρη λειτουργία έως το 2020.

Το νομικό πλαίσιο είναι πλέον πολύ αυστηρό και για την περίπτωση της ναυσιπλοΐας καθώς τα πλοία συνεισφέρουν περίπου στο 7% των συνολικών εκπομπών CO<sub>2</sub> που προέρχονται από τον τομέα των μεταφορών [1.7]. Η σύμβαση MARPOL εγκρίθηκε το 1973 και έχει αναθεωρηθεί πρόσφατα το 2010 από την Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος με την προσθήκη παραρτημάτων [1.8]. Η αναθεώρηση καθιστά αυστηρότερα τα όρια NOx και θείου και επιτρέπει την τοποθέτηση εναλλακτικών διατάξεων σε πλοία με σκοπό τη συμμόρφωση στα όρια των συγκεκριμένων ρύπων. Από τη συνθήκη έχουν καθοριστεί επίσης οι ζώνες περιορισμένων εκπομπών ή αλλιώς Emission Control Areas (ECA) από τις οποίες η διέλευση των πλοίων διέπεται από συγκεκριμένους νομικούς περιορισμούς ως προς ρυπογόνες εκπομπές. Πέρα από το περιβαλλοντικό όφελος, υπάρχει μία αναπτυσσόμενη αγορά όπου το CO<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες όπως για παράδειγμα σε εφαρμογές βελτιωμένης ανάκτησης πετρελαίου (EOR). Σε αυτήν την περίπτωση, η συνδυασμένη λειτουργία μονάδων δέσμευσης CO<sub>2</sub> και μονάδων EOR αποτελεί μία επωφελή και για τις δύο εφαρμογές λύση [1.9] μειώνοντας το σημαντικό κόστος της δέσμευσης CO<sub>2</sub>.

## 1.2 Αντικείμενο και στόχοι της Διατριβής

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή έχει ως κύριο στόχο να διερευνήσει δύο μεθόδους που εφαρμόζονται μετά την καύση συμβατικών καυσίμων για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> από το παραγόμενο καυσαέριο. Συγκεκριμένα, μελετάται σε βάθος η χημική απορρόφηση του CO<sub>2</sub> από υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών καθώς και σε μικρότερο βαθμό η φυσική προσρόφηση CO<sub>2</sub> από στέρεα προσροφητικά υλικά. Μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στη μέθοδο της χημικής απορρόφησης. Η διαδικασία αυτή είναι μία πολλά υποσχόμενη διεργασία που μπορεί να συμβάλλει στην επίτευξη των στόχων της παγκόσμιας κοινότητας για τον περιορισμό των εκπομπών CO<sub>2</sub>.

Αρχικός στόχος της έρευνας είναι να μελετηθούν οι δύο τεχνολογίες σε θεωρητικό επίπεδο μέσα από τη συγκέντρωση σχετικών βιβλιογραφικών πηγών. Εκτός από τη θεωρητική προσέγγιση των φαινομένων μελετώνται μοντέλα προσομοίωσης διαθέσιμων στη βιβλιογραφία.

Στη συνέχεια, αντικείμενο της Διατριβής είναι η ανάπτυξη, η επίλυση και η επικύρωση στατικών και δυναμικών υπολογιστικών μοντέλων τα οποία προσομοιώνουν τη διαδικασία της χημικής απορρόφησης τόσο με κώδικες ανεπτυγμένους στα πλαίσια της έρευνας όσο και με τη χρήση εμπορικών λογισμικών προσομοίωσης. Σε δεύτερο χρόνο, με τη χρήση αυτών των μοντέλων η έρευνα προσανατολίζεται σε παραμετρικές προσομοιώσεις με σκοπό τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στη διαδικασία.

Επιπλέον, η έρευνα έχει ως στόχο τη θερμοδυναμική αξιολόγηση των διατάξεων χημικής απορρόφησης χρησιμοποιώντας το εργαλείο της εξεργειακής ανάλυσης. Αντικείμενο της ανάλυσης είναι ο υπολογισμός των βαθμών απόδοσης του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου για τα επιμέρους στοιχεία της διάταξης με τελικό σκοπό τον προσδιορισμό μη αποδοτικών τμημάτων στα οποία εντοπίζεται αυξημένη απώλεια εξέργειας. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε για δύο τύπους διαλυμάτων, τα οποία συγκρίθηκαν για μία κοινή περίπτωση αναφοράς.

Μία άλλη εφαρμογή της χημικής απορρόφησης είναι η δέσμευση  $H_2S$  από ρεύματα φυσικού αερίου, μεμονωμένα ή συνδυαστικά με το  $CO_2$ . Η παρούσα έρευνα στοχεύει στη διερεύνηση της επιλεκτικότητας ορισμένων αμινών υπέρ του  $H_2S$  έναντι του  $CO_2$ . Συγκεκριμένα, αναπτύσσεται και επικυρώνεται μοντέλο στο λογισμικό Aspen Plus και πραγματοποιούνται παραμετρικές δοκιμές.

Στη συνέχεια, ένα ακόμα αντικείμενο της Διατριβής είναι η μελέτη του φαινομένου της φυσικής προσρόφησης  $CO_2$  και η ανάπτυξη κατάλληλου κώδικα που να προσομοιώνει με ακρίβεια το φαινόμενο. Ο κώδικας που αναπτύχθηκε επικυρώθηκε και χρησιμοποιήθηκε για παραμετρικές προσομοιώσεις με σκοπό την εκτίμηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση της προσρόφησης. Τέλος, συγκρίθηκαν 4 διαφορετικά υλικά με σκοπό την ταξινόμησή τους ανάλογα με την προσροφητική τους ικανότητα.

Ένας ακόμα στόχος της Διατριβής είναι η πειραματική διερεύνηση της χημικής απορρόφησης με σκοπό την επιβεβαίωση των συμπερασμάτων που προέκυψαν σε θεωρητικό επίπεδο μέσα από πραγματικές συνθήκες. Αντικείμενο της πειραματικής διερεύνησης είναι ο σχεδιασμός και η κατασκευή απορροφητή, η συλλογή πειραματικών δεδομένων και η περαιτέρω επεξεργασία τους.

### 1.3 Πρωτότυπα στοιχεία Διατριβής

Η πρωτοτυπία της έρευνας έγκειται στα εξής:

- Αναπτύσσεται και επικυρώνεται υπολογιστικός κώδικας στο λογισμικό Matlab για τη στατική θερμοδυναμική ανάλυση των δύο στηλών της διάταξης χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα. Πραγματοποιείται εκτενής παραμετρική ανάλυση λαμβάνοντας υπόψη όλες τις εμπλεκόμενες παραμέτρους και ποσοτικοποιείται η επίδρασή τους με τη διενέργεια μελέτης ευαισθησίας.
- Αναπτύσσεται και επικυρώνεται υπολογιστικός κώδικας στο λογισμικό Matlab που προσομοιώνει τη δυναμική λειτουργία του απορροφητή. Διερευνάται η επίδραση μεταβολής διαφόρων παραμέτρων στη μεταβατική λειτουργία του συστήματος για

δύο διαλύματα αμινών, τη MEA και την AMP. Για διάφορα σενάρια, υπολογίζεται το ποσοστό δέσμευσης και η μεταβολή του κατά τη διάρκεια διαφόρων διακυμάνσεων λειτουργίας.

- Πραγματοποιείται σύγκριση δύο διαλυμάτων, υπολογίζοντας τους ολικούς και επιμέρους εξεργειακούς βαθμούς απόδοσης των δύο διατάξεων.
- Πραγματοποιείται συγκριτική και παραμετρική μελέτη της ταυτόχρονης δέσμευσης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S από ρεύματα φυσικού αερίου με χρήση δύο διαφορετικών διαλυμάτων αλκανολαμινών. Συγκεκριμένα, διερευνάται η επιλεκτικότητα δύο αμινών ως προς τους δύο ρύπους για διάφορες συνθήκες λειτουργίας.
- Αναπτύσσεται υπολογιστικός κώδικας στο Matlab για τη μοντελοποίηση κλίνης προσρόφησης και πραγματοποιείται παραμετρική μελέτη για τέσσερα προσροφητικά μέσα. Η ισχύς του μοντέλου επικυρώνεται μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία.
- Κατασκευάζονται δύο εύκολες στη συναρμολόγηση, χαμηλού κόστους διατάξεις απορροφητή με σκοπό την πειραματική διερεύνηση του φαινομένου της χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub>, τη λήψη μετρήσεων και την επικύρωση του μοντέλου συγκρίνοντας με ίδια δεδομένα. Οι απορροφητές λειτουργούν με Μονοαιθανολαμίνη (MEA) και πραγματοποιούν δέσμευση του ρύπου από ρεύματα καυσαερίου.

#### 1.4 Δομή της Διδακτορικής Διατριβής

Η Διατριβή αποτελείται συνολικά από 8 Κεφάλαια.

Το πρώτο Κεφάλαιο εμπεριέχει τα κίνητρα για την έρευνα που ακολουθεί τα οποία σχετίζονται με την ανάγκη για δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, το ισχύον νομικό πλαίσιο, ενώ περιγράφονται οι στόχοι και τα πρωτότυπα στοιχεία της Διατριβής.

Το δεύτερο Κεφάλαιο αποτελεί μία εκτενή βιβλιογραφική επισκόπηση σχετικά με τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα με διάφορες τεχνολογίες με έμφαση στη χημική απορρόφηση και τη φυσική προσρόφηση και στις διαθέσιμες μεθόδους προσομοίωσης των δύο φαινομένων. Συγκεκριμένα, αναζητήθηκαν μοντέλα μεταφοράς μάζας, μοντέλα χημικής κινητικής και θερμοδυναμικά μοντέλα για το φαινόμενο της χημικής απορρόφησης καθώς και μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης για τυπικά προσροφητικά υλικά.

Το τρίτο Κεφάλαιο περιλαμβάνει το σύνολο των φυσικών ιδιοτήτων των ρευστών που μελετήθηκαν. Εμπεριέχει θεωρητικές ή εμπειρικές σχέσεις από τη βιβλιογραφία με βάση τις οποίες γίνεται εκτίμηση των φυσικών ιδιοτήτων των αερίων, υγρών και στερεών που μοντελοποιούνται στα επόμενα Κεφάλαια.

Στο τέταρτο Κεφάλαιο, παρουσιάζεται η ανάπτυξη του μοντέλου προσομοίωσης σε λογισμικό Matlab που περιγράφει το φαινόμενο της χημικής απορρόφησης υπό στατική λειτουργία. Το θερμοδυναμικό μοντέλο που περιγράφει τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από υδατικά διαλύματα αμινών επικυρώθηκε μέσω της σύγκρισης των προβλέψεων του μοντέλου με πραγματικά πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας με σκοπό την ποσοτικοποίηση της

επίδρασης διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας στις διατάξεις χημικής απορρόφησης. Στα πλαίσια του ίδιου Κεφαλαίου προσομοιώνεται το σύστημα χημικής απορρόφησης στο λογισμικό Aspen Plus. Επιπλέον, προσομοιώνεται η υγροποίηση του δεσμευμένου διοξειδίου του άνθρακα με σκοπό την αποθήκευσή του. Το μοντέλο του απορροφητή εφαρμόζεται για επτά υδατικά διαλύματα με σκοπό την σύγκριση τους ως προς την απορροφητικότητα. Στη συνέχεια, με βάση τα αποτελέσματα της σύγκρισης πραγματοποιείται εξεργειακή ανάλυση του ολοκληρωμένου συστήματος χημικής απορρόφησης σε επίπεδο συστήματος αλλά και ως προς τα επιμέρους τμήματα της διάταξης για δύο υδατικά διαλύματα αμινών. Τέλος, μέσω του λογισμικού Aspen Plus αναπτύσσεται μοντέλο που προσομοιώνει τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα και υδρόθειου από το φυσικό αέριο με σκοπό τον καθαρισμό του. Το μοντέλο επικυρώνεται σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία και πραγματοποιείται παραμετρική μελέτη επιλεκτικότητας αμινών σχετικά με τους δύο ρύπους.

Το πέμπτο Κεφάλαιο περιγράφει την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου που προσομοιώνει τη δυναμική λειτουργία της διάταξης χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα. Το δυναμικό μοντέλο περιλαμβάνει την προσομοίωση του απορροφητή της διάταξης για δύο διαλύματα αμινών και την επικύρωση του μοντέλου μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια, για τα δύο διαλύματα πραγματοποιείται λεπτομερής ανάλυση ευαισθησίας και ποσοτικοποιείται η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας στο τελικό ποσοστό απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα.

Το έκτο Κεφάλαιο εξετάζει τη φυσική προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε σταθερή προσροφητική κλίνη. Αναπτύσσεται μοντέλο προσομοίωσης της διαδικασίας και επικυρώνεται το μοντέλο για τον τύπο ζεόλιθου 13X με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση βασικών παραμέτρων στην απόδοση της δέσμευσης. Τέλος, το αναπτυχθέν μοντέλο εφαρμόζεται για τυπικά προσροφητικά υλικά και συγκρίνονται οι χρόνοι διάσπασης του CO<sub>2</sub> κατά τη διέλευσή του από αυτά.

Το έβδομο Κεφάλαιο περιγράφει την κατασκευή πειραματικής διάταξης απορρόφησης στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής. Περιγράφεται λεπτομερώς ο εξοπλισμός, τα τμήματα της κατασκευής, τα όργανα μέτρησης και τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας. Στη συνέχεια πραγματοποιείται επικύρωση του μοντέλου συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας και παρουσιάζονται επιπλέον δεδομένα που προέκυψαν από διάφορες μεταβολές των παραμέτρων λειτουργίας.

Το όγδοο και τελευταίο Κεφάλαιο περιλαμβάνει το σύνολο των συμπερασμάτων τη Διδακτορικής Διατριβής καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα ως επέκταση της παρούσας.

## 1.5 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1

- [1.1] Eurostat. Energy balance sheets. Statistical books. 2015
- [1.2] Mitchell G R. *Climate Change and Manufacturing*. Procedia Manufacturing. 2017;12: 298-306
- [1.3] Carbon Pricing Leadership Coalition, Carbon Pricing Leadership Report 2016-2017. 2017
- [1.4] EU Directive 2009/31/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the geological storage of carbon dioxide and amending Council Directive 85/337/EEC; 2009
- [1.5] Directive 2014/52/EU of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 amending Directive 2011/92/EU on the assessment of the effects of certain public and private projects on the environment; 2014
- [1.6] Communication from the Commission to the European Parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions on the Future of Carbon Capture and Storage in Europe
- [1.7] UNEP Press release. Climate Neutral Network; 2008
- [1.8] International Maritime Organization. MARPOL Consolidated Edition 2011: Articles, Protocols, Annexes and Unified Interpretations of the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, As Modified by the 1978 and 1997 Protocols. 2011
- [1.9] Mazzetti M J, Skagestad R, Mathisen A, Eldrup N H. CO<sub>2</sub> from Natural Gas Sweetening to Kick-start EOR in the North Sea. Energy Procedia. 2014;63:7280-7289



## **2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**

## 2.1 Διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης

Με βάση το επιστημονικό και νομικό υπόβαθρο, όπως προαναφέρθηκε, καθίστανται αναγκαία άμεσα μέτρα για τον περιορισμό των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Ανάμεσα στις τεχνικές που μπορούν να εξυπηρετήσουν τον στόχο αυτό είναι και η δέσμευση του CO<sub>2</sub> που εκλύεται στην ατμόσφαιρα, εφαρμόζοντας διάφορες, ήδη διαδεδομένες ή καινοτόμες τεχνικές. Οι τεχνολογίες αυτές, γνωστές και ως Συστήματα Δέσμευσης Άνθρακα ή Carbon Capture Systems (CCS), αφορούν την ολοκληρωμένη διαδικασία της (α) δέσμευσης του CO<sub>2</sub> που προκύπτει από βιομηχανικές διεργασίες, (β) μεταφοράς του υπό υψηλή πίεση και (γ) αποθήκευσής του συνήθως σε γεωλογικούς σχηματισμούς ή χρήσης του σε άλλες εφαρμογές [2.1]. Η κατηγοριοποίηση των μεθόδων δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιείται σε πρώτο επίπεδο ανάλογα με τη χρονική στιγμή της δέσμευσης και σε δεύτερο λαμβάνοντας υπόψη το φυσικό φαινόμενο το οποίο παρατηρείται κατά τη δέσμευση. Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να πραγματοποιείται πριν ή μετά την καύση του καυσίμου. Συνεπώς, αυτή η κατηγοριοποίηση διαχωρίζει τις μεθόδους δέσμευσης σε τεχνολογίες που εφαρμόζονται *πριν την καύση* (με παραγωγή καυσίμου που δεν περιέχει άνθρακα) και *μετά την καύση* (με διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από το καυσαέριο). Επιπλέον αυτών των μεθόδων υπάρχει και η πιο εξειδικευμένη μέθοδος της καύσης σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου κατά την οποία το παραγόμενο καυσαέριο περιέχει κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμό. Έτσι, αφού αφαιρεθούν οι υπόλοιποι ρύποι, πραγματοποιείται συμπύκνωση των υδρατμών με ψύξη των καυσαερίων και παράγεται ένα σχεδόν καθαρό σε CO<sub>2</sub> αέριο ρεύμα. Με βάση αυτήν την τεχνολογία έχουν αναπτυχθεί εξελιγμένες παραλλαγές της, όπως για παράδειγμα ο μηχανισμός χημικής ανάδρασης (chemical looping) ο οποίος βασίζεται στη χρήση οξειδίων μετάλλων τα οποία χρησιμοποιούνται ως φορείς οξυγόνου από τον αέρα καύσης στο καύσιμο.

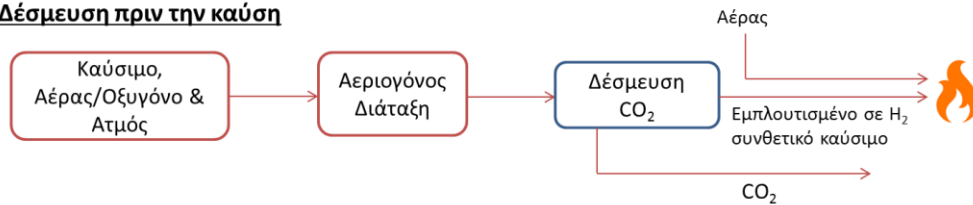
Οι τρεις μέθοδοι δέσμευσης CO<sub>2</sub> απεικονίζονται στο Σχήμα 2-1.



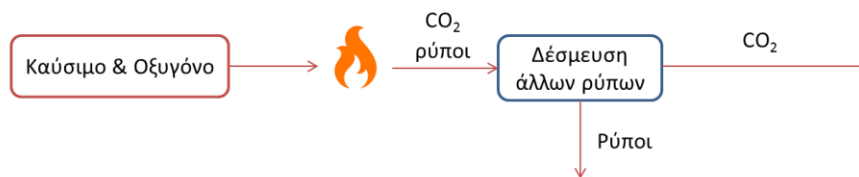
**Δέσμευση μετά την καύση**



**Δέσμευση πριν την καύση**



**Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου**



Σχήμα 2-1: Διαθέσιμες Τεχνολογίες Δέσμευσης CO<sub>2</sub>

Ήδη πραγματοποιούνται ή έχουν σχεδιαστεί εφαρμογές δέσμευσης CO<sub>2</sub> μεγάλης κλίμακας σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι κυριότερες από αυτές τις εφαρμογές οι οποίες ήδη λειτουργούν ή πρόκειται να τεθούν σε λειτουργία μέσα στην επόμενη πενταετία φαίνονται στον χάρτη του Σχήματος 2-2. Τα χαρακτηριστικά ορισμένων εξ' αυτών περιλαμβάνονται στον Πίνακα 2-1.



Σχήμα 2-2: Μεγάλης κλίμακας εφαρμογές δέσμευσης CO<sub>2</sub> [2.2]

\*Πηγή: Global CCS Institute

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά μονάδων δέσμευσης CO<sub>2</sub> ανά τον κόσμο

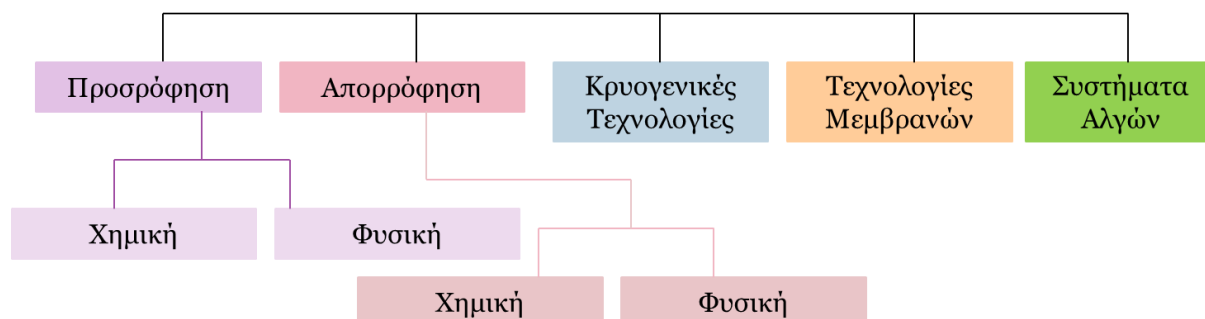
Μονάδα δέσμευσης	Χώρα	Τύπος μονάδας	Τύπος δέσμευσης CO <sub>2</sub>	Ικανότητα δέσμευσης (Mtpa)	Αποθήκευση CO <sub>2</sub>
<b>Σε λειτουργία</b>					
Terrell Natural Gas Processing Plant	Ηνωμένες πολιτείες	Επεξεργασία φυσικού αερίου	Βιομηχανικός διαχωρισμός	0.4-0.5	Βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου
Boundary Dam Carbon Capture and Storage	Καναδάς	Παραγωγή ενέργειας	Δέσμευση μετά την καύση	1.0	Βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου
Petra Nova Carbon Capture	Ηνωμένες πολιτείες	Παραγωγή ενέργειας	Δέσμευση μετά την καύση	1.4	Βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου
Snøhvit CO <sub>2</sub> Storage	Νορβηγία	Επεξεργασία φυσικού αερίου	Βιομηχανικός διαχωρισμός με αμίνες	0.7	Γεωλογική αποθήκευση
Abu Dhabi CCS	Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα	Παραγωγή σιδήρου και ατσαλιού	Βιομηχανικός διαχωρισμός με αμίνες	0.8	Βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου
<b>Σχεδιασμένες να λειτουργήσουν έως το 2020</b>					
Acorn Scalable CCS Development	Ηνωμένο Βασίλειο	Διάφοροι	Βιομηχανικός διαχωρισμός	3.0-4.0	Γεωλογική αποθήκευση
Korea-CCS 1	Νότια Κορέα	Παραγωγή Ενέργειας	Δέσμευση μετά την καύση	1.0	Γεωλογική αποθήκευση
Shanxi International Energy Group CCUS	Κίνα	Παραγωγή ενέργειας	Δέσμευση υπό συνθήκες καθαρού οξυγόνου	2.0	Δεν έχει καθοριστεί
Huaneng GreenGen IGCC Large-scale System	Κίνα	Παραγωγή ενέργειας	Δέσμευση πριν την καύση (αεριοποίηση)	2.0	Βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου

## 2.2 Τεχνολογίες δέσμευσης που εφαρμόζονται μετά την καύση

Στη συνέχεια θα δοθεί περισσότερη έμφαση στις τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα που πραγματοποιούνται μετά την καύση καθώς είναι πιο εύκολα εφαρμόσιμες σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις χωρίς να απαιτείται σημαντική τροποποίηση της διάταξης [2.3]. Στην περίπτωση αυτή, το καυσαέριο που προκύπτει από διάφορες διεργασίες καύσης π.χ. από παραγωγή ενέργειας από συμβατικά καύσιμα, ψύχεται, οδηγείται στην διάταξη δέσμευσης και τελικά το ρεύμα CO<sub>2</sub>-νερού που παράγεται από το τμήμα αναγέννησης της διάταξης οδηγείται στον συμπυκνωτή ώστε να προκύψει CO<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας. Στο

Σχήμα 2-3 παρουσιάζονται οι διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμησης CO<sub>2</sub> που εφαρμόζονται μετά την καύση με διαχωρισμό του ρύπου κατευθείαν από το καυσαέριο.

### Τεχνολογίες Δέσμησης Διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση



Σχήμα 2-3: Τεχνολογίες δέσμησης CO<sub>2</sub> που εφαρμόζονται μετά την καύση

Οι πιο διαδεδομένες και εμπορικά εφαρμοσμένες μέθοδοι είναι η απορρόφηση και η προσρόφηση, κατά τις οποίες, ανάλογα με την ύπαρξη ή μη φαινομένων χημικών αντιδράσεων, η δέσμηση χαρακτηρίζεται ως χημική ή φυσική αντίστοιχα. Γενικά, κατά την απορρόφηση παρατηρείται δέσμηση του αερίου από ένα υγρό, ενώ κατά την προσρόφηση το υλικό που δεσμεύει την ουσία είναι στερεό. Στις επόμενες παραγράφους, θα περιγραφούν εν συντομία οι διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμησης CO<sub>2</sub> που εφαρμόζονται μετά την καύση.

#### 2.2.1 Απορρόφηση

##### 2.2.1.1 Φυσική Απορρόφηση

Κατά τη *φυσική απορρόφηση* του CO<sub>2</sub>, η δέσμηση πραγματοποιείται συνήθως από ένα υδατικό διάλυμα ακολουθώντας το νόμο του Henry, σύμφωνα με τον οποίο η μερική πίεση της αέριας απορροφούμενης ουσίας είναι ανάλογη με τη διαλυτότητα της στο υγρό. Η διαδικασία φυσικής απορρόφησης με ορισμένα αποδοτικά υδατικά διαλύματα έχει κατοχυρωθεί ως πατέντα, για παράδειγμα η απορρόφηση με χρήση μεθανόλης (διαδικασία Rectisol) και με χρήση διμεθυλαιθέρα (διαδικασία Selexol) [2.4]. Εναλλακτικά απορροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται κατά τη φυσική απορρόφηση είναι το ανθρακικό προπυλένιο, η μορφολίνη και άλλα. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται από πλεονεκτήματα, μεταξύ των οποίων η εύκολη αναγέννηση του διαλύματος με απλή συμπίεση, καθώς και η χαμηλή τοξικότητα και διαβρωτικότητα αυτών των διαλυμάτων [2.5].

##### 2.2.1.2 Χημική Απορρόφηση

Η *χημική απορρόφηση* περιλαμβάνει εκτός από τα φαινόμενα φυσικής απορρόφησης και διάχυσης, χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ της απορροφούμενης ουσίας και του απορροφητικού διαλύματος με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης. Συγκεκριμένα, κατά τη χημική απορρόφηση CO<sub>2</sub> το χημικό διάλυμα αντιδρά με τα μόρια

του CO<sub>2</sub> με συνέπεια τον σχηματισμό μιας ενδιάμεσης χημικής ένωσης ασθενών δεσμών οι οποίοι μπορούν εύκολα να διασπαστούν με τη χρήση θερμότητας. Η αναγέννηση του διαλύματος με τη χρήση ενέργειας υπό μορφή θερμότητας καταλήγει στην παραγωγή δύο ρευμάτων, του αρχικού χημικού διαλύματος και ενός ρεύματος καθαρού διοξειδίου του άνθρακα. Η χημική απορρόφηση αποτελεί το κύριο αντικείμενο της Διατριβής και θα αναπτυχθεί λεπτομερώς στην Ενότητα 2.3.

### 2.2.2 Προσρόφηση

Κατά την προσρόφηση, η δέσμευση της ουσίας πραγματοποιείται από στέρεο προσροφητικό υλικό από την επιφάνειά του ή από το δίκτυο των εσωτερικών του πόρων. Το φαινόμενο της προσρόφησης μπορεί να περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις ή όχι, χαρακτηρίζοντάς την ως χημική ή φυσική προσρόφηση αντίστοιχα. Κατά τη *χημική προσρόφηση* παρατηρούνται ισχυρές δυνάμεις χημικών δεσμών, σχηματίζοντας ένα μόνιμο στρώμα χημικά δεσμευμένων μορίων μόνο στην επιφάνεια του στερεού. Το φαινόμενο αυτό είναι μη αντιστρεπτό, καθιστώντας το προσροφητικό υλικό ακατάλληλο για μελλοντική χρήση. Έτσι, η τεχνική της φυσικής προσρόφησης προτιμάται για τη δέσμευση αερίων όπως είναι το CO<sub>2</sub>. Κατά τη *φυσική προσρόφηση* δημιουργούνται ασθενείς δυνάμεις τύπου Van Der Waals μεταξύ του στερεού και των προσροφούμενων σωματιδίων οι οποίες είναι συνήθως αντιστρεπτές [2.6]. Τυπικά προσροφητικά υλικά για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> είναι διάφοροι τύποι ζεόλιθων, ανθρακούχα στέρεα υλικά (κυρίως ενεργοποιημένος άνθρακας), μεσοπορώδες πυρίτιο (mesoporous silica), μεταλλικές οργανικές δομές (π.χ. ενεργοποιημένη αλουμίνα) και άλλα [2.7]. Τα προσροφητικά υλικά συνήθως υπόκεινται σε κατάλληλη κατεργασία ώστε να λάβουν μορφή σφαιριδίων [2.8]. Υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες προσρόφησης οι οποίες διαχωρίζονται ανάλογα με τη διαδικασία που ακολουθείται για την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού και είναι οι εξής: με εναλλαγή πίεσης, με εναλλαγή θερμοκρασίας ή με χρήση ηλεκτρισμού. Η τεχνική που μελετήθηκε στα πλαίσια της Διατριβής είναι αυτή της προσρόφησης με εναλλαγή πίεσης (Pressure swing adsorption) και περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 0.

### 2.2.3 Κρυογενικές τεχνολογίες

Οι κρυογενικές τεχνολογίες εφαρμόζονται κυρίως για τον διαχωρισμό CO<sub>2</sub> από ρεύματα υψηλής συγκέντρωσης σε CO<sub>2</sub>, συνήθως πάνω από 50% [2.6]. Επίσης το αέριο ρεύμα πρέπει να καθαριστεί από όλους τους ρύπους και να περιέχει μόνο CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> πριν την ψύξη του. Κατά τη διαδικασία, το μείγμα καυσαερίων συμπιέζεται και ψύχεται ώστε να πραγματοποιηθεί αλλαγή φάσης του CO<sub>2</sub> μετατρέποντας το σε υγρό ή σε στερεό. Υπό τις κατάλληλες συνθήκες το CO<sub>2</sub> (το τριπλό σημείο του είναι -56.6°C και 7.4 atm) συμπυκνώνεται και παραμένει το αέριο ρεύμα N<sub>2</sub>. Το κύριο πλεονέκτημα της κρυογενικής διαδικασίας είναι η παραγωγή υγρού CO<sub>2</sub> ως τελικό προϊόν το οποίο είναι έτοιμο για μεταφορά μέσω αγωγών. Επιπλέον, η μη χρήση χημικών τοξικών απορροφητικών υλικών και η δυνατότητα λειτουργίας υπό ατμοσφαιρική πίεση συμπεριλαμβάνονται στα θετικά της διαδικασίας. Παρά τα πλεονεκτήματα, η μέθοδος είναι εξαιρετικά απαιτητική ως προς τις ενεργειακές απαιτήσεις με αποτέλεσμα να είναι οικονομικά μη αποδοτική.

#### 2.2.4 Τεχνολογίες Μεμβρανών

Οι τεχνολογίες μεμβρανών περιλαμβάνουν τη διέλευση του καυσαερίου από μεμβράνες μέσω των οποίων το αέριο έρχεται σε επαφή με κάποιο οργανικό διάλυμα, π.χ. αμίνες ή από μη-οργανικές μεμβράνες που εκμεταλλεύονται το φαινόμενο της προσρόφησης από διάφορα υλικά όπως είναι για παράδειγμα το πυρίτιο. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχει και συνδυασμός των δύο κατηγοριών με την κατασκευή μη οργανικών μεμβρανών εμβαιτισμένων σε χημικά διαλύματα [2.9]. Η κατασκευή όλο και αποδοτικότερων μεμβρανών παρουσιάζει ιδιαίτερη ανάπτυξη χρησιμοποιώντας καινοτόμα υλικά όπως για παράδειγμα τα πολυμερή. Μία άλλη πιο αποδοτική κατηγορία μεμβρανών είναι οι ενζυματικές υγρές μεμβράνες οι οποίες επιταχύνουν την υδρόλυση του διοξειδίου του άνθρακα. Οι τεχνολογίες μεμβρανών είναι πιο αποδοτικές για εφαρμογές σε καυσαέρια υψηλών πιέσεων αλλά είναι δύσκολο να επιτευχθεί ταυτόχρονα υψηλός βαθμός αναγέννησης και προϊόν υψηλής καθαρότητας [2.10].

#### 2.2.5 Συστήματα Αλγών

Τα συστήματα με χρήση μικροαλγών αποτελούν μία μέθοδο βιολογικής δέσμησης CO<sub>2</sub>. Τα μικροάλγη είναι υδρόβιοι φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί με την ικανότητα να δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα έως και δέκα φορές περισσότερο από τα φυτά [2.11]. Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας βασίζονται στο ότι πρόκειται για μία φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία που χρησιμοποιεί άμεσα την ηλιακή ακτινοβολία χωρίς επιπλέον ενεργειακό κόστος ενώ περιλαμβάνει και την παραγωγή χρήσιμων παραπροϊόντων με βάση τη βιομάζα. Η δέσμηση CO<sub>2</sub> με μικροάλγη μπορεί να εξελιχθεί σε μία οικονομικά ανταγωνιστική μέθοδο σε σχέση με τις άλλες τεχνολογίες με χρήση κατάλληλων βιο-αντιδραστήρων και τον καθορισμό των κατάλληλων παραμέτρων λειτουργίας.

### 2.3 Χημική απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα

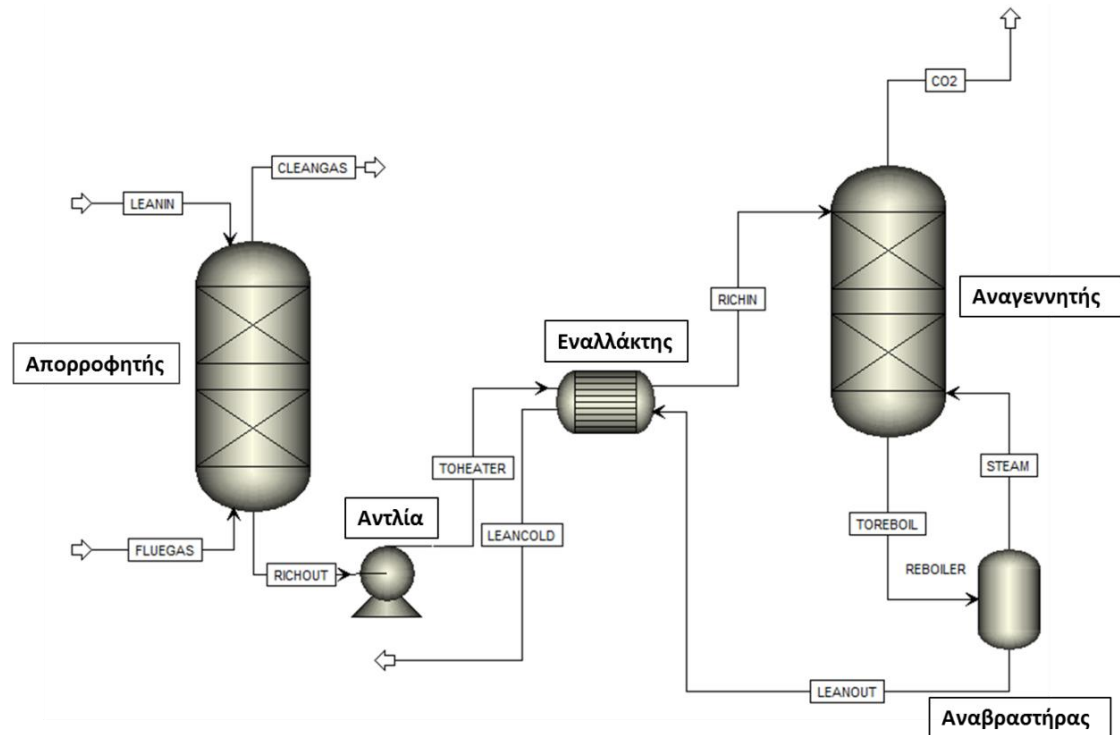
Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστεί πιο αναλυτικά η μέθοδος της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από καυσαέρια, κυρίως με τη χρήση υδατικών διαλυμάτων αλκαλοαμινών, καθώς αυτό αποτελεί και το κύριο αντικείμενο μελέτης της Διατριβής.

Η χημική απορρόφηση του CO<sub>2</sub> είναι μία από τις πιο αποδοτικές μεθόδους δέσμησης του ρύπου από καυσαέρια συμβατικών καυσίμων. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ωριμότητα της τεχνολογίας. Επιπλέον, η χρήση χημικών διαλυμάτων συνήθως προτιμάται λόγω της υψηλής αποδοτικότητας και επιλεκτικότητάς τους καθώς και των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Παρόλα αυτά, το ενεργειακό κόστος της διαδικασίας παραμένει σημαντικό επιδρώντας αρνητικά στη συνολική απόδοση της μονάδας στην οποία εφαρμόζεται. Για παράδειγμα, η διαδικασία αναγέννησης, η οποία είναι και η πιο απαιτητική ενεργειακά, μπορεί να μειώσει τον συνολικό βαθμό απόδοσης μιας μονάδας παραγωγής ρεύματος έως και 14% [2.12]. Για τη μείωση του ενεργειακού αυτού κόστους αναζητούνται διάφορες λύσεις από τους ερευνητές οι οποίες αφορούν κυρίως την αξιοποίηση απορριπτόμενης θερμότητας, καινοτόμα διαλύματα που συνδυάζουν υψηλή απόδοση και χαμηλή θερμότητα αναγέννησης καθώς και άλλες μεθόδους. Για παράδειγμα, η Cansolv Technologies έχει μελετήσει την κατασκευή μίας

ενιαίας στήλης που συνδυάζει δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα και αφαίρεση άλλων ανεπιθύμητων ρύπων, όπως είναι τα SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> και Hg, με σκοπό τη μείωση του συνολικού κόστους διαχείρισης του καυσαερίου [2.13]. Πολυάριθμες εταιρείες μεταξύ των οποίων η Fluor και η Mitsubidhi Heavy Industries αναπτύσσουν βελτιωμένα διαλύματα αμινών με στόχο την μειωμένη ενεργειακή απαίτηση για την αναγέννηση. Ένα ακόμα μειονέκτημα της χημικής απορρόφησης είναι ο αυξημένος ρυθμός διάβρωσης και αποδόμησης των διαλυμάτων και το αυξημένο μέγεθος του εξοπλισμού.

### 2.3.1 Περιγραφή διάταξης χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub>

Στο Σχήμα 2-4, το οποίο έχει δημιουργηθεί στο λογισμικό προσομοίωσης Aspen Plus, απεικονίζεται μία τυπική απλοποιημένη διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με χρήση υδατικού διαλύματος αλκανολαμίνης. Η διάταξη αποτελείται από δύο κύριες στήλες με πληρωτικό υλικό, τον απορροφητή (absorber) και τον εκροφητή ή αναγεννητή (desorber ή stripper). Το προς καθαρισμό καυσαέριο εισέρχεται στο κάτω τμήμα του απορροφητή, ενώ το καθαρό (πτωχό) χημικό διάλυμα από το άνω τμήμα της στήλης και ρέει σε αντιστροφή με το αέριο. Το πληρωτικό υλικό αποτελείται από ειδικά διαμορφωμένα σωματίδια από μέταλλο, πλαστικό ή κεραμικό υλικό έτσι ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια συναλλαγής μάζας και θερμότητας μεταξύ των δύο ρευστών. Κατά την επαφή των δύο ρευστών παρατηρούνται φαινόμενα διάχυσης, απορρόφησης και χημικής αντίδρασης με αποτέλεσμα τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από τα μόρια της αλκανολαμίνης. Έτσι, το καθαρό από CO<sub>2</sub> καυσαέριο εξέρχεται από το άνω μέρος του απορροφητή και το εμπλουτισμένο σε CO<sub>2</sub> διάλυμα από το κάτω μέρος και οδηγείται προς τη στήλη αναγέννησης. Ενώ η απορρόφηση πραγματοποιείται συνήθως υπό πιέσεις με τιμές κοντά στην ατμοσφαιρική πίεση, η αναγέννηση απαιτεί υψηλότερες πιέσεις (συνήθως 1.7-2 bar) ώστε να αποφευχθεί ανεπιθύμητη ατμοποίηση του διαλύματος λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στις οποίες διεξάγεται η διαδικασία ([2.13],[2.15],[2.16]). Στο κάτω τμήμα του αναγεννητή βρίσκεται ο αναβραστήρας (reboiler) στον οποίο παράγεται ατμός από τμήμα του πλούσιου διαλύματος με τη χρήση θερμότητας. Ο ατμός ρέει προς τα πάνω στον αναγεννητή, διασπώντας τους δεσμούς των ενώσεων που έχουν δημιουργηθεί μεταξύ CO<sub>2</sub> και διαλύματος. Το αναγεννημένο διάλυμα εισέρχεται με υψηλή θερμοκρασία στον εναλλάκτη και αυξάνει τη θερμοκρασία του πλούσιου διαλύματος που εξέρχεται από τον αναγεννητή, μειώνοντας έτσι το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα.



Σχήμα 2-4: Απλοποιημένη τυπική διάταξη χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub>

### 2.3.2 Πύργοι απορρόφησης

Οι δύο πιο συνήθεις τύποι πύργων ή στηλών απορρόφησης είναι οι στήλες με πληρωτικό υλικό (packing) και οι στήλες με δίσκους (trays) ενώ τελευταία μελετώνται και οι περιστρεφόμενες κλίνες οι οποίες βελτιώνουν σημαντικά την απόδοση της διαδικασίας.

#### 2.3.2.1 Στήλες με πληρωτικό υλικό

Η διέλευση των ρευστών μέσα από το πληρωτικό υλικό εξασφαλίζει μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια επαφής των δύο φάσεων, επιτρέπει την ελεύθερη διέλευση του αερίου μέσα στη στήλη και διευκολύνει την ομοιόμορφη κατανομή του υγρού [2.17]. Το πληρωτικό υλικό μπορεί να είναι τυχαία κατανομημένο μέσα στη στήλη (dumbbed packing) ή δομημένο σε μορφή πλέγματος (structured packing). Τα τυχαία τοποθετημένα πληρωτικά είναι συνήθως μεταλλικά, πλαστικά ή κεραμικά τεμάχια σε σχήμα δακτυλίου, κυλίνδρου, σάγματος και άλλα. Τα δομημένα πληρωτικά αποτελούνται από διαμορφωμένα ελάσματα συνδεδεμένα μεταξύ τους με τρόπο ώστε να εφαρμόζουν σε στήλη ή δίσκο ορισμένης διαμέτρου. Στο Σχήμα 2-5 φαίνονται διάφοροι τύποι πληρωτικών υλικών.



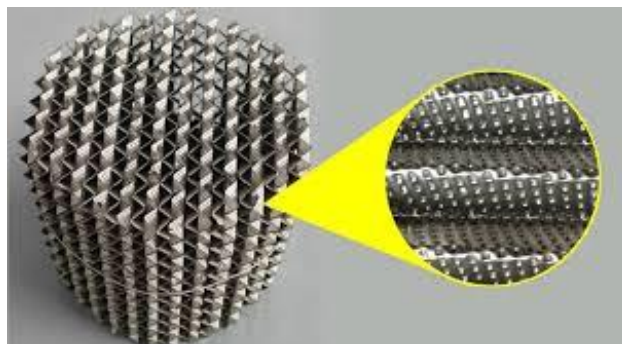
(α) Pall Rings



(β) Raschig Rings



(γ) Berl Saddles



(δ) Δομημένο πληρωτικό υλικό

Σχήμα 2-5: Διάφοροι τύποι πληρωτικών υλικών [2.18]

### 2.3.2.2 Στήλες με δίσκους

Ένας άλλος τρόπος να αυξηθεί η διαθέσιμη επιφάνεια συναλλαγής μάζας μεταξύ των δύο ρευστών είναι η χρήση δίσκων κατά μήκος της στήλης όπου συγκεντρώνεται ποσότητα υγρού. Οι δίσκοι προκαλούν υψηλότερη πτώση πίεσης και χαρακτηρίζονται από μεταφορά περισσότερων σταγονιδίων από το αέριο ρεύμα καθώς και ανομοιόμορφη κατανομή των ρευστών, μειώνοντας έτσι την ολική απόδοση [2.19]. Από την άλλη, παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα όπως η μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση, η δυνατότητα διαχείρισης μικρότερων παροχών υγρού και η καλύτερη προβλεψιμότητα κατά την προσομοίωση τους.

### 2.3.2.3 Περιστρεφόμενες κλίνες με πληρωτικό υλικό

Μία πιο εξελιγμένη και πρόσφατη τεχνολογία που χρησιμοποιείται στη χημική απορρόφηση είναι οι περιστρεφόμενες κλίνες με πληρωτικό υλικό. Οι περιστρεφόμενες κλίνες ανήκουν στην κατηγορία των μεθόδων εντατικοποίησης μιας διεργασίας (process intensification) οι οποίες χρησιμοποιούν εξειδικευμένες γεωμετρίες και τρόπους λειτουργίας των διατάξεων με σκοπό την βελτιστοποίηση κρίσιμων παραμέτρων λειτουργίας όπως για παράδειγμα η μεταφορά μάζας και θερμότητας. Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιεί τη φυγόκεντρο δύναμη με σκοπό να μειώσει τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας, ενισχύοντας σημαντικά την απόδοση της διεργασίας [2.20]. Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα των περιστρεφόμενων κλινών είναι η μείωση του απαιτούμενου μεγέθους της εγκατάστασης σε σχέση με τις συμβατικές στήλες.



### 2.3.3 Τυπικά διαλύματα

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστούν τυπικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται κατά τη χημική απορρόφηση CO<sub>2</sub> με μεγαλύτερη έμφαση στις αμίνες.

#### 2.3.3.1 Αμίνες

Οι αμίνες είναι χημικές ενώσεις που προέρχονται από μόρια αμμωνίας στα οποία ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου έχει αντικατασταθεί από υδροκαρβύλια. Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου τα οποία έχουν αντικατασταθεί, οι αμίνες κατηγοριοποιούνται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς. Οι αμίνες παρουσιάζουν υψηλή αντιδραστικότητα με το CO<sub>2</sub> γι' αυτό και προτιμώνται σε σύγκριση με άλλα διαθέσιμα χημικά διαλύματα. Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αμίνες χαρακτηρίζονται από γρήγορη αντιδραστικότητα λόγω του σχηματισμού σταθερών καρβαμιδικών ενώσεων με το CO<sub>2</sub>. Ταυτόχρονα, το γεγονός αυτό οδηγεί σε αρκετά υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις κατά την αναγέννηση ώστε να αποδεσμευτεί το CO<sub>2</sub> από το πλούσιο διάλυμα. Επιπλέον, οι αμίνες λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό χαρακτηρίζονται από χαμηλή τάση ατμών, ελαχιστοποιώντας την ανεπιθύμητη εξάτμισή τους [2.21]. Οι αμίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως κατά τη χημική απορρόφηση ανήκουν στην υποκατηγορία των αλκανολαμινών. Οι αλκανολαμίνες είναι αμίνες που περιέχουν αμινομάδες και υδροξύλια σε μία δομή αλκανίου. Μία ειδική κατηγορία αλκανολαμινών είναι οι στερικά παρεμποδισμένες αμίνες με κυριότερη την 2-αμινο-2-μεθυλο προπανόλη (AMP). Οι στερικά παρεμποδισμένες αμίνες σχηματίζουν πιο ασταθείς καρβαμικές ενώσεις σε σχέση με άλλες αμίνες. Συνεπώς, η αναγέννησή τους είναι πιο αποδοτική αφού οι ασταθείς ενώσεις είναι πιο εύκολο να διασπαστούν απαιτώντας χαμηλότερη ενέργεια [2.22]. Για την επιλογή της κατάλληλης αμίνης ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να ληφθούν υπόψη η χωρητικότητα της αμίνης, η κινητική των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων και οι ενεργειακές απαιτήσεις της αναγέννησης του διαλύματος [2.23]. Οι πιο εμπορικά διαδεδομένες αμίνες περιγράφονται στη συνέχεια.

#### ***Μονοαιθανολαμίνη ή Αιθανολαμίνη (MEA)***

Η MEA είναι η πιο γνωστή και εμπορικά διαδεδομένη αμίνη για την δέσμευση του CO<sub>2</sub> σε μονάδες χημικής απορρόφησης. Σαν πρωτοταγής αμίνη αντιδρά με το CO<sub>2</sub> μέσω μίας έντονα εξώθερμης, αντιστρεπτής αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ ενός ασθενούς οξέος και μιας ασθενούς βάσης, καταλήγοντας σε ένα διαλυτό άλας [2.24]. Το κόστος πρώτης ύλης της MEA είναι σχετικά χαμηλό σε σχέση με άλλες αμίνες [2.25]. Παρά τα πλεονεκτήματά τους οι μονάδες που λειτουργούν με MEA έχουν να αντιμετωπίζουν τρεις βασικές προκλήσεις: την υποβάθμιση του διαλύματος, τις διαβρώσεις που προκαλεί στη διάταξη και το υψηλό ενεργειακό κόστος που απαιτεί η αναγέννηση [2.26].

#### ***Πυπεραζίνη (PZ)***

Η PZ είναι γνωστή ως επιταχυντής σε μείγματα PZ/αμίνης αυξάνοντας την απόδοση της διαδικασίας της απορρόφησης. Το πιο γνωστό και αποδοτικό μείγμα είναι το διάλυμα

Πιπεραζίνης/Μέθυλο-Διαιθανολαμίνης (PZ/MDEA), επίσης γνωστό και σαν ενεργοποιημένη MDEA (α-MDEA). Το διάλυμα α-MDEA χρησιμοποιείται σε εφαρμογές υψηλής απόδοσης δέσμευσης CO<sub>2</sub> και η διαδικασία έχει κατοχυρωθεί ως πατέντα από την BASF [2.27]. Επιπρόσθετα, η προσθήκη Πιπεραζίνης σε υδατικά διαλύματα της στερικώς παρεμποδισμένης αμίνης AMP αυξάνει τη σταθερά ρυθμού αντίδρασης [2.28]. Η βελτίωση της απόδοσης αυξάνεται έως την προσθήκη μίας συγκεκριμένης συγκέντρωσης PZ καθώς μετά από μία τιμή η επίδρασή της ως επιταχυντής μειώνεται [2.29].

### **Μέθυλο- Διαιθανολαμίνη (MDEA)**

Η MDEA είναι μία τριτοταγής αμίνη, συνεπώς έχει χαμηλή επιλεκτικότητα ως προς το CO<sub>2</sub>. Οι τριτοταγείς αμίνες δεν σχηματίζουν καρβαμιδικές ενώσεις κατά την αντίδρασή τους με το διοξείδιο του άνθρακα και οι αντιδράσεις τους είναι σχετικά αργές. Αν και η απόδοση της δέσμευσης δεν είναι ικανοποιητική, η ενέργεια που απαιτείται για την αναγέννηση του διαλύματος είναι χαμηλή αφού και η θερμότητα απορρόφησης του CO<sub>2</sub> από MDEA είναι χαμηλή [2.30]. Η MDEA χρησιμοποιείται κυρίως για δέσμευση H<sub>2</sub>S σε εφαρμογές γλύκανσης φυσικού αερίου επειδή είναι ιδιαίτερα επιλεκτική ως προς αυτόν τον ρύπο. Εκμεταλλευόμενοι την αργή αντίδρασή της με το CO<sub>2</sub> η διαδικασία μπορεί να σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτευχθεί πλήρης δέσμευση υδρόθειου από αέρια καύσιμα ή καυσάερια διατηρώντας ταυτόχρονα ένα μέρος του CO<sub>2</sub> [2.31]. Η απόδοση της MDEA ως προς την απορρόφηση CO<sub>2</sub> μπορεί να βελτιωθεί δραματικά όταν χρησιμοποιηθεί σε μείγματα αμινών με άλλες αμίνες που λειτουργούν ως επιταχυντές (promoters) όπως μείγματα MEA/MDEA και MDEA/PZ.

### **Διαιθανολαμίνη (DEA)**

Η DEA είναι μία δευτεροταγής αμίνη και όπως και η MEA χρησιμοποιείται συνήθως για την δέσμευση CO<sub>2</sub> από καυσάερια χαμηλών πιέσεων και σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή καθαρότητα του τελικού προϊόντος [2.21]. Η υποβάθμιση της DEA γίνεται πιο έντονη υπό υψηλές θερμοκρασίες δυσχεραίνοντας την διαδικασία της αναγέννησής της, όπου απαιτούνται αυξημένες θερμοκρασίες.

### **Δι-ισοπροπυλαμίνη (DIPA)**

Η DIPA είναι μία δευτεροταγής αμίνη πιο επιλεκτική στη δέσμευση H<sub>2</sub>S σε σχέση με το CO<sub>2</sub>. Για ορισμένες αμίνες μεταξύ των οποίων και η DIPA οι ερευνητές δεν έχουν καταλήξει σε κάποια κοινώς αποδεκτή θεώρηση για την τάξη της αντίδρασης και την τιμή της σταθεράς κινητικής που χαρακτηρίζουν τις αντιδράσεις της με το διοξείδιο του άνθρακα [2.32]. Παρ'όλα αυτά, η προσέγγιση που υποστηρίζει ο Danckwerts [2.33] είναι ευρέως αποδεκτή σύμφωνα με την οποία η DIPA χαρακτηρίζεται από κινητική αντιδράσεων πρώτης τάξης.

### **2-άμινο-2-μέθυλο-1-προπανόλη (AMP)**

Η AMP είναι η πιο χαρακτηριστική αμίνη της κατηγορίας των στερικώς παρεμποδισμένων αμινών και πρόκειται για την παρεμποδισμένη μορφή της MEA. Οι στερικώς παρεμποδισμένες αμίνες σχηματίζουν πιο ασταθείς καρβαμιδικές ενώσεις σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες αμινών και χαρακτηρίζονται από υψηλούς λόγους απορρόφησης και

ρυθμούς δέσμευσης [2.30]. Σε όρους στοιχειομετρίας, ένα mol AMP αντιδρά με ένα mol CO<sub>2</sub> ενώ για την ΜΕΑ ισχύει η αναλογία 2:1 mol ΜΕΑ:CO<sub>2</sub> [2.34].

Στον Πίνακα 2-2 εμπεριέχονται ορισμένες από τις αμίνες που περιγράφηκαν και τα κύρια χαρακτηριστικά τους [2.23].

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά των κυριότερων αμινών

Όνομασία	Σύντομη Όνομασία	Χημικός τύπος	Κατηγορία	Χωρητικότητα	Ρυθμός απορρόφησης	Θερμότητα απορρόφησης
Πιπεραζίνη	PZ	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	Κυκλική αιθυλαμίνη	Υψηλή	Υψηλός	Υψηλή
2-άμινο-2-μέθυλο-1-προπανόλη	AMP	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO	Στερικά παρεμποδισμένη	Υψηλή	Μεσαίος	Υψηλή
Μέθυλο-διαιθανολαμίνη	MDEA	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	Τριτογενής	Υψηλή	Χαμηλός	Υψηλή
Διαιθανολαμίνη	DEA	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	Δευτεροταγής	Μεσαία	Μεσαίος	Υψηλή
Μονοαιθανολαμίνη	MEA	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	Πρωτοταγής	Μεσαία	Υψηλός	Υψηλή

Στον Πίνακα 2-3 φαίνονται τυπικές τιμές των θερμοκρασιών αναγέννησης για διάφορα υδατικά διαλύματα. Οι υψηλές θερμοκρασίες αναγέννησης συνεπάγονται και μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος στον αναβραστήρα.

Πίνακας 2.3: Θερμοκρασίες αναγέννησης χημικών διαλυμάτων

Υδατικό Διάλυμα	Θερμοκρασία Αναγέννησης
MEA	100-120 °C
DEA	85-95 °C
MDEA	90-100 °C
AMP	100-120 °C
PZ	120-150 °C
Υδατική Αμμωνία	85-95 °C
Ιοντικά διαλύματα	100-140 °C
Ανθρακικό κάλιο	140-150 °C

Παρά την αποδοτικότητά τους, τα υδατικά διαλύματα των αμινών παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως είναι η υψηλή ενεργειακή απαίτηση για αναγέννηση, η εύκολη αποδόμηση του διαλύματος και τα προβλήματα διάβρωσης που προκαλούν.

Με τον όρο αποδόμηση των υδατικών διαλυμάτων αμινών (degradation) περιγράφεται το φαινόμενο κατά το οποίο το διάλυμα αμίνης αντιδρά με συστατικά του αέριου μείγματος όπως για παράδειγμα το CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> και άλλα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων μετά από παρατεταμένη χρήση [2.35]. Τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων ανάμεσα στα οποία είναι και οι αλδεΐδες, νιτροζαμίνες και η τετράλη μπορεί να είναι τοξικά και να προκαλούν διαβρώσεις στον εξοπλισμό της διάταξης [2.36]. Η αποδόμηση των αμινών μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τριών μηχανισμών: τη θερμική αποδόμηση, την οξειδωτική αποδόμηση και την αποδόμηση που προκαλείται από την παρουσία CO<sub>2</sub> λόγω αργών μη αντιστρεπτών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μεταξύ της αμίνης και του διοξειδίου του άνθρακα [2.37]. Η αποφυγή φαινομένων διάβρωσης πραγματοποιείται αφενός με διατήρηση της συγκέντρωσης, συνήθως όχι υψηλότερα από 30% κ.β. και με την πρόσμιξη πρόσθετων που εμποδίζουν την αποδόμηση [2.38].

### 2.3.3.2 Άλλα διαλύματα

Συνήθη εναλλακτικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τη χημική απορρόφηση CO<sub>2</sub> είναι τα ιοντικά διαλύματα, τα υδατικά διαλύματα αμμωνίας και το ανθρακικό κάλιο.

Ιδιαίτερα τα διαλύματα αμμωνίας είναι ευρέως διαδεδομένα αφού χαρακτηρίζονται από αρκετά πλεονεκτήματα όπως η υψηλή απόδοση της απορρόφησης και οι συγκριτικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις για την αναγέννηση του διαλύματος [2.39]. Κύριο

μειονέκτημα των υδατικών διαλυμάτων της αμμωνίας είναι η αυξημένη πτητικότητα. Λόγω αυτής της ιδιότητας, η διαδικασία της απορρόφησης CO<sub>2</sub> με χρήση αμμωνίας πραγματοποιείται συνήθως σε χαμηλές θερμοκρασίες (chilled ammonia process) και έχει κατοχυρωθεί ως πατέντα το 2006 από τον Eli Gal [2.40]. Η μέθοδος έχει ήδη εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα από μεγάλες εταιρείες και ερευνητικούς φορείς σε όλο τον κόσμο (Alstom, CSIRO, KIEM, κ.α.) [2.41].

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μία μεγάλη κατηγορία αλάτων τα οποία βρίσκονται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασίες δωματίου, χαρακτηρίζονται από χαμηλή τάση ατμών, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, ευρύ ηλεκτροχημικό δυναμικό και θερμική σταθερότητα [2.42]. Η σύνθεση των περισσότερων ιοντικών υγρών περιλαμβάνει ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Ο αριθμός των διαθέσιμων ιοντικών υγρών είναι τεράστιος αλλά ο καθορισμός υγρών κατάλληλων και αποδοτικών ως απορροφητικοί διαλύτες απαιτεί ουσιαστική έρευνα για τον προσδιορισμό των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων τους [2.43]. Παρά τα πλεονεκτήματά τους, η χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές δέσμησης CO<sub>2</sub> συνεπάγεται μία σειρά προβλημάτων τόσο τεχνικής όσο και οικονομικής φύσεως. Ένα από αυτά είναι το υψηλό ιξώδες και οι επιπτώσεις του κατά τη διαδικασία της απορρόφησης, κυρίως η αυξημένη ενέργεια για την κυκλοφορία του υγρού [2.44].

Το ανθρακικό κάλιο (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) είναι ένα εναλλακτικό διάλυμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δέσμηση CO<sub>2</sub> καθώς χαρακτηρίζεται από ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι των αμινών. Το κύριο πλεονέκτημά του είναι ότι έχει την ικανότητα να δεσμεύει το CO<sub>2</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα η διαδικασία της αναγέννησης του διαλύματος να είναι πιο αποδοτική και ενεργειακά συμφέρουσα [2.45]. Το ανθρακικό κάλιο έχει επίσης την ικανότητα να επιταχύνει τη διαδικασία της δέσμησης όταν αναμειγνύεται με διαλύματα αμινών [2.46]. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη τοξικότητα και λιγότερα προβλήματα διάβρωσης σε σχέση με τα διαλύματα αμινών [2.47].

#### 2.3.4 Θεωρητική προσέγγιση εφαρμογής συστήματος χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> σε πλοίο

Μία πιθανή εφαρμογή της τεχνολογίας της απορρόφησης CO<sub>2</sub> από καυσαέρια είναι η εγκατάσταση ενός συστήματος δέσμησης σε πλοίο. Τέτοιες εφαρμογές ίσως κριθούν απαραίτητες καθώς οι νομικοί περιορισμοί σχετικά με τις εκπομπές ρύπων έχουν διεισδύσει σημαντικά και στον χώρο της ναυτιλίας. Οι ακτογραμμές της Βόρειας Αμερικής και της Βόρειας Θάλασσας καθώς και η Βαλτική έχουν οριστεί ως περιοχές ECA. Οι περιοχές αυτές φαίνονται στο Σχήμα 2-6. Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) θεσμοθετεί όλο και πιο αυστηρά όρια για τις εκπομπές NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> και CO<sub>2</sub>. Η προσέγγιση του νομικού πλαισίου για τις ECAs έχει ως εξής [2.48]:

- Από το 2015 και μετά η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο στις ECAs δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0.5%.
- Τα πλοία που κατασκευάζονται από το 2016 και μετά και βρίσκονται στη Ζώνη της Νότιας Αμερικής είναι υποχρεωμένα να μειώσουν τις εκπομπές NO<sub>x</sub> κατά 75% σε σχέση με τα παγκόσμια όρια που ισχύουν για τα πλοία μετά το 2011 σύμφωνα με τη συνθήκη MARPOL [2.49].

- Οι εκπομπές CO<sub>2</sub> υπόκεινται σε περιορισμούς ανάλογα με τον τύπο του πλοίου και υπολογίζονται από συγκεκριμένους δείκτες. Τα όρια αναμένεται να γίνουν 30-35% πιο αυστηρά μέσα στην επόμενη εικοσαετία [2.50].



Σχήμα 2-6: Θαλάσσιες Περιοχές Περιορισμένων Εκπομπών (ECAs)

Παρά το αδιαμφισβήτητο περιβαλλοντικό όφελος από μια τέτοια εφαρμογή υπάρχουν πολυάριθμες προκλήσεις σχετικά με την εφαρμογή της μεθόδου εν πλω. Τα προβλήματα που χρειάζεται να αντιμετωπιστούν έχουν αρχικά να κάνουν με τον περιορισμένο διαθέσιμο χώρο στο πλοίο. Οι περιορισμοί σχετικά με το ύψος των στηλών θα πρέπει να αντισταθμιστούν με μεγαλύτερες διαμέτρους και με αντίστοιχα αυξημένους λόγους παροχών L/G. Επιπρόσθετα, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας μιας διάταξης χημικής απορρόφησης σε υπεράκτιες εφαρμογές δημιουργούνται προβλήματα που προκύπτουν από την κεκλιμένη κίνηση του πλοίου ή άλλης πλωτής εγκατάστασης. Συγκεκριμένα, η αύξηση της γωνίας προκαλεί κακή κατανομή των ρευστών μέσα στις στήλες, μείωση του υγρού παρακρατήματος και της ενεργής επιφάνειας και κατά συνέπεια μείωση της απόδοσης της δέσμευσης [2.51]. Τέλος, η σημαντικότερη δυσκολία στην εφαρμογή της είναι το ενεργειακό κόστος για την αναγέννηση του διαλύματος που επιβαρύνει την κινητήρια ισχύ του πλοίου. Ο Luo [2.52] μελέτησε μία περίπτωση εφαρμογής διάταξης χημικής απορρόφησης με MEA σε πλοίο. Η μελέτη αναφέρεται σε ένα φορτηγό πλοίο μεσαίου μεγέθους με εγκατεστημένους δύο κινητήρες diesel Wärtsilä για την κάλυψη της ισχύος πρόωσης συνολικής ισχύος 17 MW και τρεις βοηθητικούς ηλεκτροκινητήρες συνολικής ισχύος 3MW<sub>e</sub>. Το πλοίο διαθέτει επίσης σύστημα ανάκτησης θερμότητας (WHR) από τα καυσαέρια με σκοπό την εξοικονόμηση ενέργειας. Κατά την έρευνα προσομοιώθηκε η εγκατάσταση χημικής απορρόφησης με χρήση MEA με σκοπό να εκτιμηθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος. Το απαιτούμενο ύψος των στηλών προέκυψε αρκετά υψηλό (12.5 μέτρα για τον απορροφητή). Διαπιστώθηκε ότι η θερμότητα που προκύπτει από την ανάκτηση δεν επαρκεί για την αναγέννηση, συνεπώς προσομοιώθηκε η περίπτωση απευθείας οδήγησης των καυσαερίων στον αναγεννητή και στη συνέχεια εισαγωγής τους στον απορροφητή προς καθαρισμό, με κατάργηση του συστήματος

ανάκτησης θερμότητας. Στην περίπτωση αυτή επιτυγχάνεται δέσμευση του CO<sub>2</sub> κατά 73%, οδηγώντας σε έλλειψη ισχύος 2.18 MW<sub>e</sub> σε σχέση με την περίπτωση αναφοράς χωρίς σύστημα δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Η απαιτούμενη θερμότητα αναγέννησης υπολογίστηκε ίση με 7.8 MW<sub>th</sub>.

### 2.3.5 Μοντελοποίηση συστημάτων χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub>

Στην παρούσα ενότητα θα πραγματοποιηθεί ανασκόπηση των μεθόδων μοντελοποίησης συστημάτων χημικής απορρόφησης και θα περιγραφούν τα απαραίτητα βήματα για την προσομοίωση της διαδικασίας.

#### 2.3.5.1 Προαπαιτούμενα μοντέλου

Το φαινόμενο της χημικής απορρόφησης περιλαμβάνει σύνθετους μηχανισμούς θερμοδυναμικής και χημικής φύσεως καθώς συνυπάρχουν απορροφητικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και χημικές αντιδράσεις. Μία επιπλέον ιδιομορφία της χημικής απορρόφησης είναι και ο ρυθμός των χημικών αντιδράσεων ο οποίος μπορεί να κυμαίνεται σε ένα πολύ μεγάλο εύρος, από πολύ χαμηλός (αργές αντιδράσεις) έως πολύ υψηλός (πολύ γρήγορες αντιδράσεις) [2.53]. Συνεπώς, η μοντελοποίηση αυτών των μηχανισμών αποτελεί πρόκληση και απαιτεί πολυεπίπεδο σχεδιασμό. Το ιδανικό μοντέλο θα πρέπει να είναι αρκετά σύνθετο ώστε να περιγράφει την πολυπλοκότητα της διαδικασίας αλλά και σχετικά διαχειρίσιμο ώστε να είναι εφικτή η επίλυσή του [2.53]. Ένα θερμοδυναμικό μοντέλο που προσομοιώνει τη χημική απορρόφηση θα πρέπει μέσα από τις κατάλληλες εξισώσεις να περιγράφει τα εξής: τη χημική ισορροπία, την ισορροπία αερίου-υγρού, τη σύσταση της υγρής φάσης, την ενέργεια αναγέννησης και τη μάζα των δύο φάσεων [2.54].

#### 2.3.5.2 Κύριες προσεγγίσεις μοντελοποίησης

Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις για τη μοντελοποίηση των διεργασιών χημικής απορρόφησης: τα μοντέλα ισορροπίας και τα μοντέλα ρυθμού (ή μοντέλα μη ισορροπίας). Τα μοντέλα ισορροπίας θεωρούν ισορροπία των δύο φάσεων σε κάθε στάδιο της διαδικασίας [2.55]. Τα μοντέλα ρυθμού λαμβάνουν υπόψη τους πραγματικούς ρυθμούς αντίδρασης και είναι πιο ακριβή από τα μοντέλα ισορροπίας αφού η φυσική ισορροπία σπάνια επιτυγχάνεται σε πραγματικές συνθήκες.

Τα μοντέλα ισορροπίας θεωρούν ότι η μεταφορά μάζας είναι γρήγορη και συνεχής. Συνεπώς, είναι περισσότερο εφαρμόσιμα και ακριβή για χημικά διαλύματα που χαρακτηρίζονται από υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης, όπως για παράδειγμα οι πρωτοταγείς αμίνες. Τα μοντέλα ισορροπίας εφαρμόζουν εξισώσεις που εκφράζουν ισοζύγια μάζας και θερμότητας, εξισώσεις ισορροπίας και συνθήκες αθροίσματος μοριακών κλασμάτων οι οποίες ονομάζονται και εξισώσεις MESH (Material balance, Equilibrium equations, Sum conditions, Heat balance). Συνήθως, τα μοντέλα αυτά βασίζονται στον καθορισμό θεωρητικών βαθμίδων κατά μήκος της απορροφητικής στήλης στις οποίες θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης. Οι βαθμίδες χρησιμοποιούν ένα ισοδύναμο ύψος θεωρητικών δίσκων (Height Equivalent of Theoretical Plate, HETP) και θεωρείται ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ των ρευμάτων που



εξέρχονται από κάθε δίσκο [2.56]. Οι θεωρητικές βαθμίδες μπορεί να αντιστοιχούν σε πραγματικές βαθμίδες της στήλης, στην περίπτωση στήλης με δίσκους ή ισοδύναμες βαθμίδες για στήλης με πληρωτικό υλικό.

### 2.3.5.3 Μοντέλα μεταφοράς μάζας

Στη βιβλιογραφία συναντώνται διαφορετικές προσεγγίσεις για την περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς μάζας ανάμεσα στην υγρή και την αέρια φάση. Οι κυρίαρχες προσεγγίσεις είναι η θεωρία των δύο φιλμ και η θεωρία της διείσδυσης.

Η θεωρία των δύο φιλμ ή μεμβρανών [2.57] περιλαμβάνει την ύπαρξη δύο πολύ λεπτών περιοχών (φιλμ) παρακείμενων στη διεπιφάνεια επαφής των δύο ρευστών, οι οποίες διαχωρίζουν την διεπιφάνεια από τον κύριο όγκο του ρευστού. Το μοντέλο αυτό θεωρεί ότι το σύνολο της αντίστασης μεταφοράς μάζας και θερμότητας είναι συγκεντρωμένο σε αυτά τα δύο φιλμ ενώ το υπόλοιπο μέρος των ρευστών βρίσκεται σε ισορροπία. Η θεωρία των δύο φιλμ χρησιμοποιείται περισσότερο στα μοντέλα ρυθμού αντίδρασης και πολύ συχνά χρησιμοποιείται η παραδοχή ότι οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μόνο στο υγρό φιλμ στην περίπτωση που οι αντιδράσεις μπορούν να χαρακτηριστούν ως γρήγορες [2.58]. Μία σημαντική παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη στα δισδιάστατα μοντέλα είναι το πάχος των φιλμ το οποίο υπολογίζεται συνήθως από εμπειρικές σχέσεις. Η θεωρία των δύο φιλμ περιγράφεται από τον πρώτο νόμο του Fick με βάση τον οποίο η ροή μάζας για δυαδικά συστήματα δίνεται από την Εξίσωση (2.1).

$$N_A = -CD_{A,B} \frac{dx_A}{dx} = -D_{A,B} \frac{dC_A}{dx}, \quad 0 < x < \delta_n \quad (2.1)$$

όπου  $N$  η ροή κάθε συστατικού,  $\delta$  το πάχος του φιλμ και  $D$  ο συντελεστής διάχυσης. Τέτοιες σχέσεις εκφράζουν την εξάρτηση της μεταφοράς μάζας από τις φυσικές ιδιότητες καθώς και την υδροδυναμική του συστήματος και μπορούν να αναζητηθούν στη βιβλιογραφία [2.59].

Το δεύτερο κυρίαρχο μοντέλο, η θεωρία της διείσδυσης, περιγράφηκε από τον Higbie το 1935 [2.60]. Θεωρεί ότι η διάχυση είναι μία ασταθής διαδικασία κατά την οποία τα μόρια του διαλύματος βρίσκονται σε μία διαρκή κίνηση και συγκεντρώνονται στη διεπιφάνεια επαφής όπου και παραμένουν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια κάποια από αυτά διεισδύουν και διαπερνούν τη διεπιφάνεια ενώ τα υπόλοιπα επιστρέφουν και αναμειγνύονται και πάλι με τον κύριο όγκο της φάσης. Η διαδικασία περιγράφεται από τον δεύτερο νόμο του Fick, ο οποίος λαμβάνει τη μορφή της Εξίσωσης (2.2) για δυαδικό σύστημα με οριακές συνθήκες.

$$D_{A,B} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.2)$$

Για  $t=0$ ,  $C_A = C_{A0} = 0$

Για  $x=0$ ,  $C_A = C_i$

Για  $x \rightarrow \infty$ ,  $C_A = C_{A0} = 0$

Στις περιπτώσεις όπου εξετάζονται συστήματα ηλεκτρολυτών, όπως είναι το νερό ή τα διαλύματα αμινών, η επίδρασή τους δεν μπορεί να αγνοηθεί. Τα συστήματα με ηλεκτρολύτες συχνά προσεγγίζονται με τον προσδιορισμό της ελεύθερης (ή πλεονάζουσας) ενέργειας Gibbs. Η ενέργεια Gibbs είναι ένας συνδυασμός δύο συνιστωσών, αφενός σε αλληλεπίδραση μεγάλης εμβέλειας που οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ ιόντων και αφετέρου σε αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας μεταξύ όλων των σωματιδίων (ιόν-ιόν, μόριο-μόριο, μόριο-ιόν) [2.61]. Τα μοντέλα αυτά συνήθως υπολογίζουν τους συντελεστές ενεργότητας με τις εξισώσεις Debye-Hunkel.

#### 2.3.5.4 Θερμοδυναμικά μοντέλα

Ένα σημαντικό κομμάτι της μοντελοποίησης της χημικής απορρόφησης είναι η ανάπτυξη ενός επαρκούς θερμοδυναμικού μοντέλου που περιγράφει την ισορροπία των δύο φάσεων. Η κύρια πρόκληση τέτοιων μοντέλων είναι ο προσδιορισμός της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> πάνω από ένα υδατικό διάλυμα αλκανολαμίνης (ή άλλου διαλύματος) και η ποσοτικοποίηση της απαραίτητης ενέργειας για την αναγέννηση του διαλύματος. Οι κυριότερες προσεγγίσεις θερμοδυναμικών μοντέλων δίνονται παρακάτω.

##### **Μοντέλο Kent-Eisenberg**

Οι Kent και Eisenberg πρότειναν το πρώτο μοντέλο [2.62] που περιέγραψε την απορρόφηση CO<sub>2</sub> από διαλύματα MEA. Το μοντέλο αυτό είναι ένα μοντέλο ισορροπίας αλλά χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της απλότητάς του. Οι Kent και Eisenberg περιέγραψαν την ισορροπία των δύο φάσεων μέσω σταθερών Henry. Ένα βασικό μειονέκτημα στην εφαρμογή του μοντέλου είναι ότι δεν μπορεί να προβλέψει τη σύσταση των δύο φάσεων [2.54]. Το μοντέλο τροποποιήθηκε και βελτιώθηκε από τους Kririphat και Tonliwachwuthikul [2.63], προβλέποντας τη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα 2-αμινο-2-μεθυλο-1-προπανόλη (AMP).

##### **Μοντέλο Electrolyte Non-Random Two-Liquid (e-NRTL)**

Ένα ευρέως αποδεκτό και διαδεδομένο μοντέλο που βασίζεται στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι το e-NRTL το οποίο προτάθηκε από τον Chen [2.61]. Είναι αξιοσημείωτο ότι το μοντέλο ενσωματώθηκε στο εμπορικό λογισμικό Aspen Plus και έχει τροποποιηθεί από πολλούς ερευνητές. Το μοντέλο e-NRTL χρησιμοποιείται για τη συσχέτιση των συντελεστών μέσης ιοντικής ενεργότητας για συστήματα που περιλαμβάνουν μείγματα ηλεκτρολυτών. Το μοντέλο ενσωματώνει δύο κύριες παραδοχές. Θεωρεί ότι συνυπάρχει τοπική ηλεκτροουδετερότητα και ταυτόχρονα ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων έτσι ώστε κάθε ιόν να χαρακτηρίζεται από έναν γειτονικό χώρο που αποτελείται από μόρια και αντίθετα φορισμένα ιόντα.

##### **Μοντέλα EoS/ G<sup>E</sup>**

Μία παραλλαγή των μοντέλων ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G<sup>E</sup>) είναι τα μοντέλα EoS/ G<sup>E</sup> που ονομάζονται και μοντέλα καταστατικής εξίσωσης που χρησιμοποιούν την ενέργεια

Gibbs. Τα μοντέλα αυτά προσδιορίζουν την ενέργεια Gibbs μέσω καταστατικών εξισώσεων. Το πρώτο μοντέλο  $EoS/G^E$  προτάθηκε από τους Chunxi και Furst [2.64] και περιλαμβάνει μία ειδικά τροποποιημένη καταστατική εξίσωση η οποία λαμβάνει υπόψη τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στην υγρή φάση. Το μοντέλο UNIQUAC είναι επίσης ένα από τα κλασικά μοντέλα για τον προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας μέσω καταστατικών εξισώσεων. Το UNIQUAC υπολογίζει τους συντελεστές ενεργότητας σε σχέση με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Το μοντέλο UNIFAC είναι ένα μοντέλο της ίδιας κατηγορίας που μπορεί να χαρακτηριστεί ως μοντέλο που χρησιμοποιεί τη μέθοδο της ομαδικής συνεισφοράς. Βασίζεται στο μοντέλο UNIQUAC με τη διαφορά ότι θεωρεί τα μόρια ως ομάδες στοιχείων. Χρησιμοποιώντας δεδομένα για τα επιμέρους στοιχεία καθίσταται δυνατή η πρόβλεψη της ενεργότητας κάθε μορίου που αποτελείται από τμήματα των οποίων οι ιδιότητες είναι γνωστές [2.64].

### **Μοντέλο SAFT**

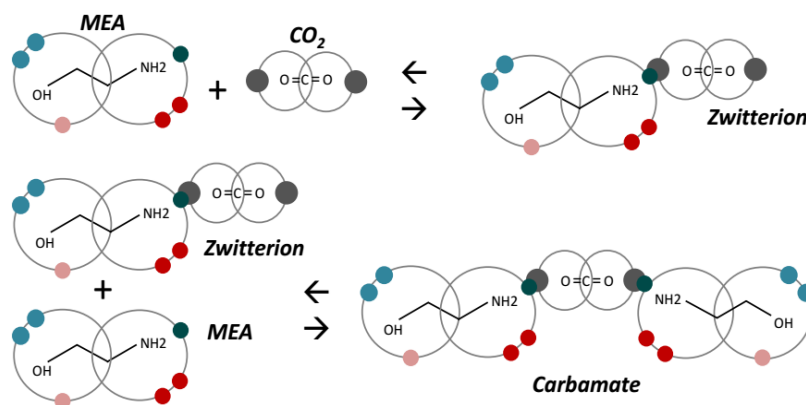
Το μοντέλο SAFT (Statistical Association Fluid Theory) χρησιμοποιεί και αυτό μία καταστατική εξίσωση, την εξίσωση SAFT, αλλά προσδιορίζει την πλεονάζουσα ενέργεια Helmholtz αντί της Gibbs. Το μοντέλο SAFT δεν προαπαιτεί τη γνώση των σταθερών ισορροπίας όπως τα άλλα μοντέλα αλλά βασίζεται σε μία σειρά παραμέτρων και ιδιοτήτων. Συνεπώς, η ακρίβεια των υπολογισμών των καταστατικών εξισώσεων SAFT σε περιπτώσεις όπου οι τοπικές ιδιότητες του ρευστού παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις, είναι χαμηλή [2.65].

#### *2.3.5.5 Μοντέλα Κινητικής Αντιδράσεων*

Το πρώτο βήμα για την προσέγγιση της κινητικής της χημικής απορρόφησης του  $CO_2$  είναι ο προσδιορισμός των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην υγρή φάση. Ο τύπος των αντιδράσεων που λαμβάνονται υπόψη εξαρτάται από τις παραδοχές για τον μηχανισμό αντίδρασης μεταξύ του  $CO_2$  και του διαλύματος. Υπάρχουν τρεις κύριες προσεγγίσεις για τον μηχανισμό αντίδρασης μεταξύ του  $CO_2$  και των διαλυμάτων αμινών, ο μηχανισμός διπολικού ιόντος, ο μηχανισμός τριών μορίων (termolecular) και ο μηχανισμός αλκαλικής ενυδάτωσης (based-catalyzed hydration).

### **Μηχανισμός διπολικού ιόντος (zwitterion mechanism)**

Ο μηχανισμός διπολικού ιόντος προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Carlow [2.67], βελτιώθηκε από τον Danckwerts [2.33] και πρόκειται για το επικρατέστερο μοντέλο κινητικής αντίδρασης. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο αντίδρασης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα έρευνα, το διάλυμα αντιδρά με το  $CO_2$  και αρχικά σχηματίζει ενδιάμεσα διπολικά ιόντα (zwitterions) τα οποία στη συνέχεια υφίστανται αποπρωτονίωση από μία βασική ένωση με αποτέλεσμα μία καρβαμική (carbamate) [2.68]. Η διαδικασία της δημιουργίας της καρβαμικής ένωσης φαίνεται στο Σχήμα 2-7.



Σχήμα 2-7: Μηχανισμός διπολικού ιόντος (zwitterion mechanism) [2.69].

### Μηχανισμός τριών μορίων

Ο μηχανισμός των τριών μορίων δεν διαφέρει σημαντικά από τον μηχανισμό διπολικού ιόντος. Η προσέγγιση αυτή θεωρεί ότι τα ενδιάμεσα στάδια του μηχανισμού διπολικού ιόντος, δηλαδή ο σχηματισμός του ιόντος και η αποπρωτονίωση συμβαίνουν ταυτόχρονα.

### Μηχανισμός αλκαλικής ενυδάτωσης

Πρόκειται για έναν μηχανισμό που περιγράφει την αντίδραση των τριτοταγών αμινών με το CO<sub>2</sub>, καθώς αυτή η κατηγορία αμινών δεν αντιδρά άμεσα με τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα. Σύμφωνα με τους Donaldson and Nguyen [2.70] η παρουσία μιας τριτοταγούς αμίνης σε ένα υδατικό διάλυμα, ουσιαστικά έχει καταλυτική δράση στην υδρόλυση του διοξειδίου του άνθρακα.

Σε γενικές γραμμές, κατά την αντίδραση των πρωτοταγών και των δευτεροταγών καθώς και των στερικά παρεμποδισμένων αμινών με το CO<sub>2</sub> κυριαρχεί ο μηχανισμός διπολικού ιόντος, ενώ η αντίδραση με τις τριτοταγείς περιγράφεται συνήθως από τον μηχανισμό αλκαλικής ενυδάτωσης [2.71].

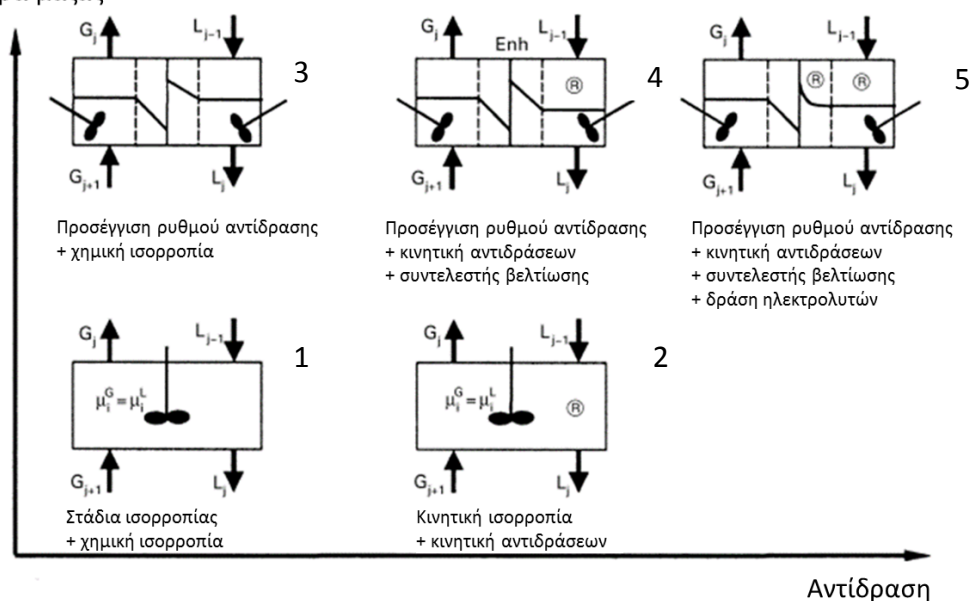
Οι ανωτέρω μηχανισμοί αντίδρασης που πραγματοποιούνται στην υγρή φάση χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τις αντιδράσεις ισορροπίας και τις αντιδράσεις που διέπονται από την κινητική. Οι αντιδράσεις ισορροπίας θεωρούνται πολύ γρήγορες έτσι ώστε μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει χημική ισορροπία, ενώ οι αντιδράσεις κινητικής λαμβάνουν υπ' όψιν την κινητική της αντίδρασης. Οι σταθερές ισορροπίας ή ρυθμού ανάλογα με την περίπτωση είναι βασικές παράμετροι του μοντέλου, καθώς είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό της σύστασης της υγρής φάσης. Οι εκφράσεις των σταθερών αυτών προκύπτουν συνήθως από πειραματικά δεδομένα και εκφράζονται ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας.

#### 2.3.5.6 Βιβλιογραφική ανασκόπηση ολοκληρωμένων μοντέλων

Μετά από ενδελεχή έρευνα στα διαθέσιμα στη διεθνή βιβλιογραφία μοντέλα που περιγράφουν την χημική απορρόφηση CO<sub>2</sub>, επιλέχθηκαν ορισμένα στατικά και δυναμικά χαρακτηριστικά μοντέλα, τα χαρακτηριστικά των οποίων εμπεριέχονται στους Πίνακες 2-4 και 2-5.

Τα μοντέλα έχουν κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με τα πέντε επίπεδα πολυπλοκότητας του Σχήματος 2-8 που έχουν προταθεί από τον Kenig [2.53]. Το πιο απλό επίπεδο ξεκινάει από το κάτω αριστερά μέρος του σχήματος και χαρακτηρίζει τα απλά μοντέλα ισορροπίας βαθμίδων. Τα μοντέλα αυτά θεωρούν την ύπαρξη φυσικής ισορροπίας χωρίς να λαμβάνουν υπόψιν αντιδράσεις στις θεωρητικές βαθμίδες. Το επόμενο επίπεδο, κινούμενοι προς τα δεξιά, είναι το μοντέλο ισορροπίας που περιλαμβάνει και την κινητική των αντιδράσεων. Τα μοντέλα αυτής της κατηγορίας λαμβάνουν υπόψιν την κινητική των αντιδράσεων του κύριου όγκου του υγρού ή και τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο φιλμ ανάλογα με την πολυπλοκότητα και την ακρίβειά τους. Σχετικά με αυτήν την κατηγορία, η θεώρηση ενός μοντέλου ισορροπίας που συνδυάζει και αντιδράσεις κινητικής δεν είναι συνεπής από φυσική άποψη. Παρ'όλα αυτά ο τύπος αυτού του μοντέλου χρησιμοποιείται συχνά στην βιβλιογραφία. Στο άνω επίπεδο του Σχήματος 2-8 και ξεκινώντας από τα αριστερά, το πιο απλό μοντέλο ρυθμού αντίδρασης περιλαμβάνει τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας και προχωρώντας προς τα δεξιά προσθέτει επιπλέον χαρακτηριστικά όπως την κινητική των αντιδράσεων και την επίδραση των ηλεκτρολυτών. Τα μοντέλα έχουν αριθμηθεί από το 1 έως το 5 ξεκινώντας από το απλούστερο (μοντέλο ισορροπίας με χημική ισορροπία) έως το πιο σύνθετο (μοντέλο ρυθμού αντίδρασης με αντιδράσεις στο φιλμ και επίδραση ηλεκτρολυτών) ώστε να κατηγοριοποιηθούν στους Πίνακες 4-4 και 4-5.

Μεταφορά μάζας



Σχήμα 2-8: Επίπεδα πολυπλοκότητας μοντέλων χημικής απορρόφησης

Πίνακας 2.4: Στατικά μοντέλα χημικής απορρόφησης από τη βιβλιογραφία

Ερευνητής	Τύπος	Διάλυμα	Διάταξη	Πειραματικά δεδομένα για επαλήθευση	Ανάλυση ευαισθησίας
Mores et al. [2.72]	2	MEA	Απορροφητής/Αναγεννητής	Πιλοτική διάταξη του Separation Research Program (SRP) στο Πανεπιστήμιο του Texas Austin [2.73]	Δεν πραγματοποιήθηκε
Khan et al. [2.74]	4	MEA	Απορροφητής	Πιλοτικές διατάξεις [2.75] και [2.76] και βιομηχανική [2.77]	Διαφορετικές σχέσεις για τον συντελεστή μεταφοράς μάζας
Kucka et al. [2.78]	5	Αμίνες	Απορροφητής	Πιλοτική διάταξη [2.75] και βιομηχανική [2.77]	Διαφορετικές σχέσεις για την κινητική των αντιδράσεων
Bolhår-Nordenkam pf et al. [2.79]	4	MDEA	Απορροφητής/Αναγεννητής	Βιομηχανική διάταξη MDEA	Δεν πραγματοποιήθηκε
Gabrielsen [2.25]	4	AMP	Απορροφητής	Πιλοτική διάταξη [2.75]	Επιφανειακή τάση, σταθερά Henry, διάχυση CO <sub>2</sub> στο υγρό διάλυμα
Puxty et al. [2.80]	5	Μείγματα αμμωνίας/αμινών	Απορροφητής	Πιλοτική στήλη διαβρεχόμενου τοιχώματος [2.80]	Δεν πραγματοποιήθηκε
Al-Baghli et al. [2.81]	4	MEA και DEA	Απορροφητής	Δεν έγινε επαλήθευση	Δεν πραγματοποιήθηκε

Πίνακας 2.5: Δυναμικά μοντέλα χημικής απορρόφησης από τη βιβλιογραφία

Ερευνητής	Τύπος	Διάλυμα	Διάταξη	Πειραματικά δεδομένα για επαλήθευση	Ανάλυση ευαισθησίας
Kvamsdal et al. [2.82]	4	ΜΕΑ	Απορροφητής	Πιλοτική διάταξη του Separation Research Program (SRP) στο Πανεπιστήμιο του Texas Austin [2.73]	Δεν πραγματοποιήθηκε
Ghaemi et al. [2.83]	4	Αμμωνία	Απορροφητής	Πιλοτική στήλη	Δεν πραγματοποιήθηκε
Kenig et al. [2.59]	5	Υδατική αμμωνία	Απορροφητής	Πιλοτική διάταξη στην βιομηχανική μονάδα August Thyssena στο Duisburg [2.84]	Δεν πραγματοποιήθηκε
Harun et al. [2.13]	4	ΜΕΑ	Απορροφητής/Αναγεννητής	Αποτελέσματα λογισμικού Aspen	Δεν πραγματοποιήθηκε
Jayarathna et al. [2.85]	4	ΜΕΑ	Απορροφητής	Πιλοτική διάταξη του Separation Research Program (SRP) στο Πανεπιστήμιο του Texas Austin [2.73]	Δεν πραγματοποιήθηκε
Lawal et al. [2.86]	5	ΜΕΑ	Απορροφητής/Αναγεννητής	Πιλοτική διάταξη του Separation Research Program (SRP) στο Πανεπιστήμιο του Texas Austin [2.73]	Δεν πραγματοποιήθηκε

## 2.4 Φυσική προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα

Η φυσική προσρόφηση του CO<sub>2</sub> περιλαμβάνει την δέσμευση των μορίων του διοξειδίου του άνθρακα από στερεά πορώδη υλικά και είναι ένα φαινόμενο αντιστρεπτό όπως έχει ήδη αναφερθεί στην Ενότητα 2.2.2. Συγκεκριμένα, στην παρούσα έρευνα θα μελετηθεί περαιτέρω το φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης και αναγέννησης με εναλλαγές της πίεσης.

### 2.4.1 Τυπικά προσροφητικά υλικά

Υπάρχουν πολυάριθμα υλικά αποδοτικά για εφαρμογές φυσικής προσρόφησης CO<sub>2</sub>. Τα περισσότερα προσροφητικά υλικά είναι υλικά με μεγάλο πορώδες, στα οποία η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως από τα τοιχώματα των εσωτερικών πόρων ή σε συγκεκριμένες θέσεις εντός του σωματιδίου. Τα τυπικά υλικά που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη ενότητα περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.



Σχήμα 2-9: Τυπικά προσροφητικά υλικά. (1) Ενεργοποιημένος Άνθρακας, (2) Ζεόλιθος, (3) Silica gel

#### 2.4.1.1 Ενεργοποιημένος άνθρακας

Τα προσροφητικά υλικά με βάση τον ενεργό άνθρακα μπορεί έχουν διάφορες μορφές και τα πιο συνήθη είναι ο πορώδης ενεργοποιημένος άνθρακας, το γραφένιο ή οι νανοσωλήνες άνθρακα (nanotubes). Οι διάφοροι τύποι ενεργού άνθρακα πολλές φορές προτιμώνται από τα άλλα προσροφητικά υλικά λόγω του χαμηλού κόστους τους και της μεσαίας προσροφητικής τους ικανότητας, χαρακτηριστικό το οποίο διευκολύνει τη διαδικασία εκρόφησης [2.87]. Συγκεκριμένα, η θερμότητα προσρόφησης του ενεργοποιημένου άνθρακα είναι περίπου -30 kJ/mol ενώ των ζεόλιθων είναι περίπου -36 kJ/mol γεγονός που μειώνει τις ενεργειακές απαιτήσεις της αναγέννησης του υλικού [2.88]. Στα πλεονεκτήματα του ενεργοποιημένου άνθρακα είναι και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μεγάλου εύρους θερμοκρασιών και πιέσεων [2.89]. Οι συνήθεις εφαρμογές του αφορούν διεργασίες διαχωρισμού αερίων και καθαρισμού υγρών ενώ η χρήση του σε μονάδες ψύξης με προσρόφηση είναι πολλά υποσχόμενη. Επιπλέον, είναι ένα υλικό χαμηλού κόστους, φιλικό προς το περιβάλλον και η σύνθεσή του μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους ([2.90],[2.91]).

#### 2.4.1.2 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι αυστηρά δομημένα μικροπορώδη αργιλοπυριτικά υλικά που προέρχονται από τον πολυμερικό συνδυασμό τετράεδρων TO<sub>4</sub> [2.92], όπου T= Si<sup>+4</sup> ή/και Al<sup>+3</sup>. Τα



τετράεδρα είναι διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να ορίζουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο από διάκενα και πόρους μοριακών διαστάσεων ([2.93],[2.94]). Διαφορετικές αναλογίες Si/Al σχηματίζουν ζεόλιθους διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων και κατά συνέπεια διαφορετικής προσροφητικής ικανότητας. Υπάρχουν πάνω από 190 είδη ζεόλιθων εκ των οποίων οι 40 περίπου είναι φυσικοί ενώ οι υπόλοιποι είναι τεχνητά κατασκευασμένοι στο εργαστήριο [2.95]. Από μελέτες προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορους τύπους ζεόλιθου έχει προκύψει ότι ένας πολύ αποδοτικός ζεόλιθος είναι ο 13X ο οποίος είναι ένας τύπος συνθετικού ζεόλιθου με πολύ καλή προσροφητική ικανότητα του CO<sub>2</sub> από μείγματα CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> [2.96]. Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως η μείωση της απόδοσής τους λόγω της παρουσίας υγρασίας στο αέριο. Επιπλέον, η επιλεκτικότητα των ζεόλιθων προς το διοξείδιο του άνθρακα έναντι άλλων αερίων (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, κτλ.) που περιέχονται στα καυσαέρια ή σε αέρια καύσιμα είναι χαμηλή, με αποτέλεσμα την ταχύτερη μείωση της χωρητικότητάς τους σε αυξημένες θερμοκρασίες άνω των 30 °C [2.97].

#### 2.4.1.3 Μεταλλικές οργανικές δομές

Τα μεταλλο-οργανικά υλικά (MOFs) είναι μικροπορώδεις δομές πολυμορφικού τύπου με πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια [2.95]. Δημιουργούνται από την ένωση μεμονωμένων μεταλλικών κατιόντων ή ομάδες αυτών με οργανικούς υποκαταστάτες. Η ικανότητά τους να ενσωματώνουν διάφορους οργανικούς υποκαταστάτες επιτρέπει κατά τη σύνθεσή τους ευελιξία ως προς το μέγεθος και το σχήμα των πόρων, το χημικό δυναμικό των προσροφητικών επιφανειών και κατά συνέπεια την επιλεκτικότητά τους, την κινητική και τη χωρητικότητα [2.88]. Έτσι, το μέγεθος των πόρων τους μπορεί να κυμαίνεται από μερικά angstroms έως μερικά νανόμετρα ανάλογα με τις οργανικές δομές και τα μεταλλικά ιόντα που συνδυάζονται. Υπάρχει τεράστια ποικιλία υλικών MOF και συγκεκριμένα το 2012 υπήρχαν διαθέσιμες 37.241 δομές [2.98]. Η προσρόφηση CO<sub>2</sub> από MOFs είναι πιο αποδοτική υπό χαμηλές πιέσεις. Για τέτοιες εφαρμογές υπό πιέσεις περίπου 0.1 atm η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται κυρίως από τη θερμότητα προσρόφησης και όχι από τις δομικές παραμέτρους όπως η ειδική επιφάνεια ή το μέγεθος του πόρου [2.99]. Τέλος στα μειονεκτήματα των MOFs συμπεριλαμβάνεται και η ευαισθησία τους σε υψηλές θερμοκρασίες με κίνδυνο να καταστραφεί η δομή τους και η μείωση της απόδοσής τους παρουσία υγρασίας.

#### 2.4.1.4 Silica Gel

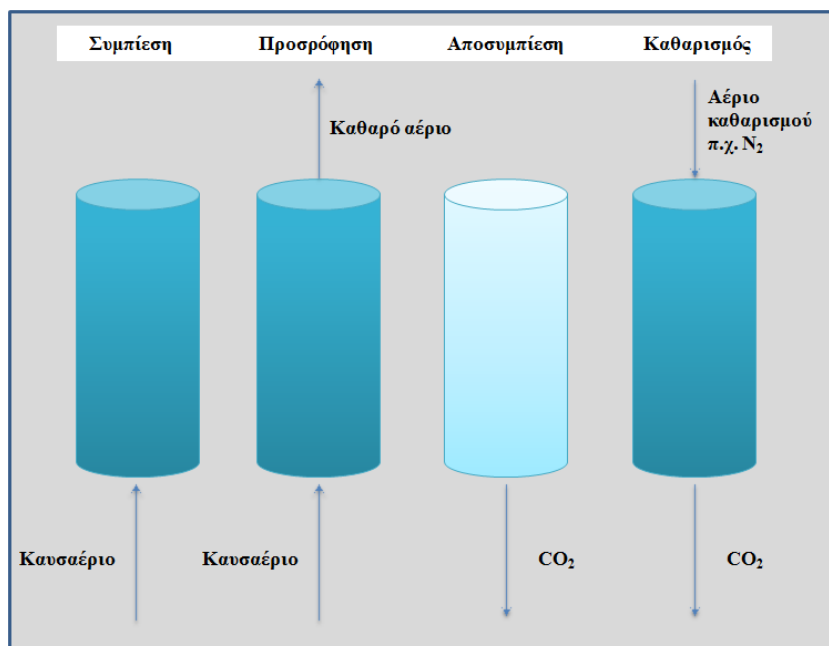
Το Silica Gel είναι ένα είδος άμορφου συνθετικού πυριτίου σε μορφή γέλης. Αποτελείται από ένα άκαμπτο δίκτυο υλικού που αποτελείται από πολύ μικρούς κόκκους ενυδατωμένου SiO<sub>4</sub>. Το silica gel είναι ένα υλικό χαμηλού κόστους, ευρέως διαδεδομένο και πολύ αποδοτικό για εφαρμογές προσρόφησης κυρίως με σκοπό την αφύγγραση. Παρόλα αυτά δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτικό στην δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα και σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται τροποποιημένο, για παράδειγμα εμβαπτισμένο σε αμίνες με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

#### 2.4.1.5 Τροποποιημένα προσροφητικά υλικά- Μέθοδος του εμποτισμού

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η προσροφητική ικανότητα των στερεών προσροφητικών υλικών μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω μέσω της μεθόδου του εμποτισμού. Κατά τη μέθοδο αυτή, το υλικό εμβαπτίζεται σε κάποιο χημικό διάλυμα, συνήθως αμίνες, με σκοπό την αύξηση της αποτελεσματικότητάς του. Για παράδειγμα ζεόλιθοι εμβαπτισμένοι σε ΜΕΑ παρουσίασαν αυξημένη κατά έναν παράγοντα 1.6 απόδοση στους 30 °C [2.100]. Τα τροποποιημένα με αμίνες υλικά συνήθως απαιτούν μικρότερο κεφάλαιο εγκατάστασης, χαμηλότερα ποσά ενέργειας για την αναγέννησή τους και χαμηλότερες πιέσεις [2.101]. Η μέθοδος του εμποτισμού επιτρέπει την ενσωμάτωση υψηλών συγκεντρώσεων αμίνης σε σχέση με άλλες μεθόδους τροποποίησης υλικών αλλά περιλαμβάνει δυσκολίες ως προς την ανακύκλωση του υλικού.

#### 2.4.2 Περιγραφή διάταξης φυσικής προσρόφησης CO<sub>2</sub> με εναλλαγή πίεσης

Η προσρόφηση αερίων πραγματοποιείται συνήθως σε σταθεροποιημένες κλίνες (fixed beds). Η φυσική προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης (PSA) είναι μία κυκλική διαδικασία που περιλαμβάνει διαδοχικά βήματα τα οποία χαρακτηρίζονται από περιοδικές αλλαγές πίεσης και εφαρμόζεται συνήθως κατά την απομάκρυνση CO<sub>2</sub> από καυσαέρια συγκέντρωσης 5-15% v/v [2.102]. Το αρχικό στάδιο της προσρόφησης πραγματοποιείται συνήθως υπό αυξημένη πίεση ή ατμοσφαιρική έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η ικανότητα προσρόφησης ενώ κατά το στάδιο αναγέννησης η πίεση μειώνεται ώστε να απελευθερωθεί το προσροφημένο αέριο. Μία τυπική διάταξη μίας βαθμίδας φαίνεται στο Σχήμα 2-10. Κατά το στάδιο της συμπίεσης το αέριο εισέρχεται στην κλίνη προσροφητικού υλικού και ακολουθεί το στάδιο της προσρόφησης κατά το οποίο πραγματοποιείται η δέσμευση των ρύπων. Ταυτόχρονα, κατά το στάδιο αυτό το καθαρό αέριο εξέρχεται από το άνω τμήμα του προσροφητικού υλικού. Στη συνέχεια, η πίεση μειώνεται συνήθως με τη βοήθεια αντλίας κενού. Στο τελικό στάδιο του καθαρισμού (purge) εισέρχεται στην κλίνη αέριο καθαρισμού, το οποίο είναι συνήθως τμήμα του καθαρού αερίου που έχει προκύψει (π.χ. N<sub>2</sub>). Η διαδικασία αυτή έχει ως στόχο την απομάκρυνση επιπλέον ρύπων από το υλικό και την αποκατάσταση της πίεσης. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα δημοφιλής καθώς δεν απαιτείται θερμική ισχύς για την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού [2.103].

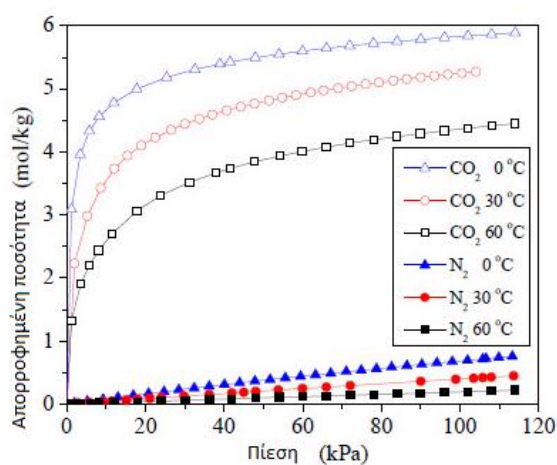


Σχήμα 2-10: Απλοποιημένη αναπαράσταση κυκλικής διεργασίας προσρόφησης με εναλλαγή πίεσης

### 2.4.3 Διαθέσιμα μοντέλα φυσικής προσρόφησης CO<sub>2</sub> με εναλλαγή πίεσης

#### 2.4.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης

Η προσρόφηση διαφόρων ουσιών από στερεά υλικά περιγράφεται από εμπειρικές ή ημι-εμπειρικές σχέσεις που ονομάζονται *ισόθερμες προσρόφησης* και εκφράζουν την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας στο υλικό ως συνάρτηση της μερικής πίεσής του (ή της συγκέντρωσης αν πρόκειται για υγρό) υπό σταθερή θερμοκρασία. Για τον προσδιορισμό των ισόθερμων υπάρχουν πολυάριθμα μοντέλα στη βιβλιογραφία. Για παράδειγμα, η κατανομή των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> από ζεόλιθο 13X για διάφορες θερμοκρασίες φαίνεται στο Σχήμα 2-11. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα η αυξημένη πίεση ευνοεί το φαινόμενο της προσρόφησης ενώ η συγκέντρωση ισορροπίας  $q$  αυξάνεται για χαμηλότερες τιμές της θερμοκρασίας υπό την οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση.



Σχήμα 2-11: Ισόθερμες προσρόφησης CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> από ζεόλιθο τύπου 13X για διάφορες θερμοκρασίες

Τα διάφορα μοντέλα που περιγράφουν το φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης διαφοροποιούνται συνήθως ως προς τις ισόθερμες που χρησιμοποιούν. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολυάριθμα εμπειρικά μοντέλα ισόθερμων για την προσρόφηση του CO<sub>2</sub> από διάφορα υλικά. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι ισόθερμες Langmuir και Toth για συστήματα που αφορούν μείγματα συστατικών.

Μία μεγάλη κατηγορία ισόθερμων είναι οι ισόθερμες *Langmuir* [2.104]. Σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir η μέγιστη προσρόφηση αντιστοιχεί σε ένα μονοεπίπεδο μοτίβο ενός απορροφητικού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή. Η ενέργεια προσρόφησης θεωρείται σταθερή και στην επιφάνεια του στερεού δεν πραγματοποιείται κίνηση της προσροφώμενης ουσίας. Το μαθηματικό μοντέλο των ισόθερμων Langmuir για μείγμα συστατικών  $i$  δίνεται από την Εξίσωσης (2.3).

$$q_i^* = \frac{q_{m,i} K_{eq,i} p_i}{1 + (\sum_i^n K_{eq,i} p_i)} \quad (2.3)$$

Όπου  $q_i^*$  η συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφώμενου υλικού,  $K_{eq,i}$  η σταθερά ισορροπίας που συνήθως δίνεται από εμπειρικές σχέσεις με θερμοκρασιακή συνάρτηση και  $p_i$  η μερική πίεση της προσροφώμενης ουσίας στο μείγμα αερίων. Η ποσότητα  $q_{m,i}$  εκφράζει τη μέγιστη συγκέντρωση που μπορεί να δεσμευτεί από το υλικό και δίνεται σταθερή από τη βιβλιογραφία.

Το μοντέλο ισόθερμης του *Toth* είναι μία εμπειρική τροποποίηση του Langmuir το οποίο βελτιώνει περαιτέρω το σφάλμα μεταξύ πειραματικών τιμών και προβλέψεων. Το μοντέλο Toth προτιμάται για ετερογενή συστήματα προσρόφησης που περιλαμβάνουν χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις προσροφώμενου μέσου. Η μαθηματική έκφραση των ισόθερμων Toth για συστήματα με παραπάνω από ένα συστατικά είναι η εξής [2.105]:

$$q_i^* = \frac{q_{m,i} K_{eq,i} p_i}{(1 + (\sum K_{eq,i} p_i)^{n_{mix}})^{n_{mix}}} \quad (2.4)$$

$$n_{mix} = \sum_i^n y_i n_i, \quad (2.5)$$

,όπου  $n$  είναι σταθερές παράμετροι του μοντέλου.

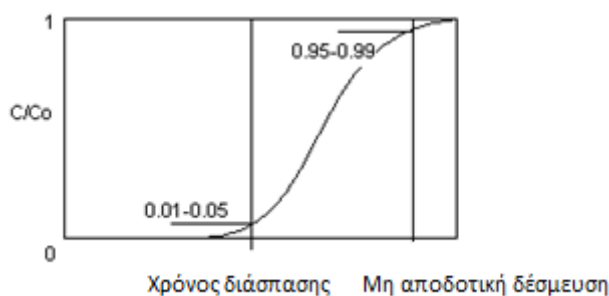
Άλλα γνωστά μοντέλα ισόθερμων είναι οι ισόθερμες Sips, Redlich Peterson, Freundlich, Temkin, κ.α.

#### 2.4.3.2 Καμπύλες διάσπασης (*breakthrough curves*)

Η απεικόνιση των συγκεντρώσεων κατά τη λειτουργία μιας σταθεροποιημένης κλίνης γίνεται συνήθως μέσω των καμπυλών διάσπασης. Για να εξηγηθεί η λογική αυτών των καμπυλών πρέπει πρώτα να περιγραφεί η κατανομή των συγκεντρώσεων κατά μήκος της κλίνης. Αρχικά, το φαινόμενο μεταφοράς μάζας πραγματοποιείται στην είσοδο της κλίνης. Αν το προσροφητικό μέσο περιέχει αρχικά μηδενική συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας, η συγκέντρωσή της στο διερχόμενο ρευστό μειώνεται κατά τη χωρική διάσταση και

τελικά μηδενίζεται στο τέλος της κλίνης, για ένα σωστά διαστασιοποιημένο σύστημα. Έτσι, η συγκέντρωση παρουσιάζεται μέσω του λόγου  $C/C_0$  ο οποίος συσχετίζει την αρχική συγκέντρωση στο ρευστό και την εκάστοτε συγκέντρωση στο προσροφητικό μέσο. Με την διέλευση περισσότερου ρευστού από την κλίνη το στερεό γίνεται κορεσμένο κοντά στην είσοδο και το κύριο φαινόμενο μεταφοράς μάζας πραγματοποιείται λίγο πιο μακριά από την είσοδο. Τελικά, με την παρέλευση του χρόνου ολόκληρη η μάζα του στερεού φτάνει σε κορεσμό με αποτέλεσμα στην έξοδο να μην είναι πια μηδενική η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας και να είναι απαραίτητη η αναγέννηση του υλικού.

Η απεικόνιση του λόγου  $C/C_0$  ως προς το χρόνο ονομάζεται *καμπύλη διάσπασης* ή *breakthrough curve*. Η καμπύλη του παραδείγματος στο Σχήμα 2-12 ξεκινάει από μηδενικές τιμές, φτάνει το σημείο διάσπασης (breakthrough time) το οποίο αποτελεί το χρονικό σημείο κατά το οποίο έστω και ελάχιστη συγκέντρωση ουσίας εξέρχεται από την κλίνη και τελικά φθάνει τη μονάδα στο χρονικό σημείο όπου έχει κορεστεί το σύνολο του υλικού. Ο λόγος  $C/C_0$  φθάνει τελικά στην τιμή της μονάδας καθώς δεν προσροφάται πλέον άλλο ρευστό συνεπώς η συγκέντρωση εισόδου είναι ίση με τη συγκέντρωση εξόδου.



Σχήμα 2-12: Παράδειγμα καμπύλης διάσπασης

#### 2.4.3.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μοντέλων προσρόφησης $CO_2$

Από τη βιβλιογραφία επιλέχθηκαν ορισμένα χαρακτηριστικά μοντέλα που περιγράφουν την προσρόφηση  $CO_2$  και παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2-6.

Πίνακας 2.6: Μοντέλα προσρόφησης CO<sub>2</sub> από τη βιβλιογραφία

Ερευνητής	Προσοροφητικό Υλικό	Τύπος Ισόθερμης
Dantas et al. [2.106]	Ζεόλιθος 13X	Toth
Ko et al. [2.107]	Ζεόλιθος 13X	Langmuir
Jung et al. [2.108]	Τροποποιημένο με αμίνες silica	Εφαρμογή της Langmuir σε πειραματικά δεδομένα
Dantas et al. [2.109]	Ενεργοποιημένος άνθρακας	Toth
Mofarahi et al. [2.110]	Ζεόλιθος 5A	Langmuir, Langmuir-Freundlich, Toth
Canevati et al. [2.111]	Ζεόλιθος 13X	Langmuir
Sabouni [2.112]	MOF CPM-5	Langmuir-Freundlich
Diagne et al. [2.113]	Ζεόλιθοι (5A, 13X, 4A)	Langmuir
Maring et al. [2.114]	Ζεόλιθος 13X, Ενεργοποιημένος άνθρακας, Mg-MOF-74	Δεν αναφέρεται
Zhang et al. [2.115]	Cu-TDPAT MOF	Από πειραματικά δεδομένα
Plaza et al. [2.116]	Microporous Biochar	Toth

## 2.5 Σύγκριση χημικής απορρόφησης και φυσικής προσρόφησης

Τα συστήματα χημικής απορρόφησης και φυσικής προσρόφησης είναι αρκετά διαδεδομένα ως τεχνολογίες δέσμησης CO<sub>2</sub> και προτιμώνται ως μέθοδοι που λαμβάνουν χώρα μετά την καύση λόγω της ευκολότερης ενσωμάτωσής τους σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις. Και οι δύο μέθοδοι χαρακτηρίζονται από αδιαμφισβήτητα πλεονεκτήματα αλλά και ορισμένα μειονεκτήματα κατά την εφαρμογή τους.

Η διάχυση των καυσαερίων στο δίκτυο εσωτερικών πόρων ενός μεσοπορώδους προσροφητικού μέσου είναι τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερη σε σχέση με τη διάχυση στη διεπιφάνεια των φάσεων σε συστήματα που λειτουργούν με υδατικά διαλύματα αμινών [2.117]. Συνεπώς στα προσροφητικά συστήματα παρατηρούνται υψηλότεροι ρυθμοί μεταφοράς μάζας. Επιπρόσθετα, τα φυσικά προσροφητικά μέσα είναι πιο οικονομικά από τα χημικά διαλύματα. Τα συστήματα προσρόφησης παρουσιάζουν μειονεκτήματα όπως η ευαισθησία στην υγρασία του καυσαερίου, η επιλεκτικότητά τους ως προς τη δέσμησης και άλλων συστατικών όπως το N<sub>2</sub> και το O<sub>2</sub> καθώς και το μεγάλο μέγεθος της εγκατάστασης σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Το γεγονός ότι τα προσροφητικά υλικά δεσμεύουν κι άλλες ουσίες μειώνει την καθαρότητα του τελικού ρεύματος CO<sub>2</sub>. Η τεχνολογία της προσρόφησης με εναλλαγή πίεσης και συγκεκριμένα η VPSA η οποία

πραγματοποιεί την αναγέννηση υπό πιέσεις κάτω της ατμοσφαιρικής δεν είναι ακόμα ώριμη τεχνολογικά ώστε να είναι δυνατή η ευρεία εφαρμογή της (TRL=3) [2.118].

Ένα βασικό μειονέκτημα της χημικής απορρόφησης έναντι της προσρόφησης είναι το υψηλότερο ενεργειακό κόστος για την αναγέννηση του υλικού. Η απαιτούμενη ενέργεια αναγέννησης για διαλύματα αμινών είναι 3-5 MJ/kg CO<sub>2</sub>, ενώ για συστήματα προσρόφησης μπορεί να κυμαίνεται σε ένα πολύ μεγάλο εύρος ανάλογα με το επίπεδο ανάκτησης του υλικού και τη φύση του υλικού με τιμές από 0.3 έως 3 MJ/kg CO<sub>2</sub> ([2.119],[2.120],[2.121],[2.122]). Το απαιτούμενο ενεργειακό κόστος για την αναγέννηση των προσροφητικών υλικών θα πρέπει να μελετάται πάντα συνυπολογίζοντας το επιθυμητό επίπεδο αναγέννησης και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Το κόστος της λειτουργίας μιας διάταξης χημικής απορρόφησης είναι περίπου \$30-\$80 ανά τόνο CO<sub>2</sub> που αποφεύγεται να εκλυθεί ενώ για την περίπτωση της προσρόφησης με εναλλαγή πίεσης το κόστος είναι \$30-\$50 ανά τόνο CO<sub>2</sub>. Στον ποσότητα «CO<sub>2</sub> που έχει αποφευχθεί» έχει αφαιρεθεί από το δεσμευμένο CO<sub>2</sub> το επιπλέον CO<sub>2</sub> που παράγεται από τη λειτουργία της διάταξης δέσμησης.

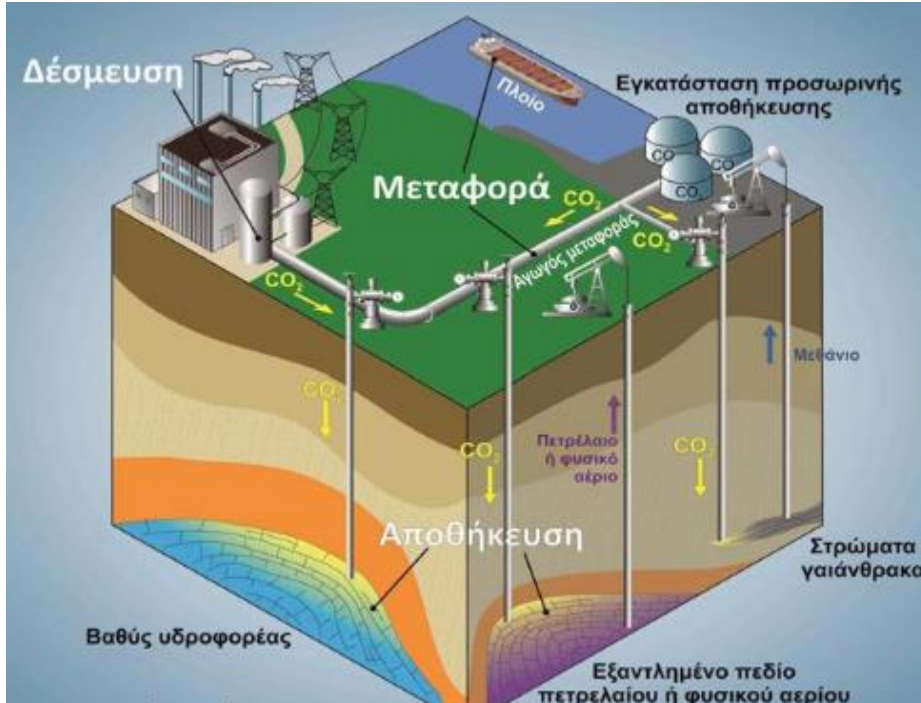
Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των δύο μεθόδων φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 2.7.

Πίνακας 2.7: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χημικής απορρόφησης και φυσικής προσρόφησης

	<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Χημική απορρόφηση	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Τεχνολογικά ώριμη</li> <li>• Κατάλληλη για καυσαέρια χαμηλής περιεκτικότητας σε CO<sub>2</sub></li> <li>• Υψηλή αντιδραστικότητα του CO<sub>2</sub> με τα χημικά διαλύματα</li> <li>• Επιλεκτικότητα στη δέσμηση CO<sub>2</sub> σε σχέση με άλλα συστατικά</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Υψηλή ενέργεια για αναγέννηση</li> <li>• Εύκολη και πλήρης αναγέννηση με χρήση θερμότητας</li> <li>• Υψηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας</li> <li>• Τοξικότητα χημικών διαλυμάτων</li> <li>• Προβλήματα διάβρωσης εξοπλισμού</li> </ul>
Φυσική προσρόφηση	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Τεχνολογία ανέτοιμη για ευρεία εφαρμογή</li> <li>• Χαμηλότερη απαιτούμενη ενέργεια για αναγέννηση</li> <li>• Μη τοξικά υλικά</li> <li>• Χαμηλότερο κόστος προσροφητών σε σχέση με τα χημικά διαλύματα</li> <li>• Απλότητα εγκατάστασης</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μέγεθος εξοπλισμού</li> <li>• Ευαισθησία στην υγρασία του καυσαερίου</li> <li>• Ακατάλληλη για καυσαέριο υψηλής περιεκτικότητας σε CO<sub>2</sub></li> <li>• Χαμηλή καθαρότητα τελικού προϊόντος λόγω δέσμησης και άλλων αερίων π.χ N<sub>2</sub></li> <li>• Μη πλήρης αναγέννηση του υλικού</li> </ul>

## 2.6 Αποθήκευση CO<sub>2</sub> και περαιτέρω αξιοποίηση

Το δεσμευμένο CO<sub>2</sub> συμπιέζεται και μεταφέρεται με βυτιοφόρα πλοία ή αγωγούς με σκοπό την αποθήκευσή του ή τη χρησιμοποίησή του σε άλλες εφαρμογές. Μία τυπική εγκατάσταση αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα φαίνεται στο Σχήμα 2-13.



Σχήμα 2-13: Εγκατάσταση γεωλογικής αποθήκευσης CO<sub>2</sub> [2.123]

Οι κυριότερες μέθοδοι αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η αποθήκευσή του σε ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου, σε εξαντλημένους ταμιευτήρες, σε κοιτάσματα μη εξορυγμένου γαιάνθρακα και η αποθήκευση σε ωκεανούς μέσω αγωγού. Η πιο υποσχόμενη τεχνολογία αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η αποθήκευσή του σε γεωλογικούς σχηματισμούς σαν αυτούς που προαναφέρθηκαν. Η μέθοδος περιλαμβάνει την έγχυση του αέριου CO<sub>2</sub> σε υπόγειους ή ακόμα και υποθαλάσσιους σχηματισμούς που συνήθως έχουν προκύψει από εξαντλημένους ταμιευτήρες υδρογονανθράκων σε βάθη μεταξύ 800 και 1000 μέτρα ([2.124][2.125]). Οι ταμιευτήρες συνήθως αποτελούνται από προώδη υλικά και έχουν σχήμα θόλου έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα διαρροής. Ανάλογα με την πίεση και τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα, το CO<sub>2</sub> μπορεί να αποθηκευτεί ως συμπιεσμένο αέριο, υγρό ή σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Στην τελευταία περίπτωση το CO<sub>2</sub> βρίσκεται σε πιο πυκνή μορφή και επιτυγχάνεται εξοικονόμηση χώρου ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η πιθανότητα διαρροών [2.126]. Η τεχνολογία αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα σε γεωλογικούς σχηματισμούς θεωρείται μία σχετικά ασφαλής λύση αφού κατά κανόνα χρησιμοποιούνται κοιλάτητες ήδη χρησιμοποιημένες και συνεπώς είναι γνωστά τα δομικά χαρακτηριστικά τους και η συμπεριφορά τους από γεωλογικές μελέτες. Η κυριότερη ανησυχία σχετικά με την λύση αυτή είναι πιθανές διαρροές και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που απορρέουν από μία τέτοια αστοχία. Στη βιβλιογραφία ο ετήσιος ρυθμός διαρροών κυμαίνεται από 0.00001% έως 1% [2.127]. Η αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα σε ωκεανούς δεν έχει ακόμα αναπτυχθεί γιατί παρά τη μεγάλη



χωρητικότητά τους σε CO<sub>2</sub> υπάρχουν παράμετροι της τεχνολογίας οι οποίες δεν έχουν ακόμα μελετηθεί σε βάθος. Όπως έχει ήδη περιγραφεί η υποβοηθούμενη ή βελτιωμένη ανάκτηση υδρογονανθράκων αναφέρεται στην ανάκτηση υδρογονανθράκων με έγχυση ύδατος ή άλλα μέσα και συνδυάζεται με τη γεωλογική αποθήκευση CO<sub>2</sub>. Η αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα έχει νομοθετηθεί και με σχετική οδηγία από την Ευρωπαϊκή Ένωση το 2009 [2.128]. Άλλη χρήση του δεσμευμένου διοξειδίου του άνθρακα είναι η απευθείας αξιοποίησή του στην βιομηχανία τροφίμων και ποτών και στη φαρμακοβιομηχανία με την προϋπόθεση ρεύματος υψηλής καθαρότητας ως τελικό προϊόν της διεργασίας δέσμευσης. Η μεταφορά του CO<sub>2</sub> και η διαδικασία αποθήκευσής του επιφέρει ένα επιπλέον κόστος. Το τυπικό κόστος αποθήκευσης σε εξαντλημένους ταμειυτήρες είναι από 1-3 €/τόνο CO<sub>2</sub> [2.129]. Ως λύση έχει προταθεί η κατασκευή κοινών αγωγών μεγάλης διατομής οι οποίοι θα μεταφέρουν δεσμευμένο διοξείδιο του άνθρακα από πολλές διαφορετικές πηγές με σκοπό τη μείωση του κόστους μεταφοράς.

## 2.7 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 2

Στα πλαίσια του Κεφαλαίου 2 περιγράφηκαν συνοπτικά οι διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Στο Κεφάλαιο αυτό συγκεντρώνονται όλα τα απαραίτητα δεδομένα για την έρευνα που ακολουθεί παρέχοντας μία ολοκληρωμένη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας. Οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα εξελίσσονται περαιτέρω τα τελευταία χρόνια ενσωματώνοντας νέες τεχνολογίες και αυξάνοντας την απόδοσή τους. Από τη βιβλιογραφική έρευνα προέκυψε ότι οι πιο διαδεδομένες, αποδοτικές και βιώσιμες τεχνολογίες είναι η απορρόφηση και η προσρόφηση. Οι τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται για δέσμευση του ρύπου από καυσαέρια ενώ επιπρόσθετα η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από φυσικό αέριο αριθμεί πλέον πολλές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Επιπλέον, έχει ήδη δημοσιευτεί μελέτη εφαρμογής της μεθόδου χημικής απορρόφησης σε πλοίο.

Πολυάριθμοι ερευνητές μελετούν τις μεθόδους απορρόφησης και προσρόφησης σε επίπεδο μοντελοποίησης αλλά και μέσα από πιλοτικές εγκαταστάσεις μικρής ή μεγαλύτερης κλίμακας. Όσον αφορά την απορρόφηση και συγκεκριμένα τη χημική απορρόφηση, έχουν αναπτυχθεί και επικυρωθεί μοντέλα προσομοίωσης κυρίως της στατικής λειτουργίας των διατάξεων δέσμευσης καθώς τα δεδομένα που προέρχονται από δυναμική λειτουργία είναι περιορισμένα στη βιβλιογραφία. Η έρευνα προσανατολίζεται στην εύρεση μεθόδων που μειώνουν το σημαντικό ενεργειακό κόστος της διαδικασίας με την δημιουργία νέων καινοτόμων διαλυμάτων, με την σχεδίαση εναλλακτικών γεωμετριών ή με την κάλυψη μέρους των ενεργειακών απαιτήσεων από ΑΠΕ. Όσον αφορά την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από στερεά υλικά είναι εξίσου αποδοτική και έχει μελετηθεί. Η έρευνα σχετικά με τη μέθοδο προσανατολίζεται κυρίως στην δημιουργία νέων υλικών (κυρίως μεταλλικών δομών) με σκοπό να αυξηθεί ο χρόνος προσρόφησης και να μειωθεί το κόστος αναγέννησης.

## 2.8 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2

- [2.1] Ming Z, Shaojie O, Yingjie Z, Hui S. CCS technology development in China: Status, problems and countermeasures—Based on SWOT analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;39:604-616
- [2.2] [www.globalccsinstitute.com](http://www.globalccsinstitute.com); 2018
- [2.3] Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C., Yeung H. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. 2011;89(9):1609-1624
- [2.4] Riemer P. The capture of carbon dioxide from fossil fuel fired power stations. IEA Greenhouse Gas R&D Programme. Cheltenham, UK; 1993
- [2.5] Burr B, Lyddon L. A comparison of physical solvents for acid gas removal. 87th Annual Gas Processors Association Convention. Grapevine, Texas; 2008
- [2.6] Mondal M K., Balsora H K., Varshney P. Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review. *Energy*. 2012;46:431-441
- [2.7] Keramati M. Ghoreyshi A A. Improving CO<sub>2</sub> adsorption onto activated carbon through functionalization by chitosan and triethylenetetramine. *Physica E*. 2014;57:161-168
- [2.8] Grande C.A., Advances in pressure swing adsorption for gas separation. *ISRN Chemical Engineering 2012*. 2012; Article ID 982934.
- [2.9] Figueroa J D., Fout T., Plasynski S., Mcllvried H. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2008;2:9-20
- [2.10] Li L., Zhao N., Wei W., Sun Y. A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel*. 2013;108:112-130
- [2.11] Pires J C M., Alvim-Ferraz M C M., Martins F G., Simoes M. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16(5):3043-3053
- [2.12] Koroneos C., Grigoriadis Th., Kosmidou M. Exergy Analysis of a Lignite Power Plant with Carbon Sequestration. 23rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS, June 14-17 2010; Lausanne, Switzerland.
- [2.13] Figueroa J.D., Fout T., Plasynski S., Mcllvried H., Srivastava R.D. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2008;2:9-20.
- [2.14] Harun N., Douglas P L., Ricardez-Sandoval L., Croiset E. Dynamic Simulation of MEA Absorption Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Fossil Fuel Power Plant. *Energy Procedia* 4 (2011) 1478–1485
- [2.15] Zhang Y., Chen C C. Modeling CO<sub>2</sub> absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen Rate-based Model. *Energy Procedia* 2013;37:1584-1596.
- [2.16] Tobiesen F A., Juliussen O., Svendsen H F. Experimental validation of a rigorous desorber model for CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Science*. 2008;63:2641-2656
- [2.17] Towler G., Sinnott R. Separation Columns (Distillation, Absorption, and Extraction). In: *Chemical Engineering Design*. 2013; 2<sup>nd</sup> edition.
- [2.18] [www.indiamart.com](http://www.indiamart.com); retrieved June 2018

- [2.19] AIChE Equipment Testing Procedure. Tray Distillation Columns: A Guide to Performance Evaluation. 2010;2<sup>nd</sup> edition. Wiley
- [2.20] Cheng H H., Tan C S. Reduction of CO<sub>2</sub> concentration in a zinc/air battery by absorption in a rotating packed bed. *J. Power Sources*. 2006;162;1431–1436
- [2.21] Jamal A. Absorption and Desorption of CO<sub>2</sub> and CO in alkanolamine systems. PhD Thesis. 2002; University of British Columbia.
- [2.22] Sakwattanapong R., Aroonwilas A., Veawab, A. Reaction rate of CO<sub>2</sub> in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modeling. *Energy Procedia*. 2009;1:217–224
- [2.23] Afkhamipour M., Mofarahi M. Comparison of rate-based and equilibrium-stage models of a packed column for post-combustion CO<sub>2</sub> capture using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) solution. *International Journal of Greenhouse gas control*. 2014;15:186-199
- [2.24] Abu Zahra R M M. Carbon dioxide capture from flue gas: development and evaluation of existing and novel process concepts. PhD Thesis. 2009; Technical University of Delft.
- [2.25] Gabrielsen J. CO<sub>2</sub> Capture from Coal Fired Power Plants. PhD Thesis. 2007; Technical University of Denmark.
- [2.26] Fytianos G., Ucar S., Grimstvedt A., Hyldbakk A., Svendsen H.F., Knuutila H.K. Corrosion and degradation in MEA based post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2016;46:48–56.
- [2.27] Appl M., Henrici H J., Wagner U., Keussner K., Volkamer K., Fuerst E. Removal of CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S and/or COS from gases containing these constituents, Canadian Patent 1,090,098, 1980.
- [2.28] Seo D J., Hong W H. Effect of Piperazine on the Kinetics of Carbon Dioxide with Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *Ind.Eng.Chem.Res*. 2000;39(6):2062-2067.
- [2.29] Lensen R. The promoter effect of piperazine on the removal of carbon dioxide. 2004.
- [2.30] Benamor A., Aroua M K. Modeling of CO<sub>2</sub> solubility and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the Deshmukh–Mather model. *Fluid Phase Equilibria*. 2005;231:150-162.
- [2.31] Kohl L., Nielsen R B. *Gas Purification* 5<sup>th</sup> ed. 1997; Gulf. Huston. USA
- [2.32] Versteeg G F., van Swaaij W P M. On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions-II. tertiary amines. *Chemical Engineering Science*. 1988;43:587-591
- [2.33] Danckwerts P V. The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines. *Chemical Engineering Science*. 1979;34(4):443-446
- [2.34] Alper E. Reaction mechanism and kinetics of aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and carbon dioxide, *Ind and Eng Chem Res*.1990;29:1725-1728
- [2.35] Rooney P C., DuPart M S., Bacon T R. Oxygen's role in alkanolamine degradation. *Hydrocarbon Processing Int Ed*. 1998;77:109-13
- [2.36] Faramarzi L. Post-Combustion Capture of CO<sub>2</sub> from Fossil Fueled Power Plants. PhD Thesis. 2010; Technical University of Denmark.
- [2.37] Bedell S A. Amine autoxidation in flue gas CO<sub>2</sub> capture-Mechanistic lessons learned from other gas treating processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011; 5(1):1-6
- [2.38] Hendriks C. Carbon Dioxide Removal from Coal-Fired Power Plants. 1994; Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, The Netherlands; 1994.

- [2.39] Zhao B., Su Y., Tao W., Li L., Peng Y. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012;9:355–371
- [2.40] Gal E. Ultra cleaning combustion gas including the removal of CO<sub>2</sub>. World Intellectual Property, Patent WO2006022885; 2006
- [2.41] Han K., Ahn C K., Lee M S., Rhee C H., Kim J Y., Chun H D. Current status and challenges of the ammonia-based CO<sub>2</sub> capture technologies toward commercialization. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2013;14:270-281
- [2.42] Wasserscheid P., Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*. 2<sup>nd</sup> edition. Volume 1. Wiley; 2008
- [2.43] Nikolaidis I. Προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από απάερια ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων. Master Thesis. 2013; National Technical University of Athens
- [2.44] Wappel D., Gronald G., Kalb R., Draxler J. Ionic Liquids for post-combustion CO<sub>2</sub> absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2010;4:486-494
- [2.45] Hendy T. Reactive Absorption of Carbon Dioxide into Promoted Potassium. PhD Thesis. 2013; University of Melbourne, Australia
- [2.46] Park H M. Reduced-order modeling of carbon dioxide absorption and desorption with potassium carbonate promoted by piperazine. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014;73:600-615
- [2.47] Bello A., Idem R O. Pathways for the Formation of Products of the Oxidative Degradation of CO<sub>2</sub>-Loaded Concentrated Aqueous Monoethanolamine Solutions during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005;44(4):945-969
- [2.48] Linstad et.al., *Ocean Engineering*. 2015;110:94–101
- [2.49] MARPOL Convention. International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL). [www.imo.org](http://www.imo.org)
- [2.50] Lindstad, H., Sandaas, S. Emission and fuel reduction for offshore support vessels through hybrid technology. In: Conference Proceedings at Society of Naval Architects and Marine Engineers (SNAME) Annual Convention, 20–25 October 2014, Houston, USA
- [2.51] Pham D A., Lim Y., Jee H., Ahn E., Jung Y. Effect of Ship Tilting and Motion on Amine Absorber with Structured-Packing for CO<sub>2</sub> Removal from Natural Gas. *Wiley Online Library*. 2015; DOI 10.1002/aic.14962
- [2.52] Luo X., Wang M. Study of solvent-based carbon capture for cargo ships through process modelling and simulation. *Applied Energy*. 2017;195:402-413
- [2.53] Kenig E Y., Schneider R., Gorak A. Reactive absorption: Optimal process design via optimal modelling. *Chemical Engineering Science*. 2001;56:343-350
- [2.54] Vrachnos A. Absorption of acid gases into aqueous alkanolamine solutions: experimental investigation and thermodynamic modeling. PhD Thesis. 2007; National Technical University of Athens.
- [2.55] Peng J., Lextrait S., Edgar T., Eldridge R B. A Comparison of Steady-State Equilibrium and Rate-Based Models for Packed Reactive Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2002;41:2735-2744
- [2.56] Kucka L., Muller I., Kenig E Y., Gorak A. On the modeling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions. *Chemical Engineering Science*. 2003;58:3571-3578
- [2.57] Whitman W G. The two-film theory of absorption. *Chem. & Met. Eng*. 1923; 29:147
- [2.58] Astarita G. *Mass Transfer with Chemical Reaction*. Elsevier, New York; 1967

- [2.59] Kenig E Y., Schneider R., Gorak, A. Rigorous dynamic modelling of complex reactive absorption processes. *Chemical Engineering Science*. 1999;54:5195-5203
- [2.60] Higbie R. The Rate of Absorption of Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs*. 1935;31:365
- [2.61] Chen C., Song Y. Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems. [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com). ; 2004
- [2.62] Kent R L., Eisenberg B. Better data for amine treating. *Hydrocarbon Processing*. 1976;87-90.
- [2.63] Kritpiphat W., Tontiwachwuthikul P. New modified Kent-Eisenberg model for predicting carbon dioxide solubility in aqueous 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP) solutions. *Chemical Engineering Communications*. 1996;1(144)
- [2.64] Chunxi L., Furst W. Representations of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state. *Chem. Eng. Sci*. 2000;55:2975.
- [2.65] Falck da Silva E. Modelling of activity coefficients using computational chemistry. Report in DIK 2099; 2002
- [2.66] Diamantonis N. Evaluation of statistical associating fluid theory (SAFT) and perturbed chain-SAFT equations of state for the calculation of thermodynamic derivative properties of fluids related to carbon capture and sequestration. *Energy & Fuels Volume*. 2011;25(7):3334-3343
- [2.67] Caplow M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. *Journal of the American Chemical Society*. 1968;90:6795-6803
- [2.68] Zhao B., Su Y., Tao W., Li L., Peng Y. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012;9:355:371
- [2.69] Sharifzadeh M, Shah N. Comparative studies of CO<sub>2</sub> capture solvents for gas-fired power plants: Integrated modelling and pilot plant assessments. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015;43:124-132
- [2.70] Donaldson T L., Nguyen Y N. Carbon Dioxide Reaction and Transportation in Aqueous Amine Membranes. 2nd. *Eng. Chem. Fundam*. 1980;19:260
- [2.71] Vaidya P D., Kenig E Y. CO<sub>2</sub>-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies. *Chem. Eng. Technol*. 2007; 30:1467-1474
- [2.72] Mores P., Scenna N., Mussati S. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture process: Equilibrium stage mathematical model of the chemical absorption of CO<sub>2</sub> into monoethanolamine (MEA) aqueous solution. *Chemical engineering research and design*. 2011;89:1587-1599
- [2.73] Dugas E R. Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous monoethanolamine. M.S.E. Thesis, University of Texas at Austin; 2006
- [2.74] Khan F M., Krishnamoorthi V., Mahmud T. Modelling reactive absorption of CO<sub>2</sub> in packed columns for post-combustion carbon capture applications. *Chemical engineering research and design*. 2011;89:1600:1608
- [2.75] Tontiwachwuthikul P., Meisen A., Lim J. CO<sub>2</sub> absorption by NaOH, monoethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions in a packed column. *Chemical Engineering Science*. 1992;47(2):381-390.
- [2.76] Aronwilas A., Chakma A., Tontiwachwuthikul P., Veawab A. Mathematical modelling of mass transfer and hydrodynamics in CO<sub>2</sub> absorbers packed with structure packings. *Chemical Engineering Science*. 2003;58:4039-4053
- [2.77] Pintola T., Tontiwachwuthikul P., Meisen A. Simulation of pilot plant and industrial CO<sub>2</sub>-MEA absorbers. *Gas Separation & Purification*. 1993;7(1):47-52

- [2.78] Kucka L., Muller I., Kenig E Y., Gorak A. On the modeling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions. *Chemical Engineering Science*. 2003;58:3571-3578
- [2.79] Bolhàr-Nordenkampf M., Friedl A., Koss U., Tork T. Modelling selective H<sub>2</sub>S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach. *Chemical Engineering and Processing*. 2004;43:701-715
- [2.80] Puxty G., Rowland R., Attalla M. Describing CO<sub>2</sub> mass transfer in amine/ammonia mixtures - no shuttle mechanism required. *Energy Procedia*. 2011;4:1369:1376
- [2.81] Al-Baghli N A., Pruess S A., Yesavage V F., Selim M S. A rate-based model for the design of gas absorbers for the removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using aqueous solutions of MEA and DEA. *Fluid Phase Equilibria*. 2001;185:31-43
- [2.82] Kvamsdal H M, Zakeri A., Einbu A., Chikukwa A., Hillestad M. A comparison of different parameter correlation models and the validation of an MEA-based absorber model. *Energy Procedia*. 2011;4:1526–1533
- [2.83] Ghaemi A., Shahhosseini S., Maragheh M G. Nonequilibrium dynamic modeling of carbon dioxide absorption by partially carbonated ammonia solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2009;149:110–117
- [2.84] Thielert H. Simulation und Optimierung der Kokereigaswasche. PhD. Thesis. Technical University of Berlin; 1997
- [2.85] Jayarathna S A, Lie B., Melaaen M C. Amine based CO<sub>2</sub> capture plant: Dynamic modeling and simulations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2013;14:282-290
- [2.86] Lawal A., Wang M., Stephenson P., Koumpouras G., Yeung H. Dynamic modelling and analysis of post-combustion CO<sub>2</sub> chemical absorption process for coal-fired power plants. *Fuel*. 2010;89:2791-2801
- [2.87] Sircar S., Gulden T C., Rao M B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*. 1996;34(1):1-12
- [2.88] Samanta A., Zhao A., Shimizu G K H., Sarkar P., Gupta R. Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture using solid sorbents: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51:1438-1463
- [2.89] Chen J H., Wong D S H., Tan C S., Subramanian R., Lira C T., Orth M. Adsorption and desorption of carbon dioxide onto and from activated carbon at high pressures. *Ind. Eng. Chem. Res*. 1997;36:2805-2815
- [2.90] Shafeeyan M S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Anal J. Appl. Pyrolysis*. 2010;89:143-151
- [2.91] Shafeeyan M S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Arami-Niya A. Synthesis of activated carbon/polyaniline nanocomposites for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption. *Appl. Surf. Sci*. 2011;257:3936-3942
- [2.92] Daou T J., Dhainaut J., Chappaz A., Bats N., Harbuzaru B., Chaumeil H., Defoin A., Rouleau L., Patarin J. The Use of Original Structure-Directing Agents for the Synthesis of EMC-1 Zeolite. *Oil Gas Sci. Technol*. 2015;70 (3):437-446
- [2.93] Meier W M., Olson D H. Atlas of zeolite structure types. Butterworth-Heinemann, London; 1992
- [2.94] Szostak R., Handbook of molecular sieves. Van Nostrand Reinhold, New York; 1992
- [2.95] Papoutsis E. Θερμοδυναμική ανάλυση ψυκτικών συστημάτων προσρόφησης. PhD Thesis. National Technical University of Athens; 2018

- [2.96] Inui T., Okugawa Y., Yasuda M. Relationship between properties of various zeolites and their CO<sub>2</sub>-adsorption behaviours in pressure swing adsorption operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988;27:1103-1109
- [2.97] Wang Q., Luo J., Zhong Z., Borgna A. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* 2011;4:42-45
- [2.98] CCDC. Support Solution @ [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk); 2014
- [2.99] Yazaydin A O. Snurr R Q., Park T H., Koh K., Liu J., LeVan M D., Benin A I., Jakubczak P., Lanuza M., Galloway D B., Low, J J., Willis R R. Screening of metalorganic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach. *J. Am. Chem. Soc.* 2009;131:18198-18199
- [2.100] Jadhav P D., Chatti R V., Biniwale R B., Labhsetwar N K., Devotta S., Rayalu S S. Monoethanolamine modified zeolite 13X for CO<sub>2</sub> adsorption at different temperatures. *Energy Fuels.* 2007;21:3555-3559
- [2.101] Khatri R A, Chuang S S C., Soong Y., Gray M. Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO<sub>2</sub> Capture. *Energy Fuels.* 2006;20:1514-1520
- [2.102] Siqueira R M., Freitas G R., Peixoto H R., Nascimento J F., Musse A P S., Torres A E B., Azevedo D C S., Bastos-Neto M. Carbon dioxide capture by pressure swing adsorption. *Energy Procedia.* 2017;114:2182-2192
- [2.103] Riboldi L., Bolland O. Evaluating Pressure Swing Adsorption as a CO<sub>2</sub> separation technique in coal-fired power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2015;39:1-16
- [2.104] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 1916;38(11):2221-2295
- [2.105] Padder M S., Majunder C B C. Studies on Removal of As(II) and S(V) onto GAC/MnFe, 804 Composite: Isotherm Studies and Error Analysis; 2012
- [2.106] Dantas T L P., Luna F M T., Silva Jr I J., Azevedo D C S., Rodrigues A E., Moreira R F P M. Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide nitrogen mixture on zeolite 13X. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2011;28(3):533-544
- [2.107] Ko D., Siriwardane R., Biegler L T. Optimization of a Pressure-Swing Adsorption Process Using Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003;42:339-348
- [2.108] Jung W., Park J., Lee K S. Kinetic modeling of CO<sub>2</sub> adsorption on an amine-functionalized solid sorbent. *Chemical Engineering Science.* 2018;177:122-131
- [2.109] Dantas T L P., Rodrigues A E., Moreira R F P M. Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas using adsorption on porous solids. [www.interchopen.com](http://www.interchopen.com); 2012
- [2.110] Mofarahi M., Gholipour F. Gas adsorption separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> system using zeolite 5A. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2014;200:1-10
- [2.111] Canevati S., Grande C A., Rodrigues A E. Separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chemical Engineering Science.* 2006;61:3893-3906
- [2.112] Sabouni R. Carbon dioxide adsorption by metal-organic frameworks (synthesis, testing and modelling). Electronic Thesis and Dissertation Repository. University of Western Ontario. Paper 1472; 2013
- [2.113] Diagne D, Gotob M, Hiroseb T. Numerical analysis of a dual refluxed PSA process during simultaneous removal and concentration of carbon dioxide dilute gas from air. *J Chem. Technol. Biotechnol.* 1996;65:29-38



- [2.114] Maring B J., Webley P A. A new simplified pressure/vacuum swing adsorption model for rapid adsorbent screening for CO<sub>2</sub> capture applications. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2013;15:16-31
- [2.115] Zhang Z., Li Z., Li J. Computational Study of Adsorption and Separation of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> by an rht-Type Metal-Organic Framework. *Langmuir*. 2012;28(33):12122-12133
- [2.116] Plaza M., Duran I., Querejeta N., Rubiera F., Pevida C. Experimental and Simulation Study of Adsorption in Postcombustion Conditions Using a Microporous Biochar. 1. CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016;55 (24): 6854–6865
- [2.117] Khatri R A., Chuang S S C., Soong Y. Gray M. Carbon dioxide capture by Diamine-grafted SBA-15: A combined Fourier Transform Infrared and Mass Spectrometry Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005;44:3702-3708
- [2.118] International Energy Agency. Assessment of emerging CO<sub>2</sub> capture technology and their potential to reduce costs. Report 2014/TR4;2014
- [2.119] Nikolaidis G. MODELLING, SIMULATION AND OPTIMISATION OF GAS SEPARATION PROCESSES USING PRESSURE/VACUUM SWING ADSORPTION (P/VSA) FOR EFFICIENT POST-COMBUSTION CARBON DIOXIDE CAPTURE. PhD Thesis. Aristotle University of Thessaloniki; 2017
- [2.120] Zhang W., Liu H., Sun Y., Cakstins J., Sun C G., Snape C. Parametric study on the regeneration heat requirement of an amine-based solid adsorbent process for post-combustion carbon capture. *Applies Energy*2016;168:394-405
- [2.121] Agarwal A., Biegler L.T. A superstructure-based optimal synthesis of PSA cycles for Post-Combustion CO<sub>2</sub> capture.
- [2.122] Bos M., Kroeze V., Sutanto S., Brillman D.W.F. Evaluating regeneration options of solid sorbent for CO<sub>2</sub> removal. *Ind Eng Chem Res.* 2018;57(32):11141-11153
- [2.123] <http://www.oryktosploutos.net/>
- [2.124] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005 available at: [http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs\\_wholereport.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf)
- [2.125] E G. Hertwich, M. Aaberg, B. Singh, A H. Strømman, *Chin. J. Chem. Eng.* 2008;16(3):343–353
- [2.126] ] W.-W. Liu, B. Zhang, Y.-Z. Li, Y.-M. He, H.-C. Zhang. An environmental friendly approach for contaminants removal using supercritical CO<sub>2</sub> for remanufacturing industry. *Appl. Surf. Sci.* 2014;292:142–148
- [2.127] Cuellar-Franca R M., Azapagic A. Carbon capture, storage and utilization technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*. 2015;9:82-102.
- [2.128] EU Directive 2009/31/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the geological storage of carbon dioxide and amending Council Directive 85/337/EEC; 2009
- [2.129] IEA greenhouse gas R&D programme. Building the cost curves for CO<sub>2</sub> storage: European sector. Report 2005/2; 2005



### **3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

### 3.1 Εισαγωγή

Οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της δέσμευσης CO<sub>2</sub> με τις τεχνολογίες που μελετήθηκαν, εμπεριέχουν τις φυσικές ιδιότητες των υλικών τα οποία έρχονται σε επαφή, δηλαδή το μείγμα καυσαερίων που πρόκειται να καθαριστεί, το διάλυμα για την περίπτωση της χημικής απορρόφησης καθώς και το στερεό υλικό στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης. Στην περίπτωση που δεν πρόκειται για κάποιο συμπαγές υλικό όπως τα στερεά προσροφητικά υλικά αλλά για μείγμα αερίων ή διάλυμα είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός σχέσεων που προσδιορίζουν τις φυσικές ιδιότητες. Στις επόμενες ενότητες δίνονται οι σχέσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την αέρια όσο και για την υγρή φάση καθώς και οι σταθερές τιμές των ιδιοτήτων της στέρεας φάσης. Για τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με χρήση του λογισμικού Aspen Plus οι ιδιότητες των διαλυμάτων προέκυψαν από τις έτοιμες βιβλιοθήκες ιδιοτήτων του λογισμικού.

### 3.2 Ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων αμινών

#### 3.2.1 Πυκνότητα

##### 3.2.1.1 Διάλυμα MEA

Η πυκνότητα  $\rho_L$  (kg/m<sup>3</sup>) του διαλύματος MEA προσδιορίστηκε από την Εξίσωση (3.1):

$$\rho_L = \frac{\sum x_i (MB)_i}{v_m} \quad (3.1)$$

όπου  $v_m$  (m<sup>3</sup>/mol) ο μοριακός όγκος του διαλύματος,  $(MB)_i$  (kg/mol) το μοριακό βάρος και  $x_i$  το μοριακό κλάσμα κάθε συστατικού  $i$  της υγρής φάσης.

Ο μοριακός όγκος  $v_m$  βρέθηκε από την Εξίσωση (3.2) του Weiland [3.1] η οποία συσχετίζει τον μοριακό όγκο του διαλύματος με την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $v_{int}$  (m<sup>3</sup>/mol) μεταξύ MEA και νερού και με τον μοριακό όγκο των επιμέρους ουσιών  $v_i$  (m<sup>3</sup>/mol).

$$v_m = \sum x_i v_i + x_{MEA} x_{H_2O} v_{int} \quad (3.2)$$

Οι τιμές του  $v_i$  υπολογίστηκαν από τη Εξίσωση (3.3) των Hsu και Li [3.2]

$$v_i = \frac{(MB)_i}{\rho_i} \quad (3.3)$$

όπου  $\rho_i$  (kg/m<sup>3</sup>) είναι η πυκνότητα του συστατικού  $i$  της υγρής φάσης. Οι πυκνότητες των καθαρών ουσιών υπολογίστηκαν ως εξής:

$$\rho_i = \alpha_1 + \alpha_2 T_L + \alpha_3 T_L^2 \quad (3.4)$$

Οι σταθερές της Εξίσωσης (3.4) δίνονται στον Πίνακα 3-1.

Πίνακας 3.1: Παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας της αμίνης ΜΕΑ και του νερού

ΜΕΑ	H <sub>2</sub> O
$\alpha_1 = 1.19093$	$\alpha_1 = 0.863559$
$\alpha_2 = -4.2999 \times 10^{-4}$	$\alpha_2 = 1.21494 \times 10^{-3}$
$\alpha_3 = -5.66040 \times 10^{-7}$	$\alpha_3 = -2.57080 \times 10^{-6}$

Ο όρος αλληλεπίδρασης  $v_{int}$  θεωρήθηκε ότι έχει σταθερή τιμή ίση με  $-1.822 * 10^{-6}$  και ο μοριακός όγκος του CO<sub>2</sub> ίσος με  $0.04747 * 10^{-6}$  [3.3].

### 3.2.1.2 Διάλυμα AMP

Η πυκνότητα του διαλύματος  $\rho_L$  (kg/m<sup>3</sup>) AMP δεν μπορεί να υπολογιστεί από γραμμική σχέση λόγω της έντονης πολικότητας της AMP. Συνεπώς η γραμμική σχέση έχει διορθωθεί ως εξής:

$$\rho_L = \rho_m + \Delta\rho_m \quad (3.5)$$

όπου  $\rho_m$  (kg/m<sup>3</sup>) η πυκνότητα που προκύπτει από τη γραμμική Εξίσωση (3.6).

$$\rho_m = y_{vol}\rho_{AMP} + (1 - y_{vol})\rho_{H_2O} \quad (3.6)$$

όπου  $y_{vol}$  είναι το κλάσμα όγκου της αμίνης στο διάλυμα και  $\rho_{AMP}$  (kg/m<sup>3</sup>) η πυκνότητα της καθαρής AMP που υπολογίστηκε από την Εξίσωση (3.7) [3.4].

$$\rho_{AMP} = 950.65 - 0.71015 * t - 7.1246 * 10^{-4}t^2 \quad (3.7)$$

Ο διορθωτικός όρος  $\Delta\rho_m$  (kg/m<sup>3</sup>) που εκφράζει την πλεονάζουσα πυκνότητα δίνεται από την Εξίσωση (3.8) και οι επιμέρους παράμετροι για τον υπολογισμό του δίνονται στον Πίνακα 3-2.

$$\Delta\rho_m = y_{vol}(1 - y_{vol})(1 + \alpha_1 y_{vol} - \alpha_2 y_{vol}^2)a_3 \quad (3.8)$$

Πίνακας 3.2: Παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας της αμίνης AMP

$\alpha_1 = 2.6362$
$\alpha_2 = 0.4453$
$a_3 = b_1 - b_2t + b_3t^2 - b_4t^3$

$$b_1 = 11.0048$$

$$b_2 = 5.3281 \times 10^{-3}$$

$$b_3 = -1.1854 \times 10^{-3}$$

$$b_4 = 3.2895 \times 10^{-7}$$

### 3.2.2 Ιξώδες

#### 3.2.2.1 Διάλυμα MEA

Το ιξώδες του διαλύματος MEA  $\mu_L$  (Pa.s) υπολογίστηκε από το ιξώδες των επιμέρους συστατικών της υγρής φάσης και το μοριακό κλάσμα κάθε συστατικού ως εξής:

$$\ln \mu_L = \sum x_i \ln \mu_{L,i} \quad (3.9)$$

όπου  $\mu_{L,i}$  το ιξώδες του συστατικού  $i$  της υγρής φάσης.

Οι τιμές των  $\mu_{L,i}$  υπολογίστηκαν από τις σχέσεις Andrade [3.5] που δίνονται από τις Εξισώσεις (3.10)-(3.12).

$$\ln \mu_{L,CO_2} = -14.09345 + \frac{1331.0784}{T_L} \quad (3.10)$$

$$\ln \mu_{L,H_2O} = -12.260477 + \frac{1515.6766}{T_L} \quad (3.11)$$

$$\ln \mu_{L,MEA} = -19.355128 + \frac{4568.5591}{T_L} \quad (3.12)$$

#### 3.2.2.2 Διάλυμα AMP

Το ιξώδες του διαλύματος AMP,  $\mu_L$  (Pa.s), υπολογίστηκε από την Εξίσωση (3.9), στην οποία το ιξώδες για το CO<sub>2</sub> και το νερό είναι γνωστά από τις Εξισώσεις (3.10) και (3.11). Ο υπολογισμός του ιξώδους της καθαρής αμίνης AMP πραγματοποιήθηκε από σχέση γραμμικής παρεμβολής σε πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία [3.6].

### 3.2.3 Σταθερές Henry

Γενικά, η σταθερά του νόμου του Henry (H) που εκφράζει τη διαλυτότητα μιας ουσίας σε συγκεκριμένο διάλυμα προσδιορίζεται από πειραματικά δεδομένα και αντίστοιχες εμπειρικές σχέσεις. Συνήθως, η μέτρηση της φυσικής διαλυτότητας πραγματοποιείται μέσω του προσδιορισμού της συγκέντρωσης μιας διαλυμένης ουσίας σε διάλυμα που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Στην περίπτωση της χημικής απορρόφησης, όπου συνυπάρχουν φαινόμενα φυσικής διάλυσης και χημικής αντίδρασης, ο προσδιορισμός των συντελεστών

Henry δεν είναι εφικτός με συμβατικές μεθόδους [3.7]. Η φυσική διαλυτότητα τέτοιων συστημάτων όπως για παράδειγμα του CO<sub>2</sub> σε διαλύματα αμινών, μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας ως βάση παρόμοιες μη αντιδραστικές ουσίες. Με βάση τον μοριακό όγκο και την ηλεκτρονική δομή το υποξείδιο του αζώτου N<sub>2</sub>O μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά για την εκτίμηση διαφόρων ιδιοτήτων του διοξειδίου του άνθρακα [3.8]. Συγκεκριμένα, για τις σταθερές Henry χρησιμοποιήθηκε η αναλογία CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O η οποία εκφράζεται από την Εξίσωση (3.13).

$$\frac{H_{CO_2,sol}}{H_{N_2O,sol}} = \frac{H_{CO_2,w}}{H_{N_2O,w}} \quad (3.13)$$

Συνεπώς, γνωρίζοντας τις σταθερές των συστημάτων CO<sub>2</sub>-νερό, N<sub>2</sub>O-νερό και N<sub>2</sub>O-διάλυμα στα οποία δεν πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις, είναι δυνατό να υπολογιστεί η φυσική διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε διαλύματα κατά την χημική απορρόφηση.

Η σταθερά Henry  $H$  (Pa m<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>) που εκφράζει τη διαλυτότητα των N<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub> σε νερό υπολογίστηκε από τις Εξισώσεις (3.14) και (3.15) όπου  $T_L$  η θερμοκρασία του διαλύματος σε Κ [3.9].

$$H_{N_2O,w} = 8.5470 \times 10^6 \exp\left(-\frac{2284}{T_L}\right) \quad (3.14)$$

$$H_{CO_2,w} = 2.8249 \times 10^6 \exp\left(-\frac{2044}{T_L}\right) \quad (3.15)$$

Οι αντίστοιχες σταθερές  $H$  (Pa m<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>) που εκφράζουν την διαλυτότητα του N<sub>2</sub>O στα δύο διαλύματα αμινών που μελετήθηκαν εκφράζονται από τις Εξισώσεις (3.16) και (3.17).

$$H_{N_2O,AMPsol} = (5.52 + 0.7 \cdot C_{MEA}) \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{2166}{T_L}\right) \quad (3.16)$$

,όπου  $C_{MEA}$  η συγκέντρωση της αμίνης AMP στο υδατικό διάλυμα εκφρασμένη σε kmol · m<sup>-3</sup> και  $T_L$  η θερμοκρασία σε Κ.

Η σταθερά Henry για το N<sub>2</sub>O στο διάλυμα MEA εκφράστηκε από την ημι-εμπειρική Εξίσωση (3.17) του Wang [3.10] η οποία περιλαμβάνει τον όρο  $H^E$  που εκφράζει την πλεονάζουσα ποσότητα Henry.

$$\ln H_{N_2O,MEAsol} = y_{vol,MEA} \ln H_{N_2O,MEA} + y_{vol,H_2O} \ln H_{N_2O,w} + H^E \quad (3.17)$$

Ο όρος  $y_{vol,i}$  είναι το ογκομετρικό κλάσμα της MEA και του νερού αντίστοιχα. Η σταθερά Henry  $H_{N_2O,MEA}$  εκφράζει τη διαλυτότητα του N<sub>2</sub>O σε καθαρή MEA και υπολογίστηκε από την Εξίσωση (3.18) [3.10].

$$H_{N_2O,MEA} = 1.207 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{1136}{T_L}\right) \quad (3.18)$$

Η ποσότητα  $H^E$  προσδιορίστηκε από την Εξίσωση (3.19) [3.11].

$$H^E = y_{vol,MEA} y_{vol,H_2O} (4.793 - 0.007446 T_L - 2.201 y_{vol,H_2O}) \quad (3.19)$$

### 3.2.4 Συντελεστής διάχυσης

Με ανάλογο τρόπο υπολογίστηκαν και ο συντελεστής διάχυσης  $D_{CO_2,sol}$  ( $m^2/s$ ) του  $CO_2$  στο υδατικό διάλυμα αμίνης. Η αναλογία με το  $N_2O$  ισχύει και σε αυτή την περίπτωση με την μορφή της Εξίσωσης (3.20).

$$\frac{D_{CO_2,sol}}{D_{N_2O,sol}} = \frac{D_{CO_2,w}}{D_{N_2O,w}} \quad (3.20)$$

Οι συντελεστές διάχυσης του  $CO_2$  και του  $N_2O$  στο νερό δίνονται από τις παρακάτω Εξισώσεις.

$$D_{N_2O,w} = 5.07 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2371}{T_L}\right) \quad (3.21)$$

$$D_{CO_2,w} = 2.35 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2119}{T_L}\right) \quad (3.22)$$

Για τον υπολογισμό του  $D_{CO_2,sol}$  από την Εξίσωση (3.20) είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης του  $N_2O$  σε υδατικό διάλυμα MEA ο οποίος υπολογίστηκε από την (3.23) [3.12].

$$D_{N_2O,MEAsol} = (5.07 + 0.865 \cdot C_{MEA} + 0.278 \cdot C_{MEA}^2) \exp\left(\frac{-2371 - 93.4 C_{MEA}}{T_L}\right) \cdot 10^{-6} \quad (3.23)$$

Για το διάλυμα AMP ο συντελεστής διάχυσης του  $N_2O$  βρέθηκε επίσης από την Εξίσωση του Κο [3.12] για την περίπτωση αυτή η οποία παίρνει την εξής μορφή:

$$D_{N_2O,AMPsol} = (5.07 - 0.385 \cdot C_{MEA} + 0.581 \cdot C_{MEA}^2) \exp\left(\frac{-2371 - 0.47 C_{MEA}}{T_L}\right) \cdot 10^{-6} \quad (3.24)$$

Ο συντελεστής διάχυσης των μορίων της MEA στα υδατικά της διαλύματα δόθηκε από την σχέση του Snijder [3.13] η οποία για την MEA παίρνει την μορφή της Εξίσωσης (3.25).



$$D_{L,MEA} = \exp\left(-13.275 - \frac{2198.3}{T_L} - 0.078142C_{MEA}\right) \quad (3.25)$$

Ο συντελεστής διάχυσης του καρβαμιδικού ιόντος υπολογίστηκε από τη σχέση του Hoff [3.14] (Εξίσωση (3.26)).

$$D_{carbamate} = \exp\left(-22.64 - \frac{1000}{T_L} - 0.7\ln\mu_{L,MEA}\right) \quad (3.26)$$

### 3.2.5 Θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα των διαλυμάτων δεν θεωρήθηκε σταθερή αλλά εκφράστηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η συνολική θερμοχωρητικότητα του υγρού διαλύματος υπολογίστηκε από την Εξίσωση (3.27) με την παραδοχή ότι η συγκέντρωση CO<sub>2</sub> δεν επιδρά στην θερμοχωρητικότητα του διαλύματος καθώς το μοριακό κλάσμα του είναι πολύ μικρό σε σχέση με αυτό του νερού και της αμίνης.

$$C_{p,L} = \sum x_i C_{p,i} \quad (3.27)$$

Όπου  $i$  = Αμίνη, Νερό

Οι θερμοχωρητικότητες των αμινών  $C_{p,i}$  (kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) υπολογίστηκαν από εμπειρικές σχέσεις της βιβλιογραφίας [3.15] ως συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T_L$  (K).

$$C_{p,MEA} = 1.27022 + 0.0048364 \cdot T_L \quad (3.28)$$

$$C_{p,AMP} = 0.94099 + 0.0057455 \cdot T_L \quad (3.29)$$

Η θερμοχωρητικότητα του νερού υπολογίστηκε από σχέση της βιβλιογραφίας.

### 3.2.6 Θερμότητα ατμοποίησης

Στα πλαίσια του μοντέλου που αναπτύχθηκε η ατμοποίηση της αμίνης θεωρήθηκε αμελητέα. Επιπλέον, η θερμότητα ατμοποίησης του CO<sub>2</sub> εμπεριέχεται στην συνολική θερμότητα απορρόφησης της οποίας ο υπολογισμός περιγράφεται στην Ενότητα 4.1. Η θερμότητα ατμοποίησης του νερού υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση (3.30) [3.3].

$$\Delta H_{H_2O} = \Delta H_{H_2O}^0 \left( \frac{1 - \frac{T_L}{T_c}}{1 - \frac{T_0}{T_c}} \right) \quad (3.30)$$

,όπου  $T_0$  μία θερμοκρασία αναφοράς,  $\Delta H_{H_2O}^0$  η θερμότητα ατμοποίησης του νερού στην θερμοκρασία αναφοράς και  $T_c$  η κρίσιμη θερμοκρασία. Οι παράμετροι αυτοί εμπεριέχονται στον Πίνακα 3-3.

Πίνακας 3.3: Παράμετροι για τον υπολογισμό της θερμότητας ατμοποίησης του νερού

$\Delta H_{H_2O}^0$ (J/mol)	40683.14
$T_0$ (K)	373.2
$T_c$ (K)	647.3

### 3.2.7 Τάση ατμών

Για την εύρεση της τάσης ατμών του νερού χρησιμοποιήθηκε μία διευρυμένη μορφή της σχέσης Antoine [3.5] η οποία δίνεται από την Εξίσωση (3.31):

$$\ln(p_i^{sat}) = b_1 + \frac{b_2}{T_L} + b_3 \ln T_L + b_4 T_L^{b_5} \quad (3.31)$$

για την οποία οι σταθερές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 3-4.

Πίνακας 3.4: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό της τάσης ατμών του νερού από τη σχέση Antoine

H <sub>2</sub> O	
$b_1$	72.55
$b_2$	-7206.7
$b_3$	-7.1385
$b_4$	$4.05 \cdot 10^{-6}$
$b_5$	2

Η τάση ατμών της αμίνης δεν είναι απαραίτητο να υπολογιστεί αφού στο πλαίσιο του μοντέλου δεν έχει ληφθεί υπόψη η εξάτμισή της. Το ίδιο ισχύει και για την τάση ατμών του CO<sub>2</sub> καθώς η επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου που προσδιορίζει την μερική πίεση ισορροπίας του CO<sub>2</sub> δεν απαιτεί τον υπολογισμό της τάσης ατμών. Η αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας υπολογισμού των μερικών πιέσεων ισορροπίας δίνεται στην Ενότητα 4.1.1.

### 3.2.8 Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση  $\sigma$  (mN/m) για τα διαλύματα των αμινών υπολογίστηκε από τη βιβλιογραφία σύμφωνα με τις σχέσεις του Vazquez [3.16] και με γραμμική παρεμβολή για τον υπολογισμό των σταθερών παραμέτρων.

$$\sigma_{MEA} = 50.9 - 0.77877 * (T_L - 273.15) \quad (3.32)$$

$$\sigma_{AMP} = 68.5 - 0.16115 * (T_L - 273.15) \quad (3.33)$$

### 3.3 Ιδιότητες αέριας φάσης

Η αέρια φάση, δηλαδή το καυσαέριο που διαπερνά την απορροφητική στήλη θεωρήθηκε ότι αποτελείται από άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υγρασία. Με βάση αυτήν την προσέγγιση προσδιορίστηκαν οι ιδιότητες της ιδανικής αέριας φάσης που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις.

#### 3.3.1 Πυκνότητα

Με βάση τη θεώρηση ιδανικής αέριας φάσης η συνολική πυκνότητα υπολογίστηκε από την Εξίσωση (3.34) όπου  $v_g$  ( $m^3/mol$ ) ο ολικός μοριακός όγκος του αερίου,  $P$  (Pa) η ολική πίεση και  $R$  ( $m^3 \cdot Pa/mol \cdot K$ ) η σταθερά των ιδανικών αερίων.

$$\rho_G = \frac{\sum y_i M B_i}{v_g} \quad (3.34)$$

$$\text{όπου } v_g = \frac{RT_G}{P} \quad (3.35)$$

#### 3.3.2 Ιξώδες

Οι τιμές του ιξώδους  $\eta_{G,i}$  (Pa·s) για τα επιμέρους συστατικά της αέριας φάσης βρέθηκαν από την Εξίσωση (3.36).

$$\eta_{G,i} = \frac{b_1 T_G^{b_2}}{1 + \frac{b_3}{T_G}} \quad (3.36)$$

όπου  $b_1, b_2, b_3$  συντελεστές οι οποίοι δίνονται στον Πίνακα 3-5.

Πίνακας 3.5: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό του ιξώδους της αέριας φάσης

	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
b <sub>1</sub>	6.56·10 <sup>-7</sup>	2.148·10 <sup>-6</sup>	1.785·10 <sup>-7</sup>
b <sub>2</sub>	0.6081	0.46	0.813
b <sub>3</sub>	54.714	290	304.72

Από τις τιμές των επιμέρους συστατικών υπολογίστηκε το ολικό ιξώδες  $\eta_G$  (Pa·s) του μείγματος της αέριας φάσης σύμφωνα με την σχέση του Wilke [3.17].

$$\eta_G = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \eta_{G,i}}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (3.37)$$

Τα  $A_{ij}$  και  $A_{ji}$  προσδιορίστηκαν από τις Εξισώσεις (3.42) και (3.43).

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_{G,i}/\eta_{G,j})^{1/2} (MB_j/MB_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + MB_i/MB_j)\right]^{1/2}} \quad (3.38)$$

$$A_{ji} = \frac{\eta_{G,j} MB_i}{\eta_{G,i} MB_j} A_{ij} \quad (3.39)$$

### 3.3.3 Θερμική αγωγιμότητα

Με ανάλογο τρόπο υπολογίστηκε η θερμική αγωγιμότητα του μείγματος  $\lambda_G$  (W/mK) από την Εξίσωση (3.40) των Maxon και Saxena και από τον προσδιορισμό των επιμέρους θερμικών αγωγιμότητων  $\lambda_{G,i}$  των συστατικών από την Εξίσωση Eucken [3.17].

$$\lambda_G = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_{G,i}}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (3.40)$$

$$\lambda_{G,i} = \frac{b_1 T_G^{b_2}}{1 + \frac{b_3}{T_G} + \frac{b_4}{T_G^2}} \quad (3.41)$$

Οι σταθερές παράμετροι της Εξίσωσης (3.41)(3.45) δίνονται στον Πίνακα 3-6.

Πίνακας 3.6: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας της αέριας φάσης

	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
b <sub>1</sub>	0.00033143	3.69	6.93·10 <sup>-5</sup>
b <sub>2</sub>	0.7722	-0.3838	1.1254
b <sub>3</sub>	16.323	964	847.68
b <sub>4</sub>	373.72	1860000	-150000

Τα  $A_{ij}$  και  $A_{ji}$  προσδιορίστηκαν από τις Εξισώσεις (3.42) και (3.43).

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + (\lambda_{G,i}/\lambda_{G,j})^{1/2} (MB_j/MB_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + MB_i/MB_j)\right]^{1/2}} \quad (3.42)$$

$$A_{ji} = \frac{\lambda_{G,j}MB_i}{\lambda_{G,i}MB_j} A_{ij} \quad (3.43)$$

### 3.3.4 Συντελεστής διάχυσης

Ο συντελεστής διάχυσης των επιμέρους συστατικών στην αέρια φάση προσδιορίστηκε από την σχέση του Fuller [3.17] η οποία αποτελεί μία εμπειρική προσέγγιση της θεωρίας Chapman-Enskog. Η εξίσωση Fuller για δυαδικά συστήματα συστατικών  $i$  και  $j$  έχει την μορφή της Εξίσωσης (3.44):

$$D_{i,j} = \frac{0.00143T_G^{1,75}}{PMB_{i,j}^{0,5} \left[ (\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_j^{1/3} \right]^2} \quad (3.44)$$

όπου  $P$  (bar) η ολική πίεση,  $MB_{i,j}$  (g/mol) τα μέσα μοριακά βάρη των συστατικών  $i$  και  $j$  και  $\Sigma_v$  ο ολικός όγκος μοριακής διάχυσης κάθε συστατικού. Οι τιμές των όγκων διάχυσης των μορίων της αέριας φάσης φαίνονται στον Πίνακα 3-7.

Πίνακας 3.7: Όγκοι ατομικής διάχυσης για τα στοιχεία που αποτελούν την αέρια φάση

	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$\Sigma_v$	18.5	26.9	13.1

Με βάση την Εξίσωση (3.44) υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης για τους πιθανούς συνδυασμούς δυαδικών συστημάτων της αέριας φάσης και στη συνέχεια προσδιορίστηκε ο συντελεστής διάχυσης του μείγματος από την Εξίσωση (3.45).

$$D_m = \frac{1}{(1 - x_i)} \sum_{j=1}^n x_j D_{ij} \quad (3.45)$$

### 3.3.5 Θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα του αέριου μείγματος  $C_{p,G}$  (J/(mol·K)) υπολογίστηκε με βάση τις θερμοχωρητικότητες των επιμέρους συστατικών από την Εξίσωση (3.46) οι οποίες βρέθηκαν από την Εξίσωση (3.47) με παραμέτρους που προέκυψαν από τη βιβλιογραφία [3.17].

$$C_{p,G} = \sum_i y_i C_{p,Gi} \quad (3.46)$$

$$C_{p,Gi} = (b_1 + b_2 T_G + b_3 T_G^2 + b_4 T_G^3 + b_5 T_G^4 + b_6 T_G^5) \cdot 10^{-3} \quad (3.47)$$

Οι σταθερές της Εξίσωσης (3.47) δίνονται στον Πίνακα 3-8.

Πίνακας 3.8: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας της αέριας φάσης

	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
b <sub>1</sub>	31149.792	19795.19	33738.112
b <sub>2</sub>	-13.565232	73.43647	-7.0175634
b <sub>3</sub>	0.02679552	-0.056019	0.0272961
b <sub>4</sub>	-1.17·10 <sup>-5</sup>	1.72·10 <sup>-5</sup>	-1.67·10 <sup>-5</sup>
b <sub>5</sub>	0	0	4.30·10 <sup>-9</sup>
b <sub>6</sub>	0	0	-4.17·10 <sup>-13</sup>

### 3.4 Ιδιότητες στερεάς φάσης

Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε για την περιγραφή της φυσικής προσρόφησης του CO<sub>2</sub> από στέρεα προσροφητικά υλικά μελετήθηκαν 4 υλικά. Συγκεκριμένα, 2 τύποι ζεόλιθων (13X και EMC1), η οργανική μεταλλική δομή Mg-MOF-74 και ο ενεργοποιημένος άνθρακας. Οι ιδιότητες των υλικών θεωρήθηκαν σταθερές και δίνονται στον Πίνακα 3-9.

Πίνακας 3.9: Φυσικές ιδιότητες προσροφητικών υλικών

	Ζεόλιθος 13X [3.18]	Mg-MOF-74 [3.19]	EMC1 [3.20]	Ενεργοποιημένος άνθρακας [3.21]
Πυκνότητα σωματιδίου $\rho_p$ (kg/m <sup>3</sup> )	1230	909	1230	1140
Ειδική θερμότητα στερεού $C_s$ (J Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	920	800	920	440

### 3.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 3

Η γνώση των ιδιοτήτων των υλικών που δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα είναι απαραίτητες για τη μοντελοποίηση του συστήματος. Για να επιτευχθεί ικανοποιητική ακρίβεια του μοντέλου είναι απαραίτητες σχέσεις που προσεγγίζουν τις ιδιότητες και τη μεταβολή τους κατά την εξέλιξη του φαινομένου. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν από τη βιβλιογραφία και βασίζονται σε ημι-εμπειρικά συμπεράσματα. Για τα προσροφητικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν σταθερές τιμές των φυσικών ιδιοτήτων.

**3.6 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3**

- [3.1] Weiland R H., Dingman J C., Cronin D B., Browning G J. Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions and their blends. *J.Chem.Eng. Data.* 1998;43:378-382
- [3.2] Hsu C H, Li M H. Densities of Aqueous Blended Amines. *J. Chem. Eng. Data.* 1997;42:502-507
- [3.3] Harun N. Dynamic Simulation of MEA Absorption Process for CO<sub>2</sub> Capture from Power Plants. PhD Thesis. University Waterloo; 2012
- [3.4] Xu S., Otto F D., Mather A E. Physical properties of aqueous AMP solutions. *J Chem Eng Data.* 1991;36:71-75
- [3.5] Aspen. Aspen plus user guide. Cambridge, USA; 2006
- [3.6] Henni A., Hromek J J., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Volumetric properties and viscosities for aqueous AMP solutions from 25°C to 70°C. *J Chem Eng Data.* 2003;48:551-556
- [3.7] Browning G J., Weiland R H. Physical solubility of carbon dioxide in aqueous alkanolamines via nitrous oxide analogy. *J Chem Eng Data.* 1994;39:817-822.
- [3.8] Saha A K., Bandyopadhyay S S., Biswas A K. Solubility and diffusivity of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *J Chem Eng Data.* 1993;38:78-82.
- [3.9] Versteeg G F., van Swaaij W P M. On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions-II. tertiary amines. *Chemical Engineering Science.* 1988;43(3):587-591
- [3.10] Wang Y W., Xu S, Otto F D., Mather A E. Solubility of N<sub>2</sub>O in alkanolamines and in mixed solvents. *The Chemical Engineering Journal.* 1992; 48:31-40
- [3.11] Tsai T., Ko J., Wang H., Lin C., Li M. Solubility of nitrous oxide in alkanolamine aqueous solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data.* 2000;45:341-347
- [3.12] Ko J J., Tsai T C., Lin C Y., Wang H M., Li M H. Diffusivity of nitrous oxide in aqueous alkanolamine solutions. *J Chem Eng Data.* 2001;46:160-165
- [3.13] Snijder E D., te Riele M J M., Versteeg G F. Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data.* 1993;38:475-480
- [3.14] Hoff K A., Juliussen O., Falk-Pedersen O., Svendsen H F. Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine solutions using a membrane contactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2004; 43(16):4908-4921
- [3.15] Chiu L F., Liu H F., Li M H. Heat capacity of alkanolamines by differential scanning calorimetry. *J Chem Eng Data.* 1999;44:631-636.
- [3.16] Vazquez G., Alvarez E., Navaza J. M., Rendo R., Romero E. Surface Tension of Binary Mixtures of Water + Monoethanolamine and Water + 2-Amino-2-methyl-1-propanol and Tertiary Mixtures of These Amines with Water from 25 °C to 50 °C. *J. Chem. Eng. Data.* 1997;42:57-59
- [3.17] Reid R C., Prausnitz J M., Poling B E. *The properties of gases and liquids.* McGraw-Hill. New York; 1987
- [3.18] Dantas T L P., Luna F M T., Silva Jr I J., Azevedo D C S., Rodrigues A E., Moreira R F P M. Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide nitrogen mixture on zeolite 13X. *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* 2011;28(3):533-544
- [3.19] Nikolaidis G. MODELLING, SIMULATION AND OPTIMISATION OF GAS SEPARATION PROCESSES USING PRESSURE/VACUUM SWING ADSORPTION (P/VSA) FOR EFFICIENT

POST-COMBUSTION CARBON DIOXIDE CAPTURE. PhD Thesis. Aristotle University of Thessaloniki; 2017

[3.20] Pirngruber G D., Carlier V., Leinekugel-le-Cocq D. Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture by Vacuum Swing Adsorption Using Zeolites – a Feasibility Study. Oil & Gas Science and Technology. 2014;69(6):989-1003

[3.21] Dantas T L P., Rodriguez A E., Moreira R F P M. Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas using adsorption on porous solids. [www.interchopen.com](http://www.interchopen.com); 2012



## **4 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub>**

#### 4.1 Εισαγωγή

Η προσομοίωση των μηχανισμών χημικής απορρόφησης είναι αρκετά πολύπλοκη και απαιτεί πολυεπίπεδη προσέγγιση. Η μοντελοποίηση της διαδικασίας της χημικής απορρόφησης για περιπτώσεις που αφορούν την επαφή δύο ρευστών μέσω αντιρροής, όπως για παράδειγμα στις στήλες απορρόφησης, απαιτεί την επίλυση ενός προβλήματος οριακών τιμών. Συγκεκριμένα, σε προβλήματα που αφορούν στήλες απορρόφησης είναι συνήθως γνωστές οι οριακές συνθήκες στα δύο σημεία εισόδου της στήλης, κάτω και άνω, σημεία από τα οποία εισέρχεται το αέριο και το υγρό ρεύμα αντίστοιχα. Σε συνθήκες σταθερής κατάστασης (steady state) η απορρόφηση CO<sub>2</sub> εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως για παράδειγμα από τον τύπο διαλύματος, το πληρωτικό υλικό, τις αρχικές παροχές των ρευστών και τη σύστασή τους [3.1].

#### 4.2 Ανάπτυξη μοντέλου σταθερής κατάστασης

##### 4.2.1 Μοντέλο σταθερής κατάστασης απορροφητή

Για τη μοντελοποίηση της σταθερής κατάστασης αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο μοντέλο ρυθμού αντίδρασης (rate based model) στο λογισμικό Matlab, το οποίο λαμβάνει υπόψη τους πραγματικούς ρυθμούς αντίδρασης και μεταφοράς μάζας που παρατηρούνται κατά την απορρόφηση. Το μοντέλο βασίζεται στην θεωρία των 2 φιλμ η οποία περιγράφηκε εκτενώς στην Ενότητα 2.3.5.3 και περιλαμβάνει τις εξής παραδοχές με σκοπό την απλούστευση της επίλυσης:

- Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο υγρό φιλμ, ενώ ο κύριος όγκος του υγρού διαλύματος παραμένει σε χημική ισορροπία.
- Η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια του υγρού είναι ίση με τη θερμοκρασία στον υπόλοιπο όγκο του υγρού. Η παραδοχή αυτή θεωρείται αποδεκτή εξαιτίας της χαμηλής τιμής της αντίστασης μεταφοράς θερμότητας στο υγρό σε σχέση με αυτή του αερίου.
- Η ατμοποίηση της διαλυμένης ουσίας στο απορροφητικό διάλυμα θεωρείται αμελητέα.
- Η επιφάνεια διεπαφής των ρευστών είναι η ίδια τόσο για την μεταφορά μάζας και όσο και θερμότητας καθώς η στήλη θεωρείται ότι βρέχεται επαρκώς.
- Η διασπορά κατά την αξονική διεύθυνση θεωρείται αμελητέα.
- Η στήλη θεωρείται θερμικά μονωμένη από το περιβάλλον.
- Η υγρή και η αέρια φάση θεωρούνται ιδανικές, λόγω της χαμηλής πίεσης στην οποία λαμβάνει χώρα η διαδικασία.

Εφαρμόζοντας ισοζύγια μάζας και ενέργειας για ένα στοιχειώδες ύψος  $z$  της απορροφητικής στήλης προκύπτει ένα σύστημα οκτώ διαφορικών εξισώσεων (Εξισώσεις (4.1)-(4.8)).

$$\frac{dG}{dz} = -(N_{CO_2} + N_{H_2O})a_w A_c \quad (4.1)$$

$$\frac{dy_{CO_2}}{dz} = \frac{N_{CO_2} a_w A_c (y_{CO_2} - 1) + N_{H_2O} y_{CO_2} a_w A_c}{G} \quad (4.2)$$

$$\frac{dy_{H_2O}}{dz} = \frac{N_{H_2O} a_w A_c (y_{H_2O} - 1) + N_{CO_2} y_{H_2O} a_w A_c}{G} \quad (4.3)$$

$$\frac{dL}{dz} = -N_{CO_2} a_w A_c \quad (4.4)$$

$$\frac{dx_{CO_2}}{dz} = \frac{(N_{H_2O} x_{CO_2} - N_{CO_2}) a_w A_c}{L} \quad (4.5)$$

$$\frac{dx_{H_2O}}{dz} = \frac{(N_{H_2O} (x_{H_2O} - 1) + N_{CO_2}) a_w A_c}{L} \quad (4.6)$$

$$\frac{dT_G}{dz} = -\frac{q_h a_w A_c}{G C_{p,G}} \quad (4.7)$$

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{(N_{CO_2} C_{p,CO_2} + N_{H_2O} C_{p,H_2O}) a_w A_c (T_L - T_G)}{L C_{p,L}} - \frac{q_h a_w A_c}{L C_{p,L}} + \frac{(N_{CO_2} \Delta H_{CO_2} + N_{H_2O} \Delta H_{H_2O}) a_w A_c}{L C_{p,L}} \quad (4.8)$$

Η μοριακή ροή  $N$  (mol/(m<sup>2</sup>s)) των πτητικών συστατικών των δύο φάσεων δίνεται από την σχέση που ακολουθεί που προκύπτει από τη θεωρία των δύο φιλμ.

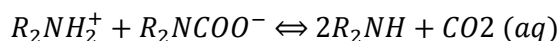
$$N_i = K_{Gi} (p_i - p_i^*) \quad (4.9)$$

όπου  $p_i$  η μερική πίεση του κάθε συστατικού της αέριας φάσης και  $p_i^*$  η πίεση ισορροπίας του, δηλαδή η μερική πίεση που θα είχε το συστατικό αν βρισκόταν σε ισορροπία με την υγρή φάση. Η διαφορά τους εκφράζει το *δυναμικό* ή *κινητήρια δύναμη* που προκαλεί το φαινόμενο της απορρόφησης. Σε θεωρητικό επίπεδο, όταν οι δύο πιέσεις γίνουν ίσες, η κινητήρια δύναμη μηδενίζεται με αποτέλεσμα τον τερματισμό του φαινομένου αφού το διάλυμα έχει κορεστεί ως προς το συστατικό που απορροφάται.

Από τα πιο απαιτητικά τμήματα της επίλυσης είναι ο προσδιορισμός του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου για την εύρεση της πίεσης ισορροπίας  $p_i^*$ . Η μερική πίεση του συστατικού κατά την ισορροπία μπορεί να υπολογιστεί μέσω της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> σε ισορροπία και με εφαρμογή του νόμου των μερικών πιέσεων. Η συγκέντρωση του μοριακού CO<sub>2</sub> κατά την ισορροπία προκύπτει από την έκφραση των σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται και την επίλυση με βάση την στοιχειομετρία. Χρησιμοποιώντας εκφράσεις με θερμοκρασιακή εξάρτηση προσδιορίζονται οι σταθερές χημικής ισορροπίας για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Στη συνέχεια προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων από τις οποίες προκύπτει η σύσταση της υγρής φάσης κατά την ισορροπία και κατά συνέπεια η συγκέντρωση του μοριακού CO<sub>2</sub> και η πίεση ισορροπίας.

Κατά την έρευνα της παρούσας Διατριβής αναλύθηκαν δύο τέτοια μοντέλα βασισμένα στο μοντέλο Kent-Eisenberg. Στην πρώτη περίπτωση θεωρήθηκε μία απλοποιημένη αντίδραση μεταξύ της αμίνης και του διοξειδίου που περιλαμβάνει την παραγωγή του καρβαμιδίου. Στο δεύτερο μοντέλο λήφθηκαν υπόψη όλες οι πιθανές αντιδράσεις και επιλύθηκε η ισορροπία. Λόγω των μικρών αποκλίσεων στα αποτελέσματα των δύο προσεγγίσεων για το εύρος θερμοκρασιών που μελετάται, προτιμήθηκε το απλοποιημένο μοντέλο για λόγους ευκολότερης επίλυσης [4.2].

Η αντίδραση που θεωρείται κυρίαρχη στο υγρό φιλμ για πρωτοταγείς αμίνες είναι η εξής:



Με βάση αυτήν την αμφίδρομη αντίδραση η σταθερά ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί με την Εξίσωση (4.10):

$$K_{CO_2} = \frac{[CO_2][R_2NH]^2}{[R_2NH_2^+][R_2NCOO^-]} \quad (4.10)$$

Με βάση στοιχειομετρικούς υπολογισμούς μπορούν να εκτιμηθούν οι συγκεντρώσεις των συστατικών ως εξής:

$$[R_2NH] = (1-2\theta)C_0 \text{ για πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες} \quad (4.11)$$

$$[R_2NH] = (1-\theta)C_0 \text{ για τριτοταγείς και στερικά παρεμποδισμένες αμίνες} \quad (4.12)$$

$$[R_2NH_2^+][R_2NCOO^-] = C_0\theta \quad (4.13)$$

Έτσι, από το νόμο διαλυτότητας του Henry προκύπτει σχέση που υπολογίζει την μερική πίεση ισορροπίας του CO<sub>2</sub>.

$$p_{CO_2}^* = K_{CO_2} H \frac{(C_0\theta)^2}{(C_0(1-2\theta))^2} \quad (4.14)$$

για πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες

$$p_{CO_2}^* = K_{CO_2} H \frac{(c_0 \theta)^2}{(c_0(1-\theta))^2} \quad (4.15)$$

για τριτοταγείς και στερικά παρεμποδισμένες αμίνες

Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε χρησιμοποιήθηκε μία συνδυαστική έκφραση για το γινόμενο  $K_{CO_2} H$  το οποίο συμβολίζεται με  $K'_{CO_2}$ . Ο συντελεστής  $K'_{CO_2}$  υπολογίστηκε από την Εξίσωση (4.16) [4.3].

$$\ln K'_{CO_2} = A + \frac{B}{T_L} + C \frac{\alpha_0}{T^2} \quad (4.16)$$

,όπου  $\alpha_0$  το αρχικό μοριακό κλάσμα της αμίνης στο διάλυμα και A,B,C, σταθερές παράμετροι οι οποίες δίνονται στον Πίνακα 4-1 για τις δύο αμίνες που μελετήθηκαν.

Πίνακας 4.1: Σταθερές παράμετροι για τον υπολογισμό του συνδυαστικού συντελεστή  $K'_{CO_2}$

	MEA	AMP
A	26.97	29.99
B	-8639	-7985
C	-695540	0

Στην Εξίσωση (4.9), με το συμβολισμό  $K_{Gi}$  εκφράζεται ο ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας των επιμέρους συστατικών  $i$  της αέριας φάσης, ο οποίος υπολογίζεται από την Εξίσωση (4.34) για το CO<sub>2</sub> και από την Εξίσωση (4.35) για το νερό. Για την αμίνη δεν υπολογίζεται αντίστοιχος συντελεστής καθώς στο σύνολο της παρούσας εργασίας η ατμοποίηση των αμινών θεωρήθηκε αμελητέα, συνεπώς η ροή αμίνης στη διεπιφάνεια είναι μηδενική.

$$\frac{1}{K_{GCO_2}} = \frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{E_\delta k_{L,CO_2}} \quad (4.17)$$

$$K_{GH_2O} = k_{G,H_2O} \quad (4.18)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις,  $k_{G,i}$  και  $k_{L,i}$  είναι οι επιμέρους συντελεστές μεταφοράς μάζας για τα επιμέρους συστατικά και  $E$  είναι ο διορθωτικός συντελεστής. Ο διορθωτικός συντελεστής  $E_\delta$  χρησιμοποιείται για να ληφθεί υπόψη η επίδραση των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην υγρή φάση στο φαινόμενο της απορρόφησης. Εκφράζει τη σχέση μεταξύ του χημικού συντελεστή μεταφοράς μάζας και του φυσικού συντελεστή μεταφοράς μάζας σύμφωνα με την (4.19). Προσδιορίζει δηλαδή τη βελτίωση του συντελεστή μεταφοράς μάζας όταν συνυπάρχουν και χημικές αντιδράσεις σε σχέση με την περίπτωση φυσικής απορρόφησης [4.4].

$$E_{\delta} = \frac{k_{L,chem}}{k_{L,ph}} \quad (4.19)$$

Η έκφραση του  $E_{\delta}$  προκύπτει ανάλογα με τις παραδοχές που γίνονται για την ταχύτητα των αντιδράσεων στο υγρό φιλμ. Γενικά, οι αντιδράσεις των πρωτοταγών αμινών με το CO<sub>2</sub> είναι αντιδράσεις δεύτερης τάξης. Στην περίπτωση της πρωτοταγούς αμίνης MEA μπορεί να θεωρηθεί ότι οι αντιδράσεις είναι αρκετά γρήγορες ώστε να γίνει η παραδοχή της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης. Κατά την παραδοχή αυτή η ταχύτητα της αντίδρασης θεωρείται αρκετά γρήγορη αλλά όχι τόσο ώστε να μεταβάλλει την συγκέντρωση της αμίνης η οποία θεωρείται σχεδόν σταθερή στον κύριο όγκο του υγρού αλλά και στο υγρό φιλμ. Στην περίπτωση αυτή υπολογίζεται η αδιάστατη παράμετρος  $M$  η οποία δίνεται από την Εξίσωση (4.20). Το μέγεθος  $\sqrt{M}$  ονομάζεται συχνά και αριθμός Hatta [4.5].

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{k_2 C_{αμίνης}^0 D_{L,CO_2}}}{k_{L,CO_2}} \quad (4.20)$$

Ο όρος  $k_2$  είναι η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης δεύτερης τάξης και υπολογίστηκε για την αντίδραση MEA-CO<sub>2</sub> ως εξής [4.6]:

$$k_{2,MEA} = 9.77 * 10^7 \exp\left(\frac{-4955}{T_L}\right) \quad (4.21)$$

Στην περίπτωση της αμίνης AMP θεωρήθηκε ότι η αντίδραση είναι στιγμιαία με την παραδοχή ότι η κυρίαρχη αντίδραση είναι ο σχηματισμός του καρβιμιδίου. Στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής βελτίωσης δίνεται από την (4.22). Ο όρος  $C_{CO_2}^{inf}$  εκφράζει την μοριακή συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στην διεπιφάνεια επαφής των δύο φάσεων και υπολογίζεται από το νόμο του Henry για την φυσική διαλυτότητα. Ο όρος  $C_{AMP}^0$  εκφράζει την αρχική συγκέντρωση της αμίνης στο υδατικό διάλυμα.

$$E_{\delta} = \frac{\sqrt{M} \frac{E_{\infty} - E_{\delta}}{E_{\infty} - 1}}{\tanh\left(\sqrt{M} \frac{E_{\infty} - E_{\delta}}{E_{\infty} - 1}\right)} \quad (4.22)$$

$$E_{\infty} = 1 + \frac{D_{AMP,L} C_{AMP}^0}{2D_{CO_2,L} C_{CO_2}^{inf}} \quad (4.23)$$

Ο όρος  $k_2$  υπολογίστηκε για την αντίδραση AMP-CO<sub>2</sub> ως εξής [4.7]:

$$k_{2,AMP} = 1.943 * 10^7 \exp\left(\frac{-5176.49}{T_L}\right) \quad (4.24)$$

Οι Εξισώσεις (4.25) και (4.26) εκφράζουν τους επιμέρους συντελεστές μεταφοράς μάζας  $k_{L,i}$  και  $k_{G,i}$  για την υγρή και την αέρια φάση αντίστοιχα. Στη βιβλιογραφία συναντώνται διάφορες εμπειρικές και θεωρητικές σχέσεις για τον προσδιορισμό τους. Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις των Billet και Schultes [4.8] οι οποίες δίνουν τους συντελεστές μεταφοράς μάζας, την βρεχόμενη επιφάνεια συναλλαγής  $a_w$  καθώς και την πτώση πίεσης για στήλες με πληρωτικό υλικό.

$$k_{L,i}a_w = C_L 12^{1/6} \bar{u}_L^{1/2} \left(\frac{D_L}{d_h}\right)^{1/2} a \left(\frac{a_w}{a}\right) \quad (4.25)$$

$$k_{G,i}a_w = C_V \frac{1}{(\varepsilon - h_L)^{1/2}} \frac{a^{3/2}}{d_h^{1/2}} D_{G,i} \left(\frac{u_G}{a\eta_G}\right)^{3/4} \left(\frac{\eta_G}{D_{G,i}}\right)^{1/3} \left(\frac{a_w}{a}\right) \quad (4.26)$$

$$\bar{u}_L = \frac{u_L}{h_L} \quad (4.27)$$

,όπου  $\alpha$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ) η επιφάνεια συναλλαγής,  $\varepsilon$  το ποσοστό κενού,  $h_L$  το υγρό παρακράτημα και  $C_L$  και  $C_V$  σταθερές παράμετροι [4.8]. Η επιφάνεια συναλλαγής, το ποσοστό κενού και οι σταθερές  $C$ , βρέθηκαν από πίνακες των Billet και Schultes [4.8] για διάφορα πληρωτικά υλικά. Το υγρό παρακράτημα υπολογίστηκε από την Εξίσωση (4.28) όπου  $g$  η επιτάχυνση της βαρύτητας.

$$h_L = \left(12 \frac{1}{g} \frac{\mu_L}{\rho_L} u_L a^2\right)^{1/3} \quad (4.28)$$

Οι ταχύτητες  $u_G$  και  $u_L$  είναι οι ταχύτητες ως προς την διατομή της στήλης και από την  $u_L$  υπολογίστηκε και η μέση ταχύτητα  $\bar{u}_L$ , Εξίσωση (4.35). Η υδραυλική διάμετρος του πληρωτικού υλικού υπολογίστηκε ως εξής:  $d_h = 4(\varepsilon/\alpha)$ .

Το μέγεθος  $a_w$  είναι η βρεχόμενη επιφάνεια συναλλαγής η οποία είναι ένα ποσοστό της συνολικής επιφάνειας  $a$  και δίνεται από την παρακάτω σχέση των Billet and Schultes [4.8].

$$\frac{a_w}{a} = 1.5(ad_h)^{-0.5} \left(\frac{u_L d_h}{\mu_L} \rho_L\right)^{-0.2} \left(\frac{u_L^2 \rho_L d_h}{\sigma_L}\right)^{0.75} \left(\frac{u_L^2}{g d_h}\right)^{-0.45} \quad (4.29)$$

Η πτώση πίεσης κατά μήκος  $Z$  της στήλης υπολογίστηκε από την Εξίσωση (4.30) των Billet και Schultes.

$$\frac{\Delta p_0}{Z} = \psi_0 \frac{\alpha}{\varepsilon^3} \frac{F_G^2}{2} \frac{1}{K} \quad (4.30)$$

Όπου  $\psi_0, F_G, K$  παράγοντες που υπολογίζονται από κατάλληλες σχέσεις που προέρχονται από την ίδια βιβλιογραφική πηγή.

Στις Εξισώσεις (4.7) και (4.8) εμπεριέχεται και ο όρος  $q_h$  (J/m<sup>2</sup>s) οποίος εκφράζει τη ροή θερμότητας και δίνεται από την Εξίσωση (4.31).

$$q_h = h(T_G - T_L) \quad (4.31)$$

Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας  $h$  (J/(s·K·m<sup>2</sup>)), υπολογίστηκε από την αναλογία των Chilton-Colburn [4.3] η οποία εκφράζεται από την Εξίσωση (4.32)

$$h = k_{gc} \left( \frac{\rho_G C_{p,Gm} \lambda^2}{D_m^2} \right)^{1/3} \quad (4.32)$$

,όπου  $C_{p,Gm}$  η ειδική θερμοχωρητικότητα ως προς τη μάζα και  $k_{gc}$  ο συντελεστής μεταφοράς μάζας της αέριας φάσης εκφρασμένος στις κατάλληλες μονάδες.

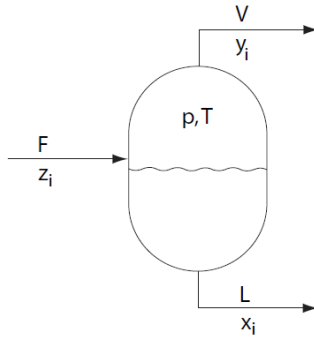
#### 4.2.2 Μοντέλο σταθερής κατάστασης αναγεννητή

Το μοντέλο για τον αναγεννητή περιλαμβάνει τις ίδιες διαφορικές εξισώσεις με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση του απορροφητή. Στον αναγεννητή, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, η αντίδραση που πραγματοποιείται θεωρείται μία αντιστρεπτή στιγμιαία αντίδραση. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [4.9], σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του συντελεστή βελτίωσης  $E_\delta$  η Εξίσωση (4.33). Οι όροι  $C_{MEA}^f$  και  $C_{L,CO_2}^f$  εκφράζουν την συγκέντρωση των ελευθέρων μορίων MEA και CO<sub>2</sub> και υπολογίστηκαν από την επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου της Ενότητας 4.1.1.

$$E_{\delta,av} = 1 + \frac{\frac{D_{L,MEACOO^-}}{D_{L,CO_2}} \sqrt{K_{eq}} C_{MEA}^f}{\left( 1 + 2 \frac{D_{L,MEACOO^-}}{D_{L,MEA}} \sqrt{K_{eq}} C_{CO_2}^{inf} \right) \left( \sqrt{C_{CO_2}^{inf}} + \sqrt{C_{L,CO_2}^f} \right)} \quad (4.33)$$

Το σύστημα αναγέννησης αποτελείται εκτός από τη στήλη αναγέννησης και τον αναβραστήρα (reboiler). Στον αναβραστήρα εισέρχεται τμήμα του πλούσιου διαλύματος με σκοπό την παραγωγή ατμού και την άνοδο της θερμοκρασίας του. Ο παραγόμενος ατμός διαπερνά την στήλη με ανοδική πορεία όπου έρχεται σε επαφή με το υπόλοιπο πλούσιο διάλυμα και το αναγεννά πλήρως. Για την επίλυση του μοντέλου που περιγράφηκε πρέπει να είναι γνωστή η παροχή ατμού που προέρχεται από τον αναβραστήρα. Για το λόγο αυτό ο αναβραστήρας θεωρήθηκε ως ένα δοχείο διαχωρισμού (flash tank) όπως αυτό του Σχήματος 4-1.





Σχήμα 4-1: Αναβραστήρας διάταξης αναγέννησης

Η επίλυση ενός τέτοιου συστήματος μπορεί να γίνει θεωρώντας γνωστά την σταθερή ολική πίεση  $P$  και θερμοκρασία  $T$  υπό τις οποίες πραγματοποιείται ο διαχωρισμός. Το σύστημα μπορεί να περιγραφεί από το ισοζύγιο μάζας σε συνδυασμός με την ισορροπία των δύο φάσεων τα οποία εκφράζονται από τις Εξισώσεις (4.34) και (4.35).

$$Fz_i = Lx_i + Gy_i \quad (4.34)$$

$$y_i = K_i x_i \quad (4.35)$$

,όπου  $F$  η παροχή του αρχικού ρευστού και  $L$  και  $G$  οι παροχές υγρού και αερίου που προκύπτουν μετά το διαχωρισμό ενώ  $z_i, x_i, y_i$  είναι η αντίστοιχη σύσταση για κάθε συστατικό των φάσεων. Οι τιμές των  $K_i = K_i(T, P, x_i, y_i)$  υπολογίζονται από την ισορροπία των δύο φάσεων. Αντικαθιστώντας την Εξίσωση (4.35) στην (4.34), λαμβάνοντας υπόψιν τις σχέσεις ισορροπίας μάζας και επιλύοντας ως προς  $x_i$  προκύπτει η Εξίσωση (4.36).

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{G}{F}(K_i - 1)} \quad (4.36)$$

Χρησιμοποιώντας και την σχέση  $\sum_i (y_i - x_i) = 0$  προκύπτει η Εξίσωση Rachford-Rice [4.10] για την εύρεση του λόγου  $G/F$ .

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{G}{F}(K_i - 1)} = 0 \quad (4.37)$$

Με τη θεώρηση ότι ισχύει ο νόμος του Raoult, οι συντελεστές  $K_i$  εξαρτώνται μόνο από τις τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας και εκφράζονται από την Εξίσωση (4.38).

$$K_i = p_i^{sat}(T)/P \quad (4.38)$$

Με γνωστά τα  $P$  και  $T$  καθώς και τις συνθήκες εισόδου του εμπλουτισμένου διαλύματος στον αναβραστήρα, υπολογίζεται ο λόγος  $G/F$  και στην συνέχεια η σύσταση της υγρής και της αέριας φάσης από τις Εξισώσεις (4.36) και (4.35) αντίστοιχα. Στη συνέχεια η παροχή

ατμού που υπολογίστηκε υπεισέρχεται στις οριακές συνθήκες των διαφορικών Εξισώσεων που επιλύθηκαν για τον αναγεννητή.

### 4.3 Επαλήθευση μοντέλου σταθερής κατάστασης

Το μοντέλο που περιγράφηκε, επαληθεύτηκε μέσω της σύγκρισης πειραματικών δεδομένων από τη βιβλιογραφία με αποτελέσματα της προσομοίωσης. Η επαλήθευση πραγματοποιήθηκε για δύο διαλύματα αμινών και συγκεκριμένα για την MEA και AMP. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης καθώς και η διαδικασία της επαλήθευσης περιγράφεται στις παρακάτω ενότητες.

#### 4.3.1 Μεθοδολογία επίλυσης

Το σύστημα των εξισώσεων (4.1)-(4.8) σε συνδυασμό με την εξίσωση που εκφράζει την πτώση πίεσης κατά μήκος της στήλης, περιγράφει το φαινόμενο της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και αποτελεί ένα έντονα μη γραμμικό πρόβλημα οριακών τιμών. Οι συνθήκες εισόδου των δύο ρευστών στη στήλη περιγράφονται πλήρως, συνεπώς οι οριακές τιμές του συστήματος είναι γνωστές. Στις μεθόδους επίλυσης διαφορικών εξισώσεων που εφαρμόζουν τεχνικές σκόπευσης και επανάληψης (shooting methods) θα πρέπει να πραγματοποιηθεί εκτίμηση των συνθηκών εξόδου των ρευστών από τη στήλη, για παράδειγμα να εκτιμηθεί η τελική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο καθαρό καυσαέριο με αποτέλεσμα η διαδικασία να είναι χρονοβόρα. Στην παρούσα εργασία, η επίλυση του συστήματος των εξισώσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση μίας υπορουτίνας επίλυσης, ενσωματωμένης στο λογισμικό Matlab που ονομάζεται `bvp4c` και εφαρμόζει μία μέθοδο `collocation` για προβλήματα οριακών τιμών. Η υπορουτίνα `bvp4c` απαιτεί ως στοιχεία εισόδου τις οριακές τιμές του προβλήματος και μία πολύ προσεγγιστική αρχική εκτίμηση για το προφίλ των μεταβλητών που αναζητούνται. Η ευαισθησία της ρουτίνας στις αρχικές αυτές εκτιμήσεις είναι πολύ χαμηλή με συνέπεια η σύγκλιση και η εύρεση ικανοποιητικής λύσης να επιτευχθεί εύκολα και σε εξαιρετικά σύντομο χρόνο.

#### 4.3.2 Επαλήθευση μοντέλου απορροφητή και αναγεννητή για διάταξη με χρήση MEA

##### 4.3.2.1 Επαλήθευση μοντέλου απορροφητή για διάταξη με χρήση MEA

Η επαλήθευση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με χρήση πειραματικών δεδομένων που προήλθαν από πιλοτική πειραματική διάταξη του Πανεπιστημίου British Columbia στον Καναδά [4.11]. Η πειραματική στήλη απορρόφησης, ύψους 6.55 m, είναι κατασκευασμένη από ακρυλικό πλαστικό με εσωτερική διάμετρο 0.1 m και περιέχει κεραμικό πληρωτικό υλικό τύπου Berl Saddle μεγέθους 12.7 mm.

Οι συνθήκες εισόδου των δύο ρευστών στη στήλη κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων του Tontiwachwuthikul για διάλυμα MEA δίνονται στον Πίνακα 4-2.

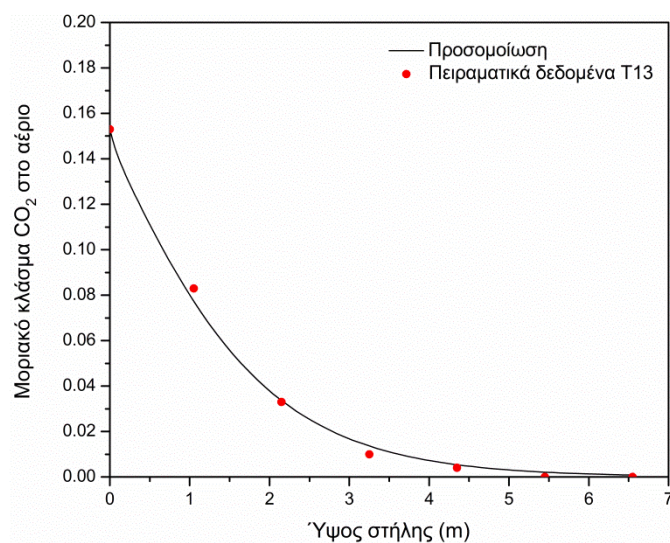
Πίνακας 4.2: Πειραματικές συνθήκες για την επαλήθευση του μοντέλου με χρήση ΜΕΑ

Πειραματικά δεδομένα	ΜΕΑ T13
Παροχή υγρού	13.5 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Αρχική συγκέντρωση διαλύματος	2.03 kmol/m <sup>3</sup>
Θερμοκρασία εισόδου υγρού	292 K
Θερμοκρασία εισόδου αερίου	292 K
Αρχικός λόγος απορρόφησης	0.0 mol CO <sub>2</sub> /mol ΜΕΑ
Παροχή αερίου	14.8 mol/m <sup>2</sup> s
Σύσταση καυσαερίου	CO <sub>2</sub> : 15.3%

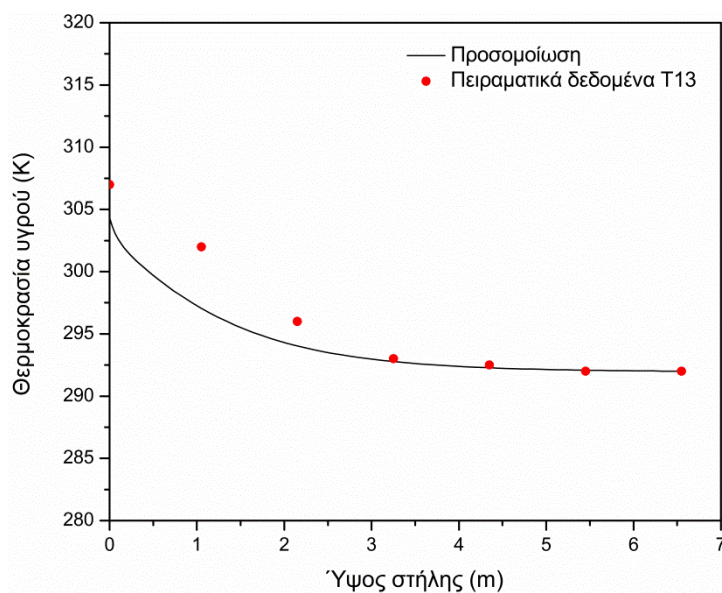
Για τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν δεν ήταν γνωστό από τη βιβλιογραφική πηγή το ποσοστό υγρασίας στο καυσαέριο. Το ποσοστό νερού στο καυσαέριο επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία ως προς τη θέση του μέγιστου της θερμοκρασίας του υγρού κατά μήκος της στήλης [4.12]. Οι τυπικές τιμές υγρασίας της σχετικής υγρασίας στον αέρα κυμαίνονται από 20% έως 70%, τιμές οι οποίες για την θερμοκρασία των 25°C και πίεση 1 bar αντιστοιχούν σε ένα κλάσμα μάζας στο καυσαέριο μεταξύ  $m_{H_2O} \approx 0.0039$  and  $m_{H_2O} \approx 0.014$ . Μία παραμετρική μελέτη οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η διακύμανση της υγρασίας στο καυσαέριο έχει αμελητέα επίδραση στα τελικά αποτελέσματα. Συνεπώς, θεωρήθηκε μοριακό κλάσμα υγρασίας ίση με 0.009 που αντιστοιχεί σε υγρασία 50% για τις συνθήκες που αναφέρθηκαν.

Στα παρακάτω Σχήματα φαίνεται η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και των πραγματικών πειραματικών δεδομένων της διάταξης που περιγράφηκε. Το Σχήμα 4-2 παρουσιάζει την μείωση του μοριακού κλάσματος του CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα, η μείωση πραγματοποιείται με εντονότερο ρυθμό στο κάτω μέρος της στήλης όπου υπάρχει περισσότερο CO<sub>2</sub> προς απορρόφηση. Το ποσοστό απορρόφησης του CO<sub>2</sub> από το αρχικό καυσαέριο φτάνει στο ποσοστό του 99.5%, γεγονός που είναι αναμενόμενο αφού η ΜΕΑ είναι μία πρωτοταγής, πολύ απορροφητική αμίνη. Η απόκλιση των πειραματικών σημείων από το προφίλ του μοριακού κλάσματος που προέκυψε από την προσομοίωση είναι αμελητέα. Στο Σχήμα 4-3 φαίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του διαλύματος ΜΕΑ σε όλο το ύψος της απορροφητικής στήλης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα, το μοντέλο παρουσιάζει μεγαλύτερες αποκλίσεις στο κάτω μέρος της στήλης ενώ για το υπόλοιπο ύψος της στήλης οι αποκλίσεις είναι πολύ μικρές. Η θερμοκρασία ακολουθεί το προφίλ του μοριακού κλάσματος και αυξάνεται απότομα στο κάτω μέρος της στήλης όπου πραγματοποιείται πιο έντονα η εξώθερμη αντίδραση μεταξύ αμίνης και CO<sub>2</sub>. Αντίστοιχα το Σχήμα 4-4 δείχνει την μεταβολή του λόγου απορρόφησης κατά μήκος της στήλης, ο οποίος εκφράζει τη σχέση του μοριακού κλάσματος της CO<sub>2</sub> προς το μοριακό κλάσμα της αμίνης στο υγρό διάλυμα. Οι μέσες αποκλίσεις καθώς και το συνολικό εύρος αποκλίσεων της προσομοίωσης από τα πειραματικά δεδομένα δίνονται

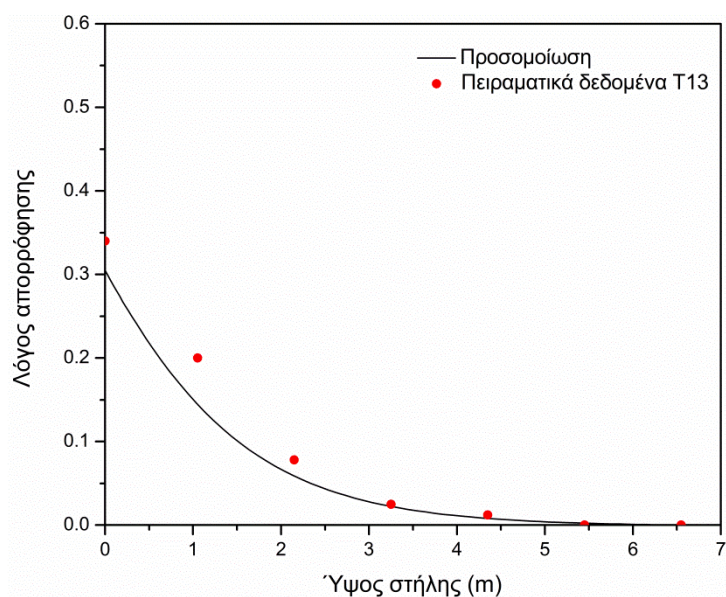
στον Πίνακα 4-3. Η απόκλιση στις προβλέψεις της θερμοκρασίας υπολογίζεται με βάση τις απόλυτες θερμοκρασίες της κλίμακας Κ. Ο υπολογισμός αυτός υιοθετείται στο σύνολο της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 4-2: Μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση-MEA (T13)



Σχήμα 4-3: Θερμοκρασία υγρής φάσης-MEA (T13)



Σχήμα 4-4: Λόγος απορρόφησης-MEA (T13)

Πίνακας 4.3: Αποκλίσεις του στατικού μοντέλου από τις πειραματικές μετρήσεις (MEA)

Παράμετρος	Μέση Απόκλιση (%)	Εύρος Αποκλίσεων (%)
Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub>	8.2	0-25
Θερμοκρασία υγρού	0.48	0.9-1.6
Λόγος απορρόφησης	15.8	0-31

#### 4.3.2.2 Επαλήθευση μοντέλου αναγεννητή για διάταξη με χρήση MEA

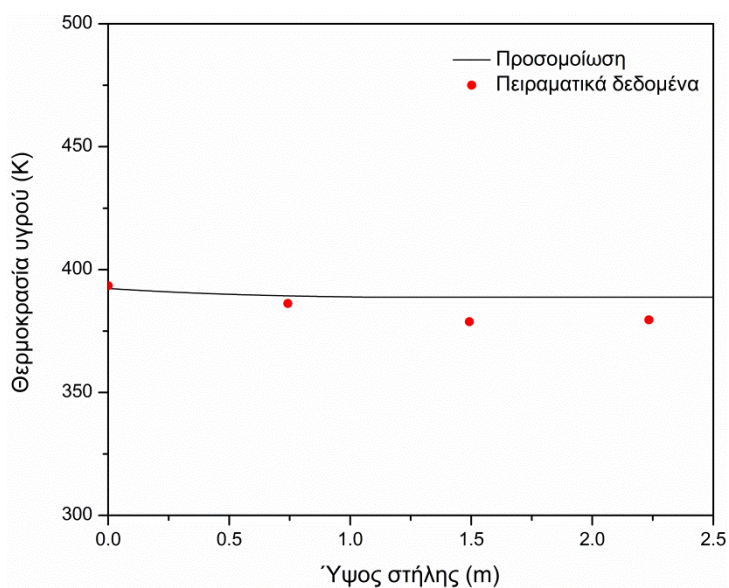
Το μοντέλο που αναπτύχθηκε για τον αναγεννητή επαληθεύτηκε με χρήση πειραματικών δεδομένων από τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από πειραματική διάταξη του Πανεπιστημίου Kaiserslautern [4.13]. Τα χαρακτηριστικά της διάταξης φαίνονται στον Πίνακα 4-4. Η πίεση υπό την οποία πραγματοποιήθηκε η αναγέννηση δεν δίνεται από τους ερευνητές, συνεπώς επιλέχθηκε ολική πίεση ίση με 1.7 bar ως μία τυπική τιμή για την αναγέννηση διαλυμάτων MEA.

Πίνακας 4.4: Πειραματικές συνθήκες για την επαλήθευση του μοντέλου αναγεννητή

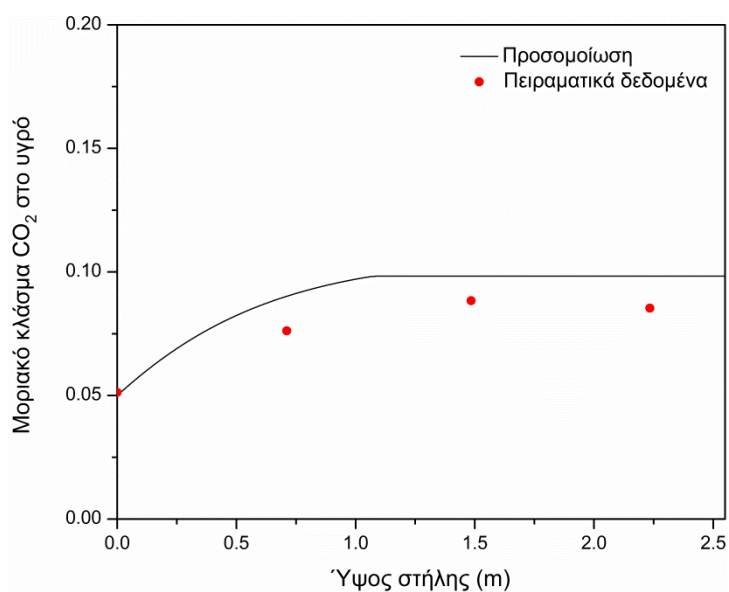
<b>Απορροφητής</b>	
Πληρωτικό υλικό	BX 500
Συνολικό ύψος πληρωτικού υλικού (m)	4.25
Θερμοκρασία πτωχού διαλύματος (K)	313
Παροχή Καυσαερίου (kg/hr)	76
Λόγος L/G	1.3
Μερική πίεση CO <sub>2</sub> στο καυσαέριο (mbar)	54
Αρχικός λόγος απορρόφησης (mol CO <sub>2</sub> /mol MEA)	0.205
Λόγος απορρόφησης εμπλουτισμένου διαλύματος (mol CO <sub>2</sub> /mol MEA)	0.465
<b>Αναβραστήρας</b>	
Θερμοκρασία (K)	393
Πίεση (bar)	1.7
Παροχή Εμπλουτισμένου Διαλύματος (mol/sec)	1.12
Παροχή Ατμού (mol/sec)	0.74
Σύσταση ατμού	H <sub>2</sub> O:89.4%,
<b>Αναγεννητής</b>	
Συνολικό ύψος πληρωτικού υλικού (m)	2.55
Πληρωτικό υλικό	BX 500
Θερμοκρασία στον αναβραστήρα (K)	393
Παροχή ατμού (mol/sec)	0.74

Με βάση τις συνθήκες εξόδου του εμπλουτισμένου διαλύματος από τον απορροφητή και την εφαρμογή του μοντέλου για τον αναβραστήρα και τον αναγεννητή όπως περιγράφηκε στην Ενότητα 4.1.2 προέκυψαν τα Σχήματα 4-5 και 4-6 τα οποία αντιπαραβάλλουν τα αποτελέσματα του μοντέλου που αναπτύχθηκε σε Matlab με τα πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για το προφίλ θερμοκρασίας φαίνονται στο Σχήμα 4-5 και παρουσιάζουν ικανοποιητική σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα με μέγιστη απόκλιση 3%. Το Σχήμα 4-6 απεικονίζει το μοριακό κλάσμα του CO<sub>2</sub>

στην υγρή φάση κατά μήκος του αναγεννητή το οποίο παρουσιάζει αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα έως και 13%.



Σχήμα 4-5: Θερμοκρασία υγρού-Αναγεννητής Άξονας χ



Σχήμα 4-6: Μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub>-Αναγεννητής

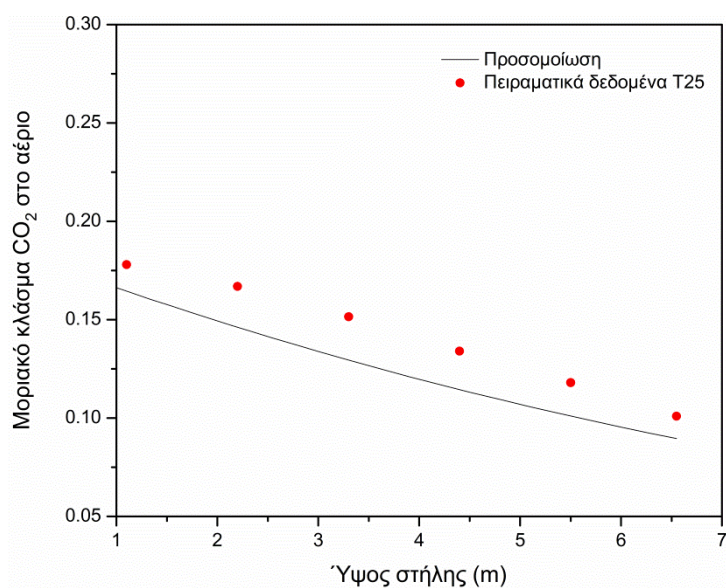
#### 4.3.3 Επαλήθευση μοντέλου απορροφητή για διάταξη με χρήση AMP

Αντίστοιχη σύγκριση πραγματοποιήθηκε και για το διάλυμα αμίνης AMP και προέκυψαν τα αντίστοιχα διαγράμματα. Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην ίδια βιβλιογραφική πηγή [4.11] και οι πειραματικές συνθήκες εμπεριέχονται στον Πίνακα 4-5.

Πίνακας 4.5: Πειραματικές συνθήκες για την επαλήθευση του μοντέλου με χρήση AMP

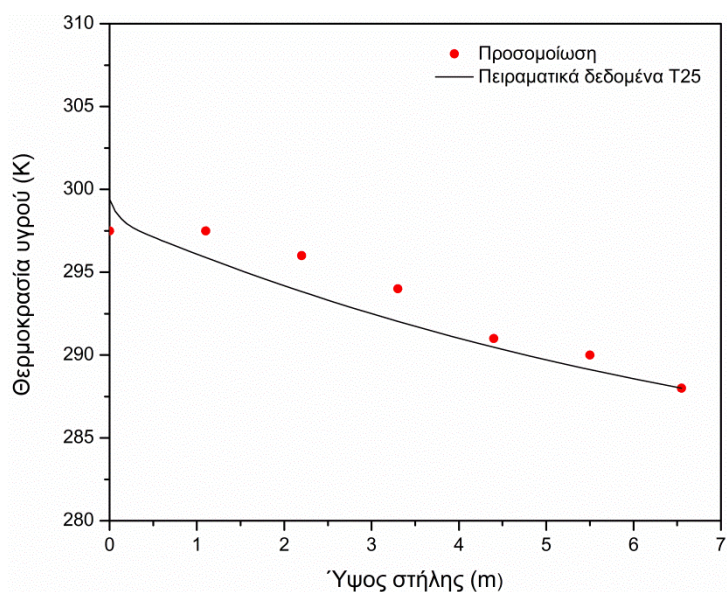
Πειραματικά δεδομένα	AMP T25
Παροχή υγρού	9.5 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Αρχική συγκέντρωση διαλύματος	2.00 kmol/m <sup>3</sup>
Θερμοκρασία εισόδου υγρού	288 K
Θερμοκρασία εισόδου αερίου	288 K
Αρχικός λόγος απορρόφησης	0.152 mol CO <sub>2</sub> /mol MEA
Παροχή αερίου	14.8 mol/m <sup>2</sup> s
Σύσταση καυσαερίου	CO <sub>2</sub> : 18.9%

Στο Σχήμα 4-7 φαίνεται ότι υπάρχει μικρή υπο-πρόβλεψη του μοριακού κλάσματος CO<sub>2</sub>. Επίσης, επιτυγχάνεται μείωση του CO<sub>2</sub> σε ποσοστό 52.6%, πολύ μικρότερο από την περίπτωση της MEA. Στο Σχήμα 4-8 συσχετίζεται το προφίλ της θερμοκρασίας του υγρού κατά μήκος της στήλης με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Η θερμοκρασία του διαλύματος στην περίπτωση αυτή αυξάνεται λιγότερο σε σχέση με την περίπτωση της MEA. Η παρατήρηση αυτή σχετίζεται με την θερμότητα της εξώθερμης αντίδρασης η οποία για την δέσμευση CO<sub>2</sub> από διαλύματα MEA είναι περίπου ίση με 82 kJ/mol [4.14] ενώ για τα διαλύματα AMP παίρνει τιμές της τάξης των 68 kJ/mol [4.3]. Τέλος, το Σχήμα 4-9 παρουσιάζει το λόγο απορρόφησης CO<sub>2</sub> κατά μήκος της στήλης. Οι αποκλίσεις των αποτελεσμάτων του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα δίνονται στον Πίνακα 4-6.

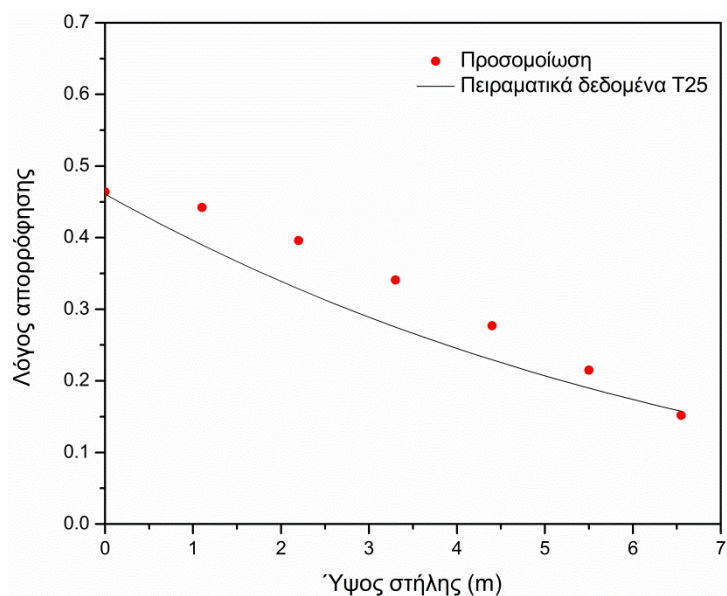


Σχήμα 4-7: Μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση-AMP (T25)





Σχήμα 4-8: Θερμοκρασία υγρής φάσης-AMP (T25)



Σχήμα 4-9: Λόγος απορρόφησης-AMP (T25)

Πίνακας 4.6: Αποκλίσεις του στατικού μοντέλου από τις πειραματικές μετρήσεις (AMP)

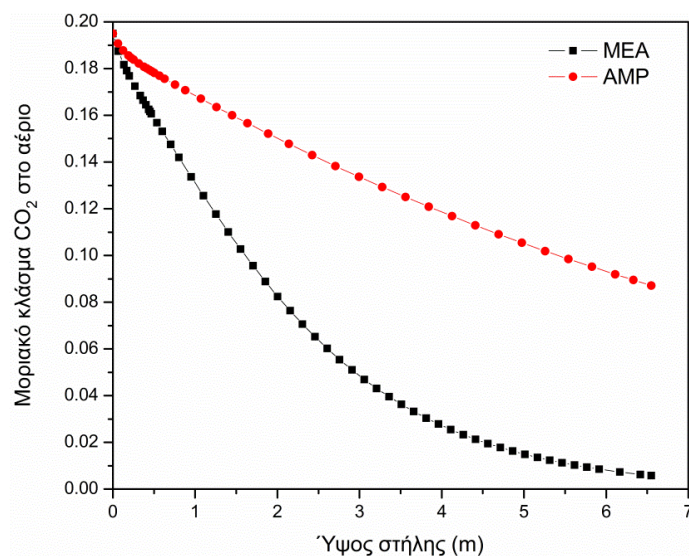
Παράμετρος	Μέση Απόκλιση (%)	Εύρος Αποκλίσεων (%)
Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub>	10.8	0-15.2
Θερμοκρασία υγρού	0.44	0-0.74
Λόγος απορρόφησης	11.6	0-19.4

#### 4.3.4 Σύγκριση MEA και AMP

Με σκοπό την άμεση σύγκριση των δύο αμινών θεωρήθηκε μία κοινή περίπτωση αναφοράς τα χαρακτηριστικά της οποίας δίνονται στον Πίνακα 4-7.

Πίνακας 4.7: Συνθήκες αναφοράς για την σύγκριση MEA-AMP

Παράμετρος	Τιμή
Παροχή υγρού	13.5 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Παροχή αερίου	14.8 mol/m <sup>2</sup> s
Αρχική συγκέντρωση αμίνης	2.03 kmol/m <sup>3</sup>
Αρχική θερμοκρασία υγρού	292 K
Αρχικός λόγος απορρόφησης (loading)	0
Σύσταση καυσαερίου	CO <sub>2</sub> : 19.5%

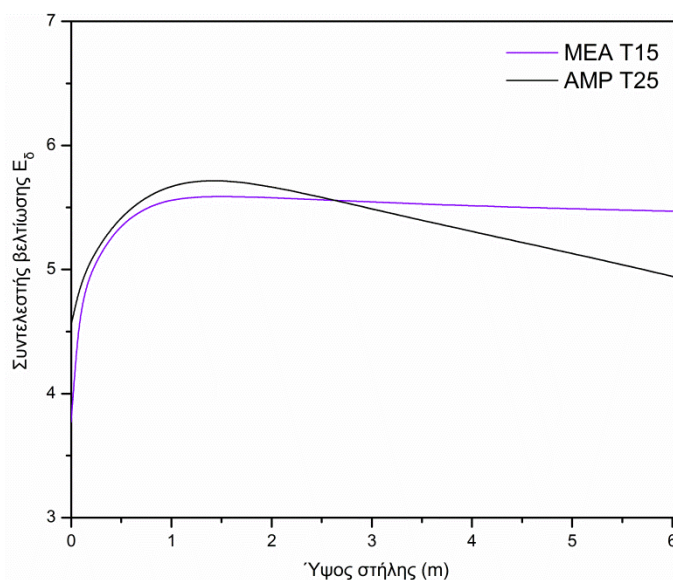


Σχήμα 4-10: Σύγκριση απορροφητικότητας MEA-AMP

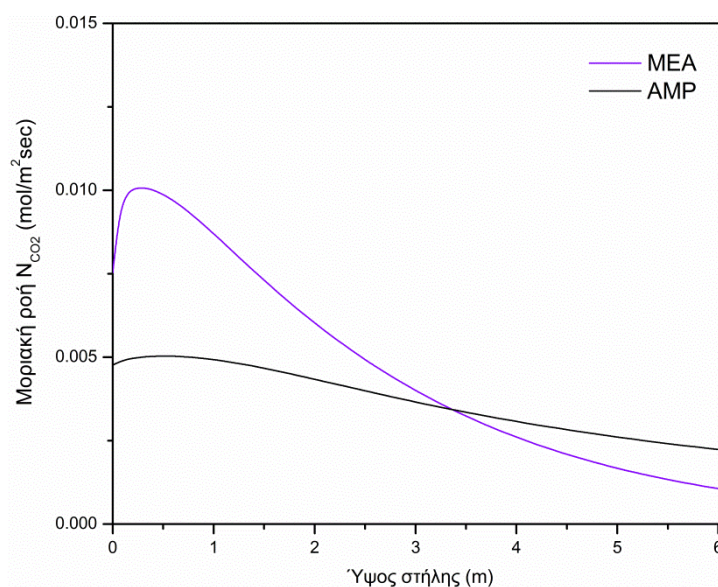
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-10 υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο διαλυμάτων ως προς την απορροφητικότητα αφού η MEA επιτυγχάνει δέσμευση του CO<sub>2</sub> ίση με 97% ενώ η AMP το απορροφά μόνο κατά 55.3%.

Για τα δύο διαλύματα υπολογίστηκαν επίσης ο συντελεστής βελτίωσης της απορρόφησης  $E_D$ , η μοριακή ροή  $N_{CO_2}$  στη διεπιφάνεια, οι συντελεστές μεταφοράς μάζας CO<sub>2</sub> τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση καθώς και ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στη διεπιφάνεια. Η μεταβολή των παραμέτρων αυτών κατά μήκος του απορροφητή παρουσιάζεται γραφικά στα Σχήματα 4-11 έως 4-15. Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι συντελεστής βελτίωσης για το διάλυμα MEA είναι αυξημένος σε σχέση με το διάλυμα AMP.

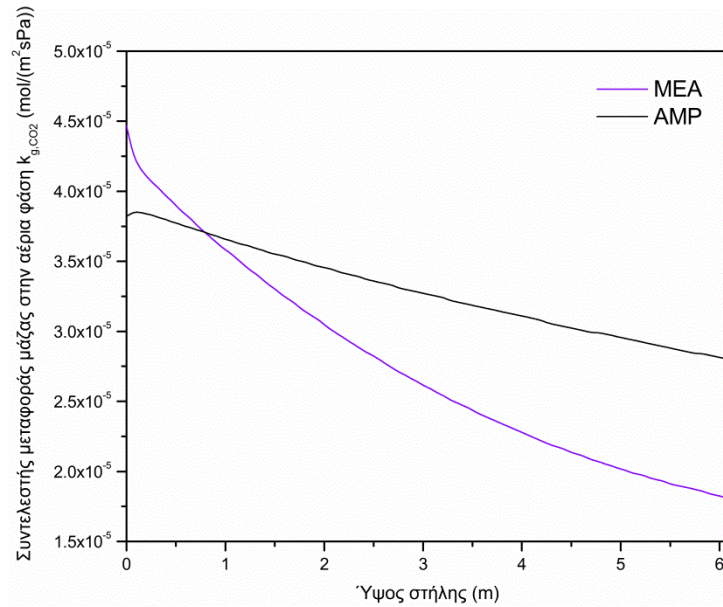
Η μεγαλύτερη απορροφητικότητα της ΜΕΑ ως αμίνη αντικατοπτρίζεται και στα επόμενα διαγράμματα με τη μοριακή ροή να λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές και με τον συντελεστή μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση να μειώνεται κατά μήκος της στήλης σε σχέση με την ΑΜΡ. Το ίδιο ισχύει και για το συντελεστή μεταφοράς θερμότητας ενώ για το συντελεστή μεταφοράς μάζας στην υγρή φάση παρατηρούνται μικρές διαφορές για τα δύο διαλύματα.



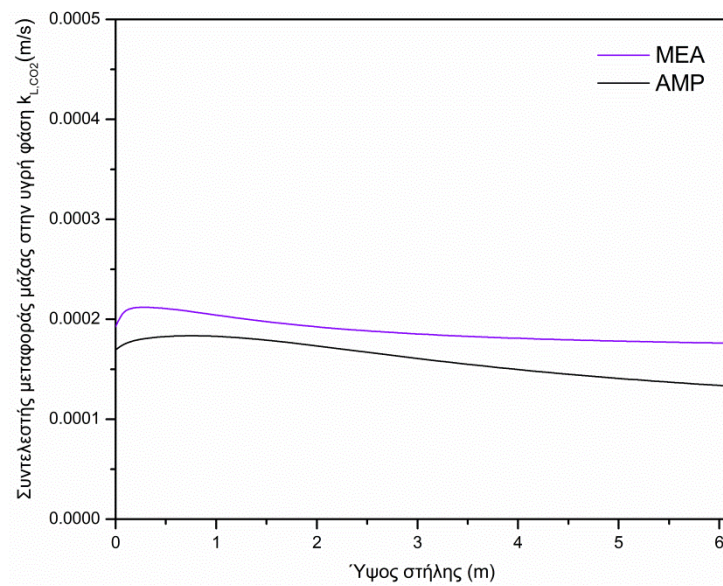
Σχήμα 4-11: Συντελεστής βελτίωσης  $E_{\delta}$  κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (ΜΕΑ) και T25 (ΑΜΡ)



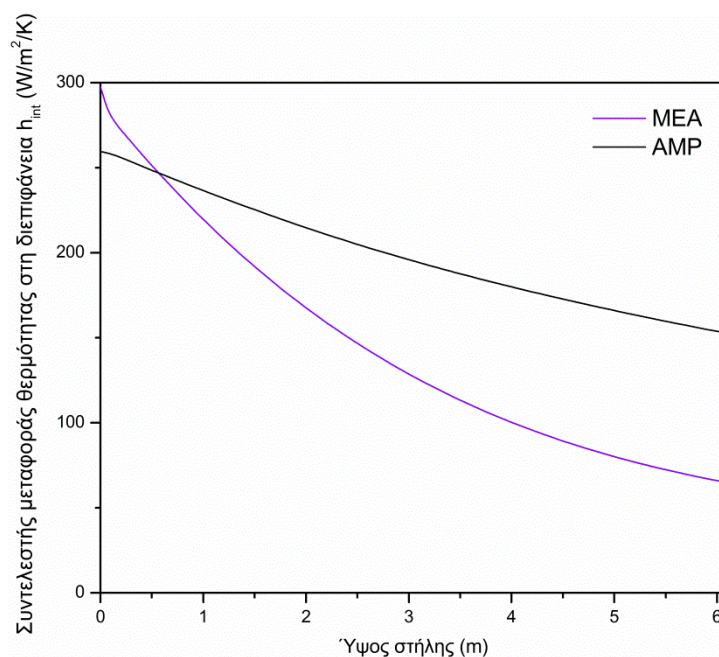
Σχήμα 4-12: Μοριακή ροή  $N_{CO_2}$  στην διεπιφάνεια επαφής κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (ΜΕΑ) και T25 (ΑΜΡ)



Σχήμα 4-13: Συντελεστής μεταφοράς μάζας  $k_{G,CO_2}$  για το CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (MEA) και T25 (AMP)



Σχήμα 4-14: Συντελεστής μεταφοράς μάζας  $k_{L,CO_2}$  για το CO<sub>2</sub> στην υγρή φάση κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (MEA) και T25 (AMP)

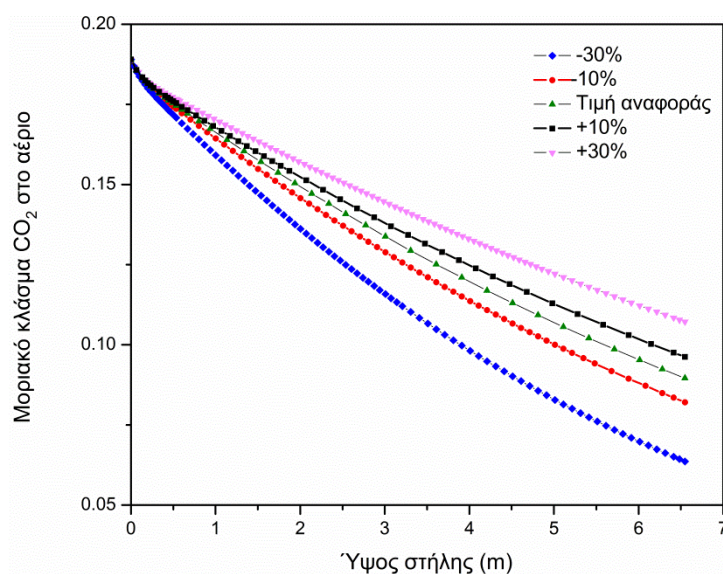


Σχήμα 4-15: Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας  $h_{int}$  στη διεπιφάνεια κατά μήκος του απορροφητή για τις συνθήκες των πειραμάτων T15 (MEA) και T25 (AMP)

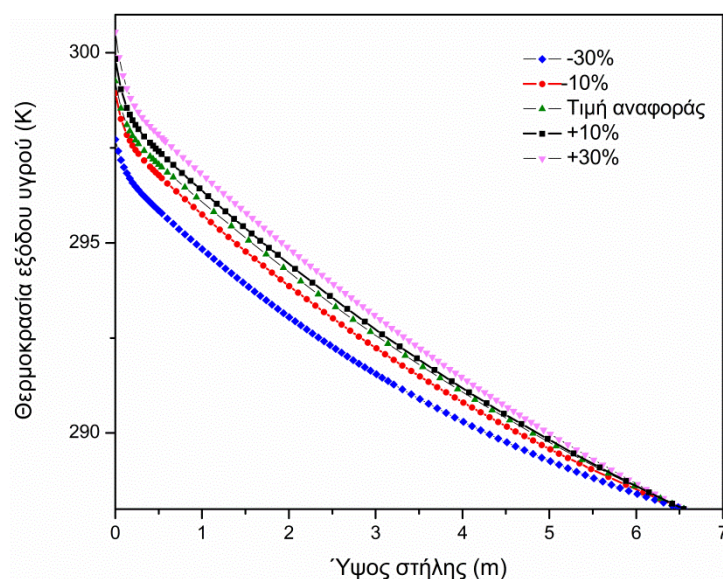
#### 4.4 Παραμετρική μελέτη και ανάλυση ευαισθησίας στον απορροφητή για το διάλυμα AMP

Με σκοπό τη διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τη διεργασία της χημικής απορρόφησης πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη και ανάλυση ευαισθησίας. Οι παράμετροι που έχουν ισχυρή επίδραση στη διαδικασία είναι οι παροχές εισόδου των δύο ρευστών, ο αρχικός λόγος απορρόφησης, η αρχική συγκέντρωση της αμίνης, ο τύπος του πληρωτικού υλικού και οι θερμοκρασίες εισόδου του υγρού και του αερίου [4.1]. Η μελέτη αυτών των παραμέτρων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις T25 που μελετήθηκε παραπάνω ως περίπτωση αναφοράς. Οι παράμετροι τροποποιήθηκαν λαμβάνοντας διάφορες τιμές και προσδιορίστηκε κάθε φορά το προφίλ του μοριακού κλάσματος CO<sub>2</sub> στο αέριο καθώς και η θερμοκρασία του υγρού στην έξοδο της στήλης. Η θερμοκρασία εξόδου είναι σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει την απαραίτητη ενέργεια για την αναγέννηση του διαλύματος, η οποία είναι μία από τις πιο σημαντικές προκλήσεις για την αποδοτική εφαρμογή της διαδικασίας σε πραγματικές συνθήκες.

#### 4.4.1 Επίδραση παροχής εισόδου αερίου



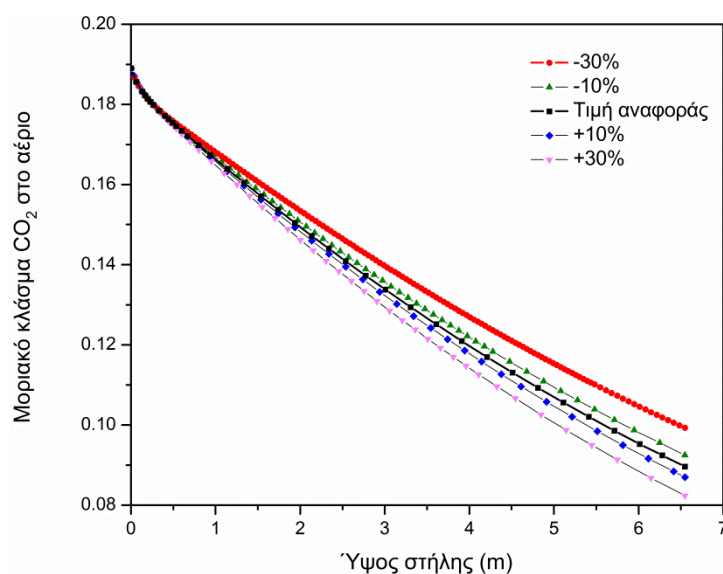
Σχήμα 4-16: Επίδραση παροχής εισόδου αερίου στο μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση



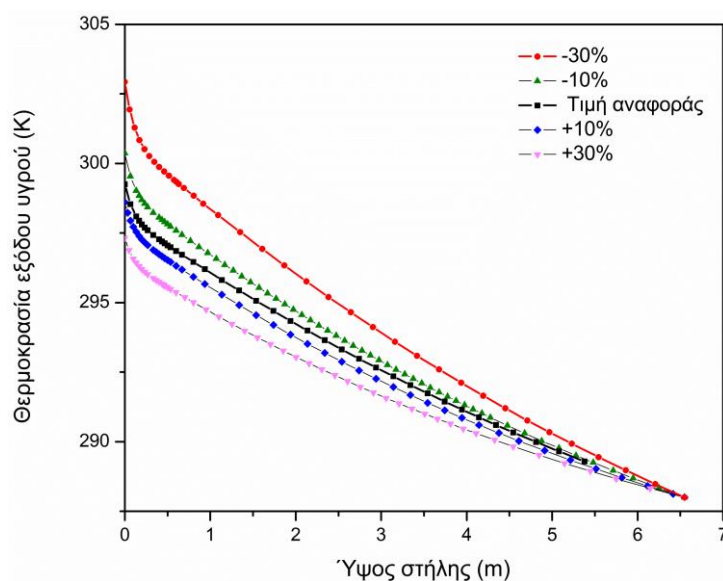
Σχήμα 4-17: Επίδραση παροχής εισόδου αερίου στη θερμοκρασία της υγρής φάσης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-16, η αύξηση της παροχής εισόδου του αερίου δυσχεραίνει την απόδοση της απορρόφησης. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη αφού υψηλότερες παροχές αερίου συνεπάγονται μεγαλύτερες ποσότητες CO<sub>2</sub> προς απορρόφηση. Η απόδοση της απορρόφησης κυμαίνεται από 49% για παροχή αερίου στην είσοδο ίση με το 70% της παροχής αναφοράς, έως 66.3% για παροχή ίση με 130% της αρχικής παροχής των πειραματικών δεδομένων. Λόγω της ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης μεταξύ αμίνης και CO<sub>2</sub> παρατηρείται ότι μειωμένη ποσότητα CO<sub>2</sub> οδηγεί σε χαμηλότερη θερμοότητα αντίδρασης και συνεπώς χαμηλότερες θερμοκρασίες εξόδου. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 4-17.

#### 4.4.2 Επίδραση παροχής εισόδου υγρού



Σχήμα 4-18: Επίδραση παροχής εισόδου υγρού στο μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση

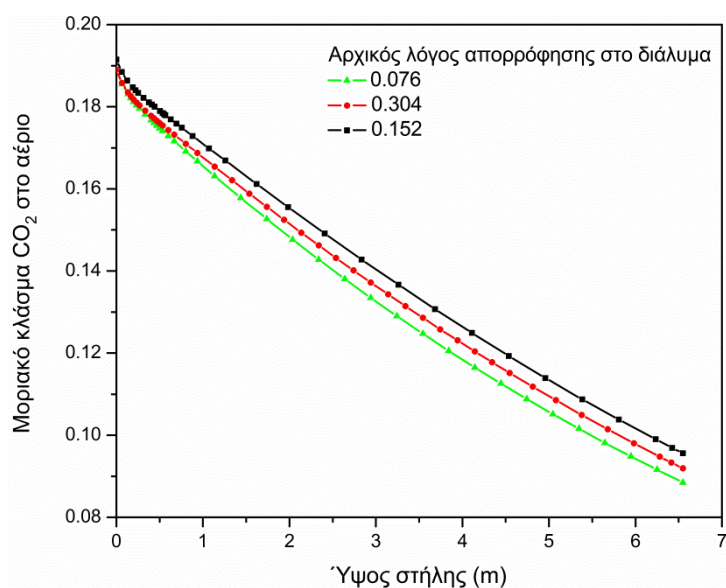


Σχήμα 4-19: Επίδραση παροχής εισόδου υγρού στη θερμοκρασία της υγρής φάσης

Όπως είναι αναμενόμενο και φαίνεται στο Σχήμα 4-18, η μεταβολή της τιμής της παροχής εισόδου του υγρού οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση ή μείωση της απόδοσης της απορρόφησης. Η αύξηση της ποσότητας του διαλύματος αμίνης συνεπάγεται πιο αποδοτική δέσμευση του CO<sub>2</sub> εξαιτίας του αυξημένου αριθμού μορίων αμίνης που αντιδρούν, του αυξημένου συντελεστή μεταφοράς μάζας και την αυξημένη ενεργή επιφάνεια συναλλαγής μάζας. Παρατηρείται επίσης οπτικά από τα Σχήματα 4-16 και 4-18 ότι η επίδραση της παροχής του υγρού στην απόδοση της απορρόφησης δεν είναι τόσο σημαντική όσο αυτή της παροχής αερίου. Στο Σχήμα 4-19 φαίνεται η επίδραση της παροχής εισόδου του υγρού στη θερμοκρασία του υγρού κατά μήκος της στήλης. Η αύξηση της

απορρόφησης για μεγαλύτερες τιμές παροχών οδηγεί και σε αυξημένες θερμοκρασίες λόγω της εξώθερμης αντίδρασης μεταξύ αμίνης και CO<sub>2</sub>.

#### 4.4.3 Επίδραση αρχικού λόγου απορρόφησης

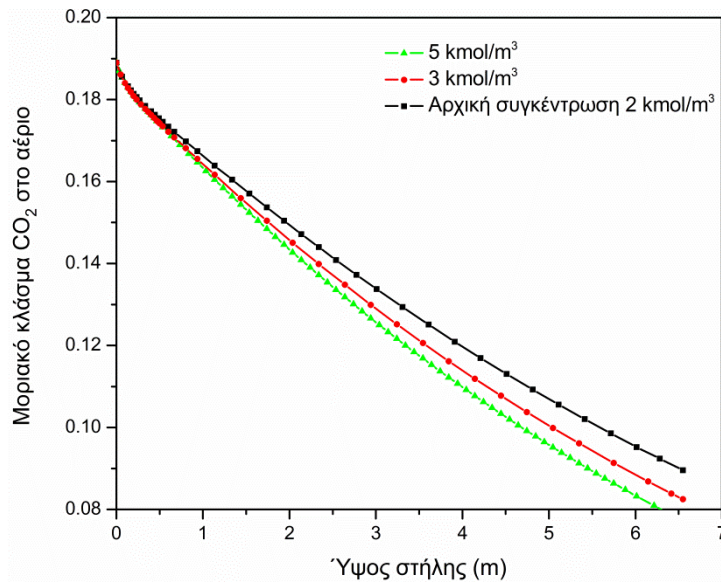


Σχήμα 4-20: Επίδραση αρχικού λόγου απορρόφησης στο μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση

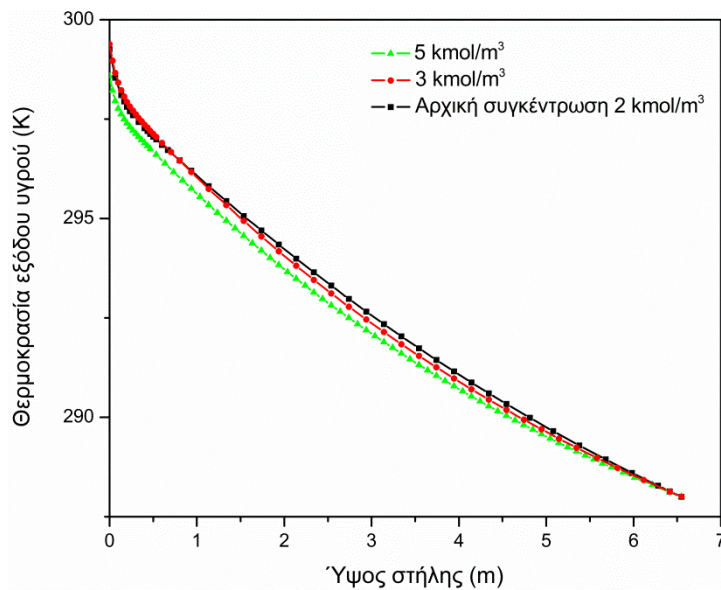
Η επίδραση του αρχικού λόγου απορρόφησης (mol CO<sub>2</sub>/mol AMP) διερευνήθηκε για τιμές ίσες με 50% και 200% της τιμής αναφοράς των πειραματικών δεδομένων με βάση τα οποία έγινε η επαλήθευση του μοντέλου, ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν σταθερές. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-20 η απόδοση της απορρόφησης αυξάνεται για χαμηλότερες τιμές αρχικού λόγου απορρόφησης. Η μειωμένη τιμή του αρχικού λόγου απορρόφησης σε συνδυασμό με σταθερή συγκέντρωση αμίνης στο διάλυμα, συνεπάγεται περισσότερα μόρια ελεύθερης αμίνης που αντιδρούν με το φυσικά δεσμευμένο CO<sub>2</sub> με αποτέλεσμα υψηλότερους ρυθμούς δέσμευσης. Αν και φαίνεται ότι η επίδραση του λόγου απορρόφησης δεν είναι στατιστικά σημαντική, είναι προφανές ότι κάτι τέτοιο δεν ισχύει για μεγαλύτερες τιμές αρχικού λόγου απορρόφησης οι οποίες πλησιάζουν την κορεσμένη κατάσταση του υγρού. Από αντίστοιχη διερεύνηση που έγινε για την επίδραση του λόγου απορρόφησης στη θερμοκρασία του υγρού παρατηρήθηκε πολύ μικρή διακύμανση του προφίλ της θερμοκρασίας κατά μήκος της στήλης για τις διαφορετικές τιμές του λόγου. Έτσι δεν κρίθηκε σκόπιμο να παρουσιαστεί το διάγραμμα που εκφράζει αυτή την μεταβολή.



4.4.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης διαλύματος



Σχήμα 4-21: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης στο μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση

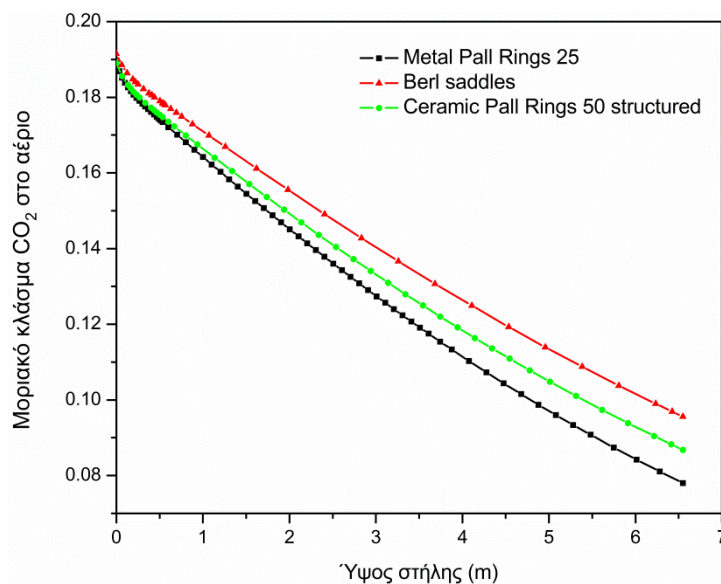


Σχήμα 4-22: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης στη θερμοκρασία της υγρής φάσης

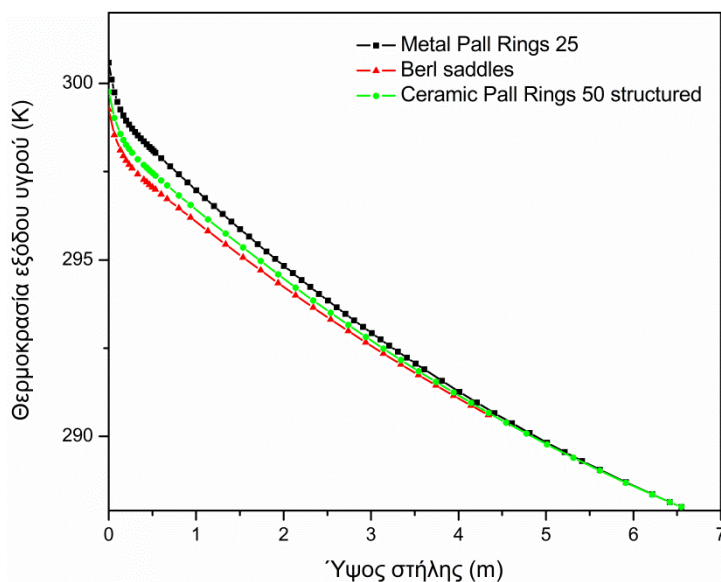
Η αύξηση της συγκέντρωσης της αμίνης στο διάλυμα οδηγεί σε περισσότερα διαθέσιμα μόρια αμίνης για να απορροφήσουν CO<sub>2</sub>, αυξάνοντας έτσι την χωρητικότητα του διαλύματος. Παρά την προφανή αυτή παρατήρηση, το αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης δεν είναι ποσοτικά ανάλογο με τη βελτίωση αυτή. Η αύξηση της συγκέντρωσης από 2 kmol/m<sup>3</sup> σε 5 kmol/m<sup>3</sup> (150% αύξηση), οδηγεί σε βελτίωση της απορρόφησης από 52.6 % σε 59.6%. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι η τάση ατμών όξινων αερίων είναι μεγαλύτερη πάνω από διαλύματα αυξημένης συγκέντρωσης συγκρίνοντας διαλύματα με ισοδύναμους αρχικούς λόγους απορρόφησης [4.15]. Στην παραμετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε θεωρήθηκε ότι η αρχική μοριακή παροχή του διαλύματος και η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος είναι

ανεξάρτητες μεταβλητές, έτσι η μοριακή παροχή εισόδου παρέμεινε σταθερή και ίση με την τιμή αναφοράς. Θεωρήθηκε δηλαδή ότι μεταβλήθηκε η ογκομετρική παροχή έτσι ώστε η μοριακή παροχή να παραμείνει ίδια. Οι παρατηρήσεις της σχέσης μεταξύ απόδοσης της απορρόφησης και θερμοκρασίας επιβεβαιώνονται και σε αυτήν την περίπτωση όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-22.

#### 4.4.5 Επίδραση τύπου πληρωτικού υλικού



Σχήμα 4-23: Επίδραση τύπου πληρωτικού υλικού στο μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση

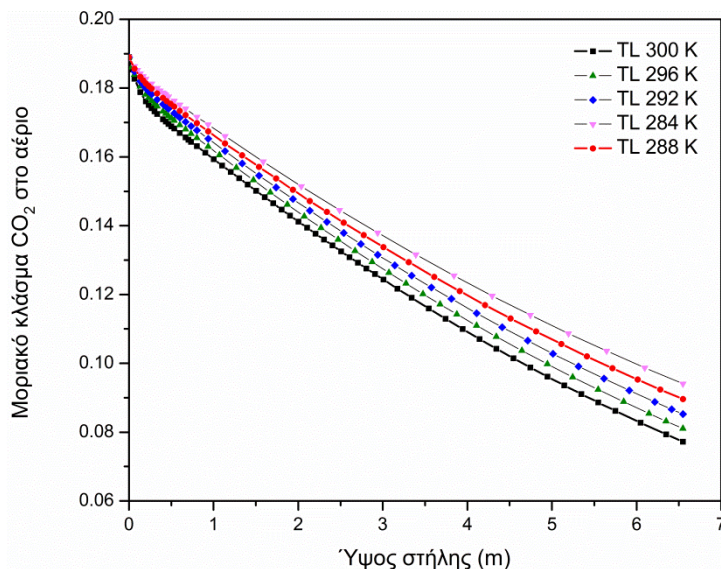


Σχήμα 4-24: Επίδραση τύπου πληρωτικού υλικού στη θερμοκρασία της υγρής φάσης

Από το Σχήμα 4-23 φαίνεται ότι ο τύπος πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στον απορροφητή του Tontiwachwuthikul (Ceramic Berl Saddles, 13 mm) είναι ο πιο κατάλληλος μεταξύ των τριών τύπων υλικού που μελετήθηκαν για τις συγκεκριμένες συνθήκες. Το πληρωτικό υλικό Pall Rings διαθέτει μικρότερη ειδική επιφάνεια με αποτέλεσμα η

διαθέσιμη βρεχόμενη επιφάνεια συναλλαγής μάζας να είναι μικρότερη δυσχεραίνοντας την απόδοση της διαδικασίας. Οι μεταβολές του επιπέδου δέσμευσης έχουν επίδραση και στην τελικά αύξηση της θερμοκρασίας στην υγρή φάση.

#### 4.4.6 Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού



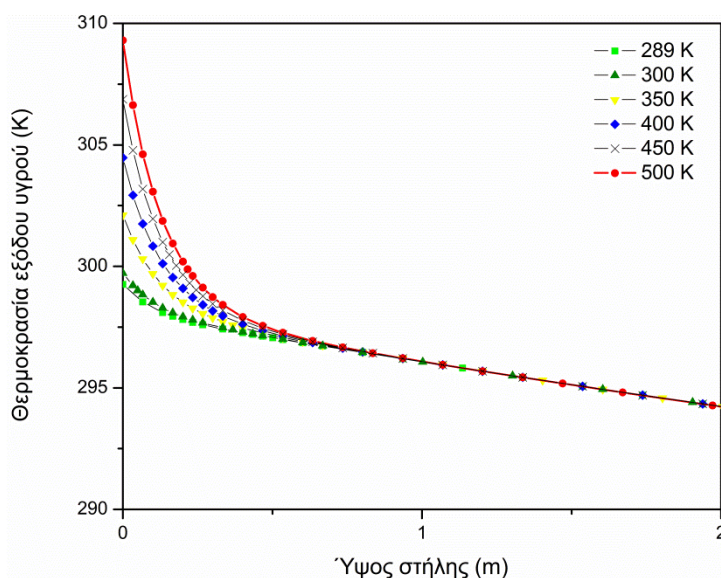
Σχήμα 4-25: Επίδραση τύπου θερμοκρασίας εισόδου του υγρού στο μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 4-25, η θερμοκρασία εισόδου του διαλύματος επιδρά στην απόδοση της απορρόφησης. Ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά αρνητικά στις εφαρμογές φυσικής απορρόφησης ή προσρόφησης, η χημική απορρόφηση φαίνεται να επηρεάζεται θετικά από τις αυξημένες τιμές θερμοκρασίας. Η θετική αυτή επίδραση της θερμοκρασίας οφείλεται στην ιδιαίτερη φύση της κινητικής των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Μιας και πρόκειται για αντιστρεπτές αντιδράσεις οι προς τα εμπρός αντιδράσεις είναι κυρίαρχες σε συγκεκριμένες χαμηλές θερμοκρασίες ενώ οι αντίστροφες ευνοούνται από υψηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς, έχει παρατηρηθεί ότι η θετική αυτή επίδραση υφίσταται έως ένα συγκεκριμένο όριο θερμοκρασίας [4.16]. Το ποσοστό δέσμευσης ξεκινά από 50.3% για θερμοκρασία εισόδου ίση με 284 K και φθάνει έως το 59.2% για αυξημένη θερμοκρασία ίση με 300 K. Παρόλα αυτά, αυτό το κέρδος αυτό θα πρέπει να εξετάζεται λαμβάνοντας υπόψη και άλλες παραμέτρους όπως το ενεργειακό κόστος αναγέννησης του διαλύματος το οποίο είναι αυξημένο για μεγάλες θερμοκρασίες. Η επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου στη θερμοκρασία εξόδου είναι αυτονόητη και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζεται γραφικά.

#### 4.4.7 Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου αερίου

Από την παραμετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για διάφορες τιμές θερμοκρασίας εισόδου του καυσαερίου προέκυψε ότι η παράμετρος αυτή έχει μικρή επίδραση στην απόδοση της απορρόφησης. Επιπλέον, η θερμοκρασία εισόδου του αερίου επηρεάζει την κατανομή της θερμοκρασίας του υγρού μόνο στο κάτω μέρος της στήλης όπου και

πραγματοποιείται το μεγαλύτερο μέρος της απορρόφησης. Έτσι το Σχήμα 4-26 παρουσιάζει τα προφίλ θερμοκρασιών μόνο για το τμήμα αυτό για λόγους ευκρίνειας. Η αύξηση της θερμοκρασίας του αέριου ρεύματος που εισέρχεται στη στήλη οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού που εξέρχεται από αυτήν. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι δυνατή η εφαρμογή της δέσμευσης CO<sub>2</sub> με αμίνες για περιπτώσεις καυσαερίων υψηλών θερμοκρασιών.



Σχήμα 4-26: Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου αερίου στη θερμοκρασία της υγρής φάσης

#### 4.4.8 Μελέτη ευαισθησίας

Με σκοπό να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση των διαφόρων ανεξάρτητων παραμέτρων που εξετάστηκαν, διενεργήθηκε μελέτη ευαισθησίας, ορίζοντας ως εξαρτημένες μεταβλητές το ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> (%) και την θερμοκρασία εξόδου του υγρού από τη στήλη απορρόφησης. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές περιλαμβάνουν και μία μη αριθμητική μεταβλητή, τον τύπο του πληρωτικού υλικού. Στην ανάλυση ευαισθησίας θεωρήθηκαν τρεις τύποι πληρωτικού υλικού οι οποίοι χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες ποσοτικές παραμέτρους όπως την ειδική επιφάνεια, το κλάσμα κενού (void fraction) και άλλες σταθερές. Η αριθμητική τιμή που εισήχθη στους υπολογισμούς για τα διάφορα ήδη υλικού είναι αυτή της ειδικής επιφάνειας καθώς πρόκειται για την πιο σημαντική παράμετρο με τη μεγαλύτερη επίδραση στη διαδικασία. Οι εξαρτημένες μεταβλητές που χρησιμοποιούνται στην παλινδρόμηση εκφράζονται σε διαφορετικές μονάδες, συνεπώς οι σχετικές τιμές των συντελεστών παλινδρόμησης δεν είναι ενδεικτικές της πραγματικής επίδρασης της κάθε παραμέτρου. Προκειμένου να προσδιοριστεί αυτή η επίδραση είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των κανονικοποιημένων συντελεστών παλινδρόμησης [4.17]. Οι κανονικοποιημένοι συντελεστές παλινδρόμησης υπολογίζονται πολλαπλασιάζοντας τον συντελεστή κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής με την τυπική του απόκλιση και στη συνέχεια διαιρώντας τον με την τυπική απόκλιση της εξαρτημένης μεταβλητής. Οι τιμές που προκύπτουν είναι συγκρίσιμες με τον μεγαλύτερο συντελεστή να έχει μεγαλύτερη επιρροή στην εξαρτημένη μεταβλητή και το πρόσημο να εκφράζει την ανάλογη ή αντιστρόφως ανάλογη σχέση της ανεξάρτητης και της εξαρτημένης μεταβλητής αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάζονται στους Πίνακες 4-8 και 4-9. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4-8, η παροχή καυσαερίου που εισέρχεται στη στήλη είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που επιδρά στην απόδοση της δέσμευσης. Η παρατήρηση αυτή έχει επιβεβαιωθεί και από βιβλιογραφικές πηγές [4.18]. Η θερμοκρασία εισόδου καθώς και η παροχή του υγρού, η συγκέντρωση της αμίνης και ο τύπος του πληρωτικού υλικού επηρεάζουν την απόδοση της διαδικασίας αλλά σε μικρότερο βαθμό. Η θερμοκρασία εισόδου του καυσαερίου και ο αρχικός λόγος απορρόφησης φαίνεται να έχουν μικρή επίδραση, συνεπώς δεν θα συμπεριληφθούν στην εξίσωση παλινδρόμησης για την απόδοση της απορρόφησης. Ο Πίνακας 4-9 περιλαμβάνει τα στοιχεία της πολλαπλής παλινδρόμησης με την θεώρηση της θερμοκρασίας εξόδου του υγρού ως εξαρτημένη μεταβλητή. Συγκρίνοντας τις τιμές των κανονικοποιημένων συντελεστών παλινδρόμησης, φαίνεται ότι η θερμοκρασία εισόδου του υγρού έχει τη μεγαλύτερη στατιστική σημασία και επίδραση στην θερμοκρασία εξόδου του. Πρόκειται για μία αναμενόμενη παρατήρηση αφού το υγρό που εισέρχεται στη στήλη με μεγαλύτερη θερμοκρασία αυξάνει ακόμα περισσότερο τη θερμοκρασία του λόγω του φαινομένου της απορρόφησης. Ο δεύτερος σημαντικός παράγοντας που επιδρά στην θερμοκρασία εξόδου του υγρού είναι η θερμοκρασία εισόδου του καυσαερίου. Για αυτήν την περίπτωση, ο αρχικός λόγος απορρόφησης και ο τύπος πληρωτικού υλικού θεωρήθηκαν στατιστικά μη σημαντικές μεταβλητές και εξαιρέθηκαν από την εξίσωση παλινδρόμησης. Οι εξισώσεις παλινδρόμησης που συσχετίζουν εξαρτημένες και ανεξάρτητες μεταβλητές εμπεριέχονται στον Πίνακα 4-10.

Πίνακας 4.8: Ανάλυση ευαισθησίας για το ποσοστό απομάκρυνσης CO<sub>2</sub> (%) ως εξαρτημένη μεταβλητή – Στατικό μοντέλο

Εξαρτημένη μεταβλητή: Ποσοστό δέσμευσης CO <sub>2</sub> (%)	
Πολλαπλό R	0.929
R <sup>2</sup>	0.863
Προσαρμοσμένο R <sup>2</sup>	0.818
Τυπικό σφάλμα	1.849
Αριθμός τιμών	29

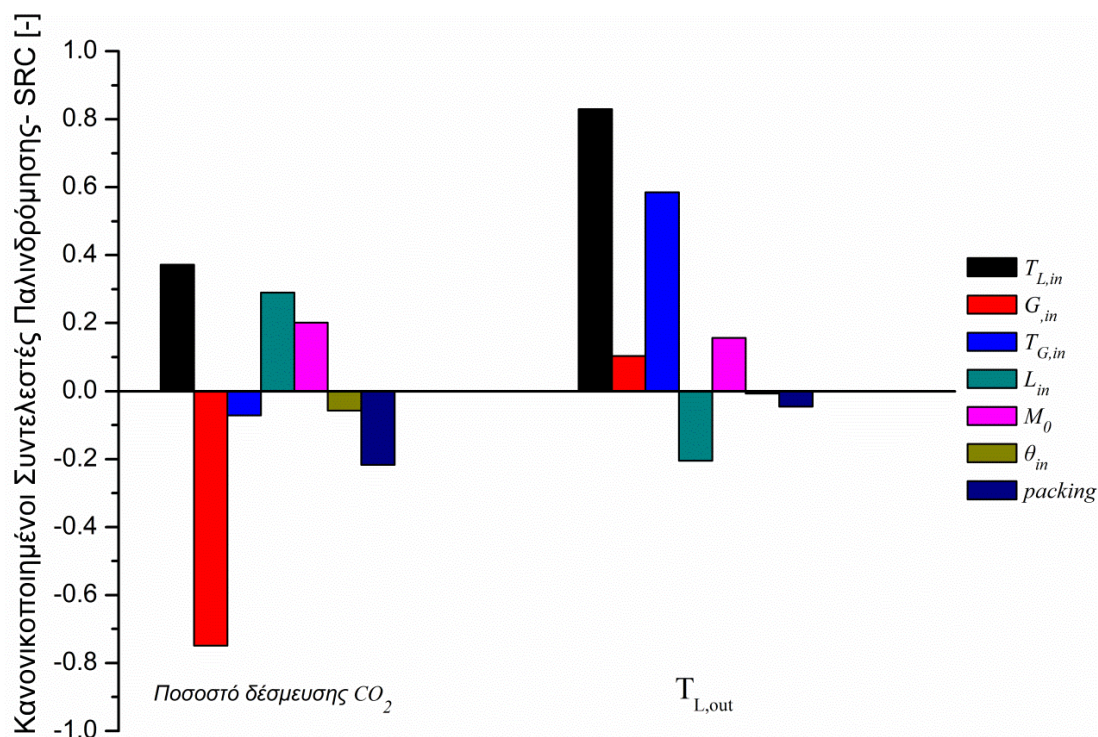
	Συντελεστές Παλινδρόμησης	Κανονικοποιημένοι Συντελεστές	Τυπικό Σφάλμα	t-Stat	P-Value
Τεταγμένη	-81.527	-	36.623	-2.226	0.037
T <sub>L,in</sub>	0.566	0.372	0.124	4.565	0.0002
G <sub>in</sub>	-2.591	-0.749	0.279	-9.278	7·10 <sup>-9</sup>
T <sub>G,in</sub>	-0.006	-0.071	0.007	-0.870	0.394
L <sub>in</sub>	1.563	0.290	0.435	3.592	0.002
C <sub>in</sub>	0.002	0.201	0.0006	2.475	0.022
θ <sub>in</sub>	-7.732	-0.0572	10.930	-0.707	0.487
Πληρωτικό υλικό	-0.010	-0.2163	0.004	-2.649	0.015

Πίνακας 4.9: Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία εξόδου του υγρού ως εξαρτημένη μεταβλητή

Εξαρτημένη μεταβλητή: Θερμοκρασία εξόδου υγρού	
Πολλαπλό R	0.998
R <sup>2</sup>	0.9958
Προσαρμοσμένο R <sup>2</sup>	0.9939
Τυπικό σφάλμα	0.2998
Αριθμός τιμών	29

	Συντελεστές Παλινδρόμησης	Κανονικοποιημένοι Συντελεστές	Τυπικό Σφάλμα	t-Stat	P-Value
Τεταγμένη	-33.243	-	5.939	-5.597	1.5·10 <sup>-5</sup>
T <sub>L,in</sub>	1.122	0.83	0.020	55.816	2.6·10 <sup>-24</sup>
G <sub>in</sub>	0.317	0.103	0.045	6.994	6.6·10 <sup>-7</sup>
T <sub>G,in</sub>	0.0458	0.585	0.001	39.221	3.9·10 <sup>-21</sup>
L <sub>in</sub>	-0.979	-0.205	0.071	-13.874	4.8·10 <sup>-12</sup>
M <sub>0</sub>	0.001	0.157	9.8·10 <sup>-5</sup>	10.578	7.2·10 <sup>-10</sup>
θ <sub>in</sub>	-0.873	-0.007	1.772	-0.493	0.627
Πληρωτικό υλικό	-0.002	-0.045	0.0006	-3.040	0.006

Οι κανονικοποιημένοι συντελεστές για τις δύο εξαρτημένες μεταβλητές απεικονίζονται σχηματικά και με το ραβδόγραμμα του Σχήματος 4-27. Οι τιμές των συντελεστών που βρίσκονται κάτω από τον άξονα των χ, υποδηλώνουν ότι η τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής μειώνεται καθώς η τιμή της ανεξάρτητης μεταβλητής λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές.



Σχήμα 4-27: Κανονικοποιημένοι Συντελεστές Παλινδρόμησης: επίδραση των ανεξάρτητων μεταβλητών στο ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> και στην τελική θερμοκρασία εξόδου T<sub>L,out</sub>.

Πίνακας 4.10: Εξισώσεις παλινδρόμησης για τις εξαρτημένες μεταβλητές – Στατικό μοντέλο

$$Y = a + b \cdot T_{L,in} + c \cdot G_{in} + d \cdot T_{G,in} + e \cdot L_{in} + f \cdot M_0 + g \cdot \theta_{in} + h \cdot p_{type}$$

Y	a	b	c	d	e	f	g	h
η %	-81.527	0.566	-2.591	-0.006	1.563	0.0015	-7.732	-0.010
T <sub>L,out</sub>	-33.243	1.122	0.317	0.046	-0.979	0.001	-0.873	0.0019

\*η%: ποσοστό δέσμευσης

#### 4.5 Μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος δέσμευσης CO<sub>2</sub> με χρήση του λογισμικού Aspen Plus

Η ολοκληρωμένη διαδικασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> από χημικά διαλύματα προσομοιώθηκε και με χρήση του λογισμικού Aspen Plus, ένα λογισμικό που περιέχει ενσωματωμένες βιβλιοθήκες φυσικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με δυνατότητα προσομοίωσης πολυάριθμων διατάξεων. Η μοντελοποίηση στο Aspen Plus κρίθηκε απαραίτητη με σκοπό την εύκολη εύρεση των απαραίτητων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των ρευστών με τελικό στόχο την διεξαγωγή ολοκληρωμένης εξεργειακής ανάλυσης τους συστήματος. Επιπλέον, με χρήση του λογισμικού πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη σχετικά με την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στη διαδικασία της αναγέννησης. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών εισόδου των δύο ρευμάτων στον απορροφητή στη θερμοκρασία κατά μήκος του αναγεννητή και στο ενεργειακό κόστος του.

##### 4.5.1 Σχεδιασμός μοντέλου στο λογισμικό Aspen Plus

Τα επιμέρους τμήματα της διάταξης (απορροφητής, εναλλάκτης, αντλία, αναβραστήρας, αναγεννητής, συμπυκνωτής) εισήχθησαν στο λογισμικό καθώς και οι συνθήκες εισόδου των δύο ρευστών στον απορροφητή. Για τη μοντελοποίηση του φαινομένου της χημικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε το ενσωματωμένο στο Aspen Plus μοντέλο ρυθμού (RadFrac model) και το μοντέλο ιδιοτήτων ElectrolyteNRTL (emea) το οποίο βασίζεται στους συντελεστές ενεργότητας και χρησιμοποιεί το μοντέλο e-NRTL για την υγρή φάση καθώς και την καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong για την αέρια φάση. Το μοντέλο χρησιμοποιεί την προσέγγιση των πραγματικών συστατικών (true components) δηλαδή λαμβάνει υπόψη όλα τα μόρια και ιόντα που παρατηρούνται στις δύο φάσεις. Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας και η επιφάνεια συναλλαγής υπολογίστηκαν από τις σχέσεις του Onda [4.19] ενώ ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας υπολογίστηκε από την αναλογία των Chilton και Colburn [4.3] όπως έχει ήδη περιγραφεί. Το υγρό παρακράτημα (liquid hold-up) υπολογίστηκε με τη μέθοδο Stichlmair [4.20].

##### 4.5.2 Επαλήθευση μοντέλου στο Aspen Plus

Η επαλήθευση του μοντέλου που αναπτύχθηκε στο Aspen Plus πραγματοποιήθηκε με σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με πειραματικά δεδομένα από ερευνητική διάταξη μεγάλης κλίμακας που λειτουργεί με διάλυμα ΜΕΑ στο Πανεπιστήμιο



του Texas [4.21]. Τα χαρακτηριστικά του απορροφητή φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 4-11.

Πίνακας 4.11: Χαρακτηριστικά απορροφητή από την πειραματική διάταξη του Dugas

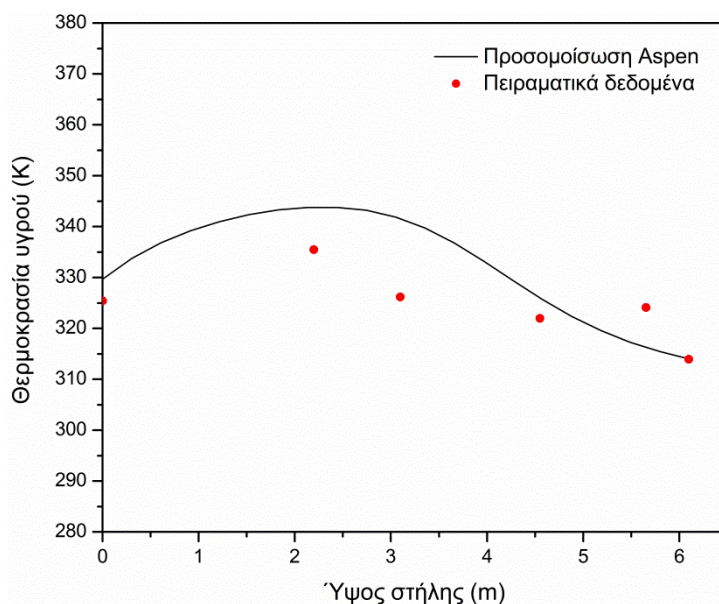
Απορροφητής	
Χαρακτηριστικά στήλης	
Εσωτερική διάμετρος (m)	0.43
Ύψος (m)	6.1
Τύπος πληρωτικού υλικού (m)	IMTP #40
Καυσαέριο	
Θερμοκρασία εισόδου (K)	320
Μοριακή παροχή εισόδου (mol/sec)	3.52
Μοριακό ποσοστό CO <sub>2</sub> (%)	17.7
Πτωχό Διάλυμα Αμίνης	
Θερμοκρασία εισόδου (K)	314
Μοριακή παροχή εισόδου (mol/sec)	29
Ποσοστό μάζας αμίνης (wt%)	30
Αρχικός λόγος απορόφησης (mol CO <sub>2</sub> /mol MEA)	0.269

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης φαίνονται στον Πίνακα 4-12. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το λογισμικό παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις από τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Πιο συγκεκριμένα, η απόκλιση για την θερμοκρασία εξόδου του διαλύματος από τον απορροφητή είναι 1% και για το λόγο απορόφησης του πλούσιου διαλύματος 3%.

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen για την ολοκληρωμένη διάταξη ΜΕΑ - Απορροφητής

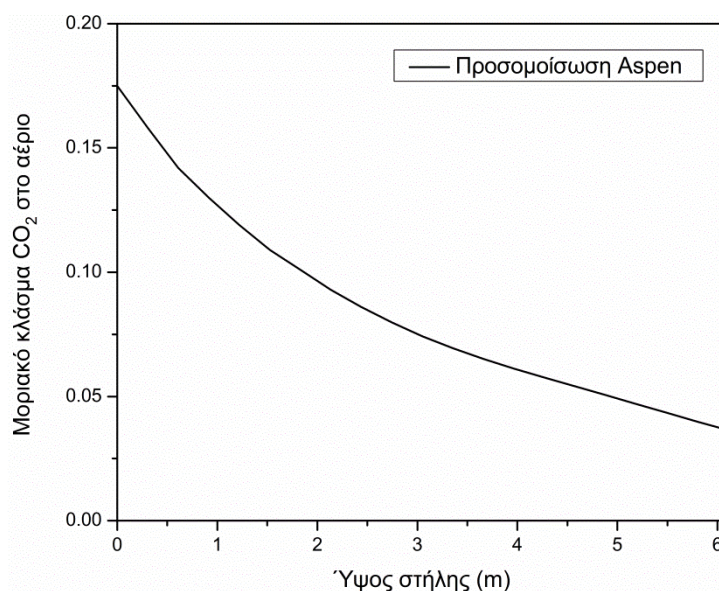
	Αποτελέσματα Aspen	Πειραματικά δεδομένα [Dugas] <sup>[4.21]</sup>
<b>Πλούσιο διάλυμα</b>		
Θερμοκρασία εξόδου (K)	329.5	325.4
Μοριακή παροχή (mol/sec)	27.9	Μη διαθέσιμα
Λόγος απορρόφησης	0.418	0.430
<b>Καθαρό καυσαέριο</b>		
Θερμοκρασία εξόδου (K)	318.5	Μη διαθέσιμα
Μοριακή παροχή (mol/sec)	3.26	Μη διαθέσιμα
Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση	0.037	Μη διαθέσιμα

Στο Σχήμα 4-28 παρουσιάζεται μία σύγκριση των πειραματικών θερμοκρασιών κατά μήκος του απορροφητή και τα αντίστοιχα προφίλ που προέκυψαν από την προσομοίωση. Όπως φαίνεται, πραγματοποιήθηκε πολύ ικανοποιητική πρόβλεψη των πειραματικών τιμών με μέγιστη απόκλιση ίση με 5%. Το μέγιστο σημείο της καμπύλης θερμοκρασίας, γνωστό στη βιβλιογραφία ως *temperature bulge*, παρατηρήθηκε κοντά στο κάτω μέρος της στήλης όπου υπάρχει περισσότερο CO<sub>2</sub> διαθέσιμο προς απορρόφηση. Η θερμοκρασία αυξάνεται στο σημείο αυτό λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης που πραγματοποιείται στο υγρό φιλμ.



Σχήμα 4-28: Επαλήθευση μοντέλου στο Aspen Plus για διάταξη MEA – Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του απορροφητή

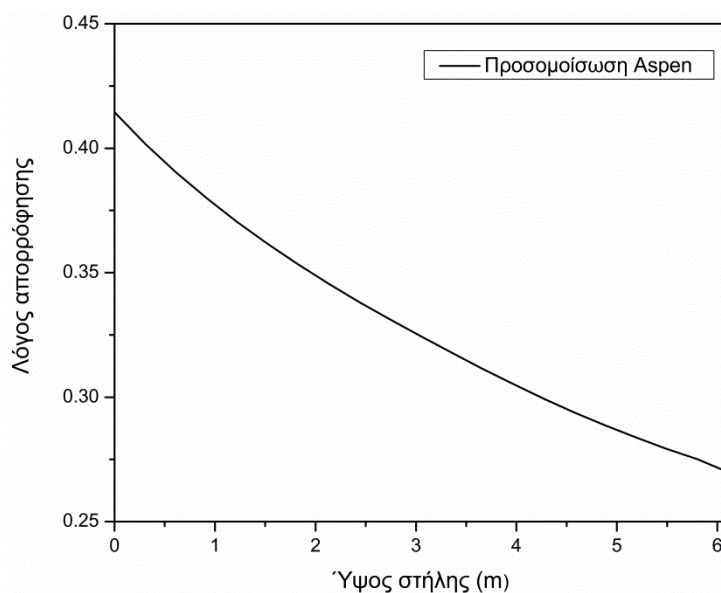
Το Σχήμα 4-29 δείχνει το προφίλ του μοριακού κλάσματος του CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση κατά μήκος του απορροφητή. Συγκρίνοντας το αρχικό και τελικό μοριακό κλάσμα, παρατηρούμε ότι το ποσοστό δέσμευσης του CO<sub>2</sub> είναι 79%. Ο ρυθμός απορρόφησης είναι υψηλότερος στο κάτω μέρος της στήλης όπου υπάρχουν περισσότερα ελεύθερα μόρια CO<sub>2</sub>.



Σχήμα 4-29: Αποτελέσματα μοντέλου στο Aspen Plus για διάταξη MEA– Μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> κατά μήκος του απορροφητή

Το Σχήμα 4-30 παρουσιάζει τον λόγο απορρόφησης στον απορροφητή. Ο Dugas [4.21] παρέχει δεδομένα μόνο για τον τελικό λόγο απορρόφησης στην έξοδο της στήλης, συνεπώς τα αποτελέσματα είναι δυνατό να επαληθευτούν μόνο ως προς αυτή την τιμή. Όπως

φαίνεται και στον Πίνακα 4-12 η πρόβλεψη του λόγου απορρόφησης στο εμπλουτισμένο διάλυμα είναι πολύ ακριβής με απόκλιση μόνο 3% από την πειραματική τιμή.



Σχήμα 4-30: Αποτελέσματα μοντέλου στο Aspen Plus για διάταξη MEA- Λόγος απορρόφησης κατά μήκος του απορροφητή

Μετά την έξοδο του από τον απορροφητή, το πλούσιο διάλυμα οδηγείται σε αντλία με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσής του από 100 kPa σε 170 kPa. Το διάλυμα αυξημένης πίεσης θερμαίνεται μέσω του εναλλάκτη θερμότητας καθώς έρχεται σε επαφή με το αναγεννημένο, θερμό διάλυμα που εξέρχεται από τη στήλη εκρόφησης. Συνεπώς για τον προσδιορισμό της θερμοκρασιακής αύξησης του πλούσιου διαλύματος μέσω του εναλλάκτη είναι απαραίτητη η θερμοκρασία εξόδου του αναγεννημένου διαλύματος από τον στήλη αναγέννησης. Παρόλα αυτά, για τον προσδιορισμό της είναι απαραίτητη η επίλυση του αναγεννητή. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν σε μία επαναληπτική διαδικασία και απαιτούν μία παραδοχή για την θερμοκρασιακή αύξηση του πλούσιου διαλύματος κατά τη διέλευσή του από τον εναλλάκτη. Θεωρήθηκε λοιπόν ότι το διάλυμα φτάνει στους 350 K πριν εισέλθει στον αναβραστήρα του συστήματος αναγέννησης. Όπως αναφέρεται από τον Dugas, η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του εισερχόμενου και εξερχόμενου υγρού ρεύματος στον αναγεννητή είναι περίπου 39 K για τη συγκεκριμένη παροχή υγρού. Επομένως, η θερμοκρασία του αναβραστήρα επιλέχθηκε ίση με 389 K. Οι υπόλοιπες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο για τον αναγεννητή δίνονται στον Πίνακα 4-13.

Πίνακας 4.13: Χαρακτηριστικά αναγεννητή από την πειραματική διάταξη

Αναγεννητής	
Χαρακτηριστικά στήλης	
Εσωτερική Διάμετρος (m)	0.43
Ύψος (m)	6.1
Τύπος πληρωτικού υλικού (m)	IMTP #40
Πίεση (kPa)	170
Πλούσιο διάλυμα αμίνης	
Θερμοκρασία εισόδου (K)	350
Μοριακή παροχή εισόδου (mol/sec)	27.9
Λόγος απορρόφησης πλούσιου διαλύματος	0.418
Θερμοκρασία αναβραστήρα (K)	389

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης φαίνονται στον Πίνακα 4-14.

Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα προσομοίωσης (λογισμικό Aspen) για την ολοκληρωμένη διάταξη MEA - Αναγεννητής

Αναγεννημένο διάλυμα	
Θερμοκρασία εξόδου (K)	389
Μοριακή παροχή (mol/sec)	27.88
Λόγος απορρόφησης	0.268
	(Πειραματική τιμή: 0.272)
CO <sub>2</sub> (πριν τον συμπυκνωτή)	
Θερμοκρασία εξόδου (K)	357.5
Μοριακή παροχή (mol/sec)	0.81
Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub>	0.85
Απαιτούμενη ενέργεια στον αναβραστήρα (kW)	159

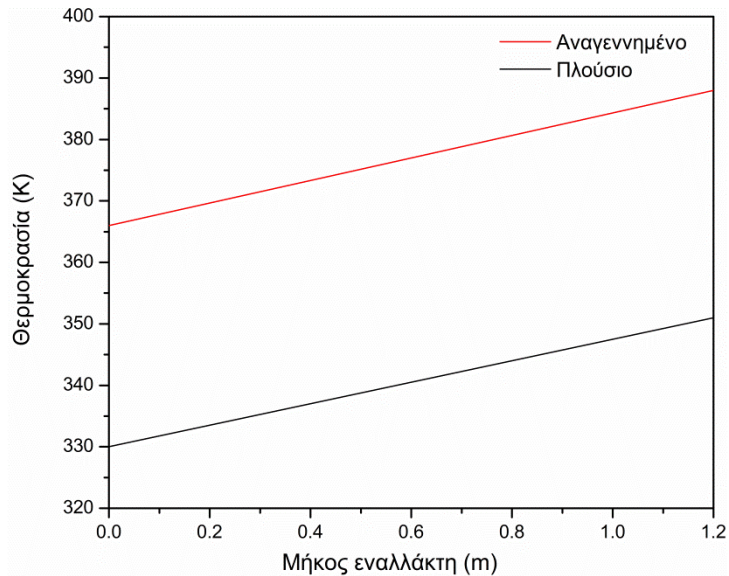
Καθαρό CO<sub>2</sub> που εξέρχεται από τον συμπυκνωτή

Θερμοκρασία εξόδου (K)	307
Μοριακή παροχή (mol/sec)	0.65
Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub>	0.99
Απαιτούμενη ενέργεια στον συμπυκνωτή (kW)	8.6
Ανηγμένο ενεργειακό κόστος (kJ/kg δεσμευόμενου CO <sub>2</sub> ) (αναβραστήρας+συμπυκνωτής)	7618

Τελικά, προσομοιώθηκε ο εναλλάκτης έτσι ώστε να διερευνηθεί αν είναι ορθή η θεώρηση για αύξηση της θερμοκρασίας του εμπλουτισμένου διαλύματος έως τους 350 K. Ο εναλλάκτης θεωρείται σωληνοειδούς τύπου με περίβλημα και τα επιμέρους χαρακτηριστικά του φαίνονται στον Πίνακα 4-15. Τα προφίλ θερμοκρασίας των δύο ρευστών που έρχονται σε επαφή στον εναλλάκτη φαίνονται στο Σχήμα 4-31. Στο Σχήμα φαίνεται ότι το εμπλουτισμένο διάλυμα που εισέρχεται στον εναλλάκτη αυξάνει τη θερμοκρασία του έως τους 351 K.

Πίνακας 4.15: Χαρακτηριστικά εναλλάκτη για την επαλήθευση του μοντέλου στο Aspen Plus

Εσωτερική διάμετρος κελύφους (cm)	20.5
Εξωτερική διάμετρος κελύφους (cm)	21.9
Μήκος αυλών (cm)	120
Αριθμός αυλών	30



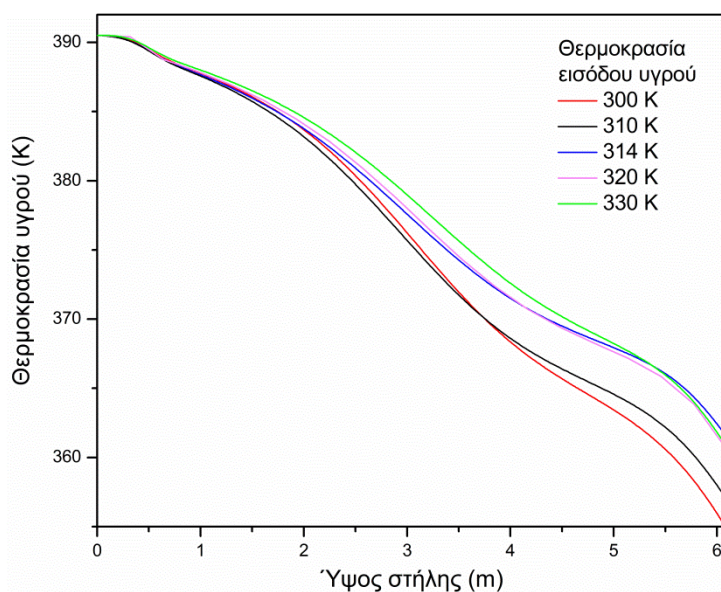
Σχήμα 4-31: Θερμοκρασιακά προφίλ των δύο ρευστών κατά μήκος του εναλλάκτη

#### 4.5.3 Παραμετρική ανάλυση για τον αναγεννητή

Με αναφορά την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε για την επαλήθευση του μοντέλου, πραγματοποιήθηκαν παραμετρικές δοκιμές με σκοπό να διαπιστωθεί η επίδραση διαφόρων μεταβλητών λειτουργίας στα κύρια χαρακτηριστικά του αναγεννητή δηλαδή στη θερμότητα αναγέννησης και στην θερμοκρασία κατά μήκος του αναγεννητή. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές που συμπεριλήφθηκαν στην ανάλυση είναι η θερμοκρασία εισόδου του υγρού στον απορροφητή και οι παροχές εισόδου των ρευστών στον απορροφητή.

##### 4.5.3.1 Θερμοκρασία εισόδου υγρού στον απορροφητή

Η θερμοκρασία του διαλύματος της αμίνης κατά την είσοδό του στον απορροφητή διαπιστώθηκε ότι είναι μία παράμετρος με ισχυρή επίδραση στη διαδικασία δέσμευσης του CO<sub>2</sub>. Για την παραμετρική μελέτη θεωρήθηκε ότι διαφοροποιήθηκε η αρχική θερμοκρασία του υγρού και μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής. Το Σχήμα 4-32 παρουσιάζει τα διαφορετικά προφίλ θερμοκρασιών του υγρού στον αναγεννητή που έχουν προκύψει από διαφορετικές θερμοκρασίες εισόδου στον απορροφητή. Η θερμοκρασία εξόδου από τον αναγεννητή είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις αφού αυτή καθορίζεται από τη θερμοκρασία στον αναβραστήρα η οποία έχει επιλεγεί να είναι ίση με 391 K. Οι μεταβολές στην θερμοκρασία εισόδου στον απορροφητή οδήγησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες εξόδου από αυτόν. Στη συνέχεια, το πλούσιο διάλυμα διερχόμενο από τον εναλλάκτη έρχεται σε επαφή με το αναγεννημένο διάλυμα το οποίο έχει θερμοκρασία 391 K. Το γεγονός αυτό ερμηνεύει τις διαφορετικές συνθήκες εισόδου στον αναγεννητή στο Σχήμα 4-36.



Σχήμα 4-32: Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού στον απορροφητή στο προφίλ θερμοκρασίας του υγρού στον αναγεννητή

Στον Πίνακα 4-16 παρουσιάζεται η απαραίτητη ενέργεια αναγέννησης στον αναβραστήρα για τις διαφορετικές θερμοκρασίες εισόδου στον απορροφητή με την παραδοχή ότι η θερμοκρασία στον αναβραστήρα παραμένει σταθερή. Όπως φαίνεται, η ενέργεια αναγέννησης εξαρτάται σημαντικά από την αρχική θερμοκρασία του διαλύματος. Παρατηρούνται αποκλίσεις έως και 12 kW για το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκαν. Η αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου στον απορροφητή οδηγεί σε μειωμένη ενέργεια αναγέννησης. Παρόλα αυτά η αύξηση της θερμοκρασίας εντείνει φαινόμενα διάβρωσης και πρέπει να γίνεται έως ένα οριακό σημείο. Εξάλλου, έχει ήδη αναφερθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στην απορρόφηση έως ένα ανώτατο όριο.

Πίνακας 4.16: Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού στον απορροφητή στην θερμότητα αναγέννησης στον αναβραστήρα

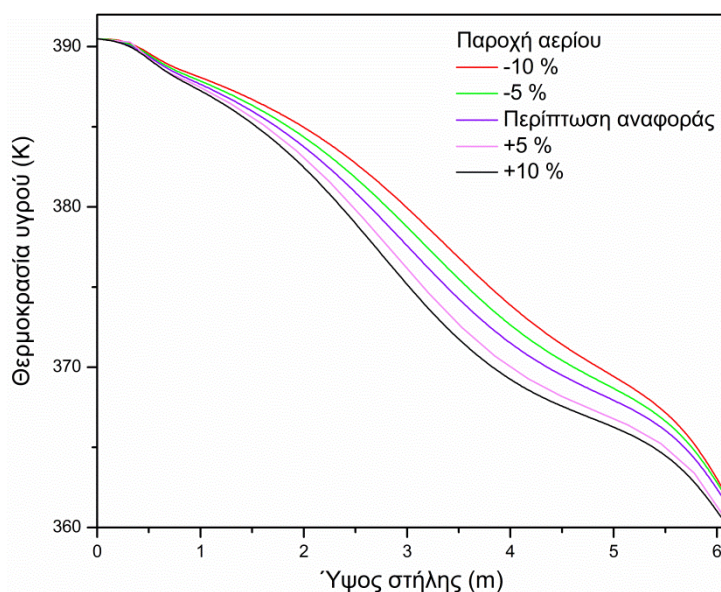
Θερμοκρασία εισόδου υγρού K (Απορροφητής)	Θερμότητα αναγέννησης (kW)
Περίπτωση αναφοράς (314)	159
300	162
310	160
320	151
330	150

#### 4.5.3.2 Παροχή εισόδου αερίου στον απορροφητή

Στο Σχήμα 4-33 φαίνεται η επίδραση της παροχής εισόδου του αερίου στον απορροφητή στο προφίλ θερμοκρασίας του υγρού στον αναγεννητή. Οι αλλαγές στην αρχική παροχή του καυσαερίου επιδρούν ελάχιστα στις θερμοκρασίες του εισόδου στον αναγεννητή. Καθώς η



Θερμοκρασία εξόδου είναι σταθερή και ίση με τη θερμοκρασία του αναβραστήρα, το συνολικό προφίλ θερμοκρασίας είναι σχεδόν ίδιο για όλες τις περιπτώσεις.



Σχήμα 4-33: Επίδραση παροχής εισόδου αερίου στον απορροφητή στο προφίλ θερμοκρασίας του υγρού στον αναγεννητή

Ο Πίνακας 4-17 εμπεριέχει τις τιμές της θερμότητας αναγέννησης για διάφορες παροχές καυσαερίου. Παρατηρείται ότι η αύξηση της παροχής καυσαερίου δεν έχει σημαντική επίδραση στο ενεργειακό κόστος στον αναβραστήρα. Στην περίπτωση της μείωσης της παροχής παρατηρείται μεγαλύτερη διαφορά στην θερμότητα αναγέννησης. Συγκεκριμένα μείωση της παροχής κατά 10% οδηγεί σε μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης στον αναβραστήρα κατά 4%.

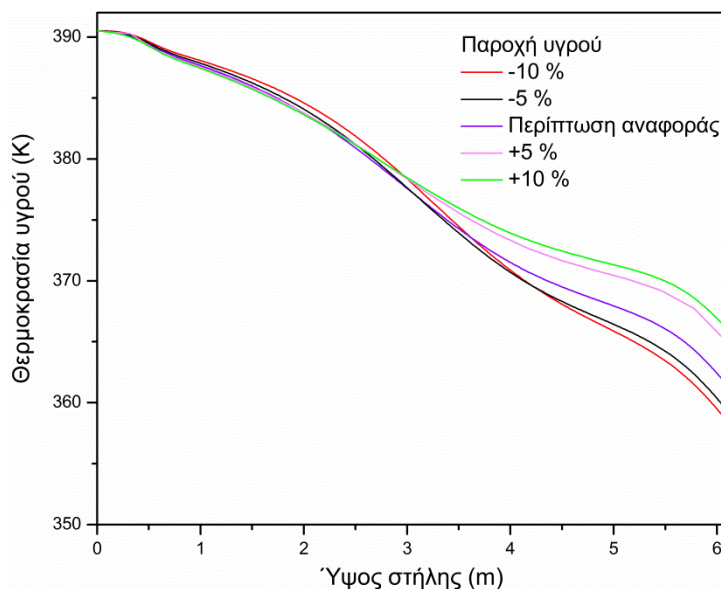
Πίνακας 4.17: Επίδραση παροχής εισόδου αερίου στον απορροφητή στην θερμότητα αναγέννησης στον αναβραστήρα

Παροχή εισόδου αερίου (απορροφητής)	Θερμότητα αναγέννησης (kW)
Περίπτωση αναφοράς	149
+5%	148
+10%	150
-5%	147
-10%	143

#### 4.5.3.3 Παροχή εισόδου υγρού στον απορροφητή

Το Σχήμα 4-34 δείχνει το προφίλ θερμοκρασίας στον αναγεννητή για διάφορες αρχικές παροχές υγρού. Η θερμοκρασία εξόδου παραμένει ίδια και ίση με τη θερμοκρασία στον αναβραστήρα. Μεγαλύτερη παροχή υγρού οδηγεί σε μεγαλύτερη απορρόφηση και

συνεπώς αυξημένες θερμοκρασίες εξόδου από τον απορροφητή. Οι θερμοκρασίες εισόδου παρουσιάζουν διαφορές λόγω των διαφορετικών θερμοκρασιών του υγρού στην έξοδο του απορροφητή. Στον Πίνακα 4-18 παρατηρείται ότι η απαιτούμενη ενέργεια αναγέννησης μειώνεται για μειωμένες παροχές υγρού. Αυτό συμβαίνει γιατί λόγω της μειωμένης ποσότητας αμίνης έχουν δεσμευτεί λιγότερα μόρια CO<sub>2</sub> τα οποία είναι πιο εύκολο να αποδεσμευτούν κατά την αναγέννηση.



Σχήμα 4-34: Επίδραση παροχής εισόδου υγρού στον απορροφητή στο προφίλ θερμοκρασίας του υγρού στον αναγεννητή

Πίνακας 4.18: Επίδραση παροχής εισόδου υγρού στον απορροφητή στην θερμότητα αναγέννησης στον αναθραστήρα

Παροχή εισόδου υγρού (απορροφητής)	Θερμότητα αναγέννησης (kW)
Περίπτωση αναφοράς	149
+5%	148
+10%	157
-5%	147
-10%	143

#### 4.5.4 Μελέτη αποθήκευσης CO<sub>2</sub> μέσω διάταξης υγροποίησης

Το παραγόμενο αέριο CO<sub>2</sub> που εξέρχεται από τη μονάδα δέσμευσης είναι δύσκολο να αποθηκευτεί σε αέρια μορφή. Συνεπώς ένας τρόπος αποθήκευσης του είναι σε υγρή μορφή. Το CO<sub>2</sub> μπορεί να υγροποιηθεί υπό διάφορες συνθήκες (πίεση και θερμοκρασία) σε περιοχές μεταξύ του τριπλού σημείου και του κρίσιμου σημείου. Η υγροποίηση κοντά στο τριπλό σημείο απαιτεί γενικά χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες ενώ αντίθετα στο κρίσιμο σημείο απαιτούνται υψηλές πιέσεις και αυξημένες θερμοκρασίες. Η υγροποίηση κοντά στο

τριπλό σημείο απαιτεί υψηλά φορτία ψύξης ενώ στην περίπτωση του κρίσιμου σημείου το ενεργειακό κόστος συμπίεσης είναι μεγάλο ώστε να επιτευχθούν οι υψηλές πιέσεις.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση μελετήθηκε η εφαρμογή της μεθόδου Linde-Hampson για την υγροποίηση του CO<sub>2</sub> με σκοπό την αποθήκευσή του. Η μέθοδος ανήκει στην κατηγορία των ανοιχτών συστημάτων στα οποία το ίδιο το εργαζόμενο μέσο συμπιέζεται χωρίς τη χρήση ψυκτικού μέσου. Στο Σχήμα 4-35 απεικονίζεται η ολοκληρωμένη διάταξη υγροποίησης που μελετήθηκε. Η διαδικασία υγροποίησης έχει ως εξής:

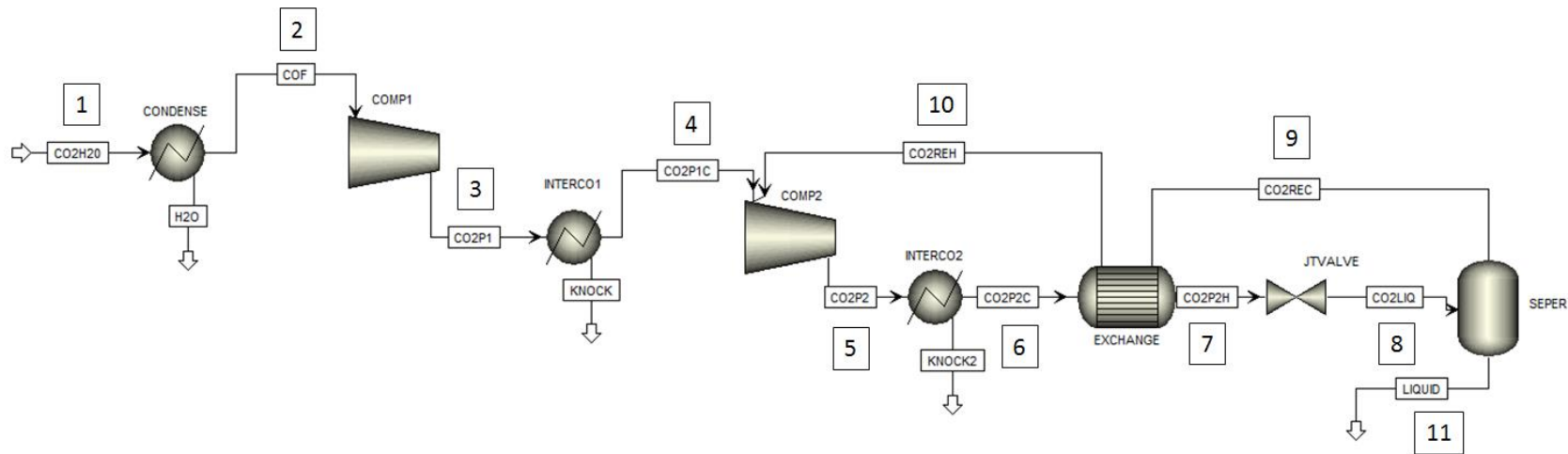
- Το μείγμα ατμού και CO<sub>2</sub> διέρχεται από το συμπυκνωτή και παράγεται καθαρό CO<sub>2</sub>
- Το καθαρό ρεύμα CO<sub>2</sub> διέρχεται από τον συμπιεστή χαμηλής πίεσης και αυξάνει την πίεσή του.
- Στη συνέχεια αφού ψυχθεί εισέρχεται στον συμπιεστή υψηλής πίεσης μαζί με ένα ανακυκλωμένο ρεύμα CO<sub>2</sub> που βρίσκεται ακόμα σε αέρια μορφή
- Το συμπιεσμένο ρεύμα ψύχεται μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας και εκτονώνεται μέσω μιας βαλβίδας Joule-Thompson
- Τέλος, τμήμα του αερίου που δεν έχει υγροποιηθεί διαχωρίζεται από το υγροποιημένο, ανακυκλώνεται περνώντας μέσα από τον εναλλάκτη θερμότητας και εισέρχεται στο συμπιεστή υψηλής πίεσης
- Το υπόλοιπο CO<sub>2</sub> που έχει υγροποιηθεί αποθηκεύεται

Η απόδοση του συστήματος Linde-Hampson εξαρτάται από την πίεση μετά τη συμπίεση. Από θερμοδυναμικής άποψης το σύστημα επιτυγχάνει υψηλότερη απόδοση όταν η τιμή της πίεσης μετά την συμπίεση ακολουθεί την γραμμή αλλαγής φάσης.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι συνθήκες κάθε σημείου στο κύκλωμα υγροποίησης.

Πίνακας 4.19: Συνθήκες ρευμάτων CO<sub>2</sub> κατά τη διαδικασία υγροποίησης με τη μέθοδο Linde-Hampson

Ρεύμα CO <sub>2</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Θερμοκρασία (K)	357.5	307	520.8	350	505.3	400	385.6	333.6	190	250	190
Πίεση (bar)	1.6	1.6	15.2	15.2	101.3	101.3	101.3	15.2	15.2	15.2	15.2
Παροχή (kg/h)	111.11	100.6	100.6	100.4	144.3	144.3	144.3	144.3	43.9	43.9	100.5



Σχήμα 4-35: Μέθοδος Linde-Hampson για την υγροποίηση του CO<sub>2</sub>

Ο Πίνακας 4-20 περιλαμβάνει τις ενεργειακές απαιτήσεις των επιμέρους τμημάτων της διάταξης υγροποίησης συμπεριλαμβανομένου και του συμπυκνωτή.

Πίνακας 4.20: Απαιτούμενο έργο των επιμέρους τμημάτων της διάταξης υγροποίησης

Τμήμα διάταξης	Απαιτούμενο έργο (kW)	Ισεντροπικός Βαθμός απόδοσης
Συμπυκνωτής	8,6	-
Συμπιεστής χαμηλής πίεσης	5,6	0,83
Συμπιεστής υψηλής πίεσης	6,2	0,83
<b>Σύνολο</b>	<b>20.4 kW</b>	

4.5.5 Εφαρμογή μοντέλου για τη σύγκριση απόδοσης απορρόφησης επτά υδατικών διαλυμάτων

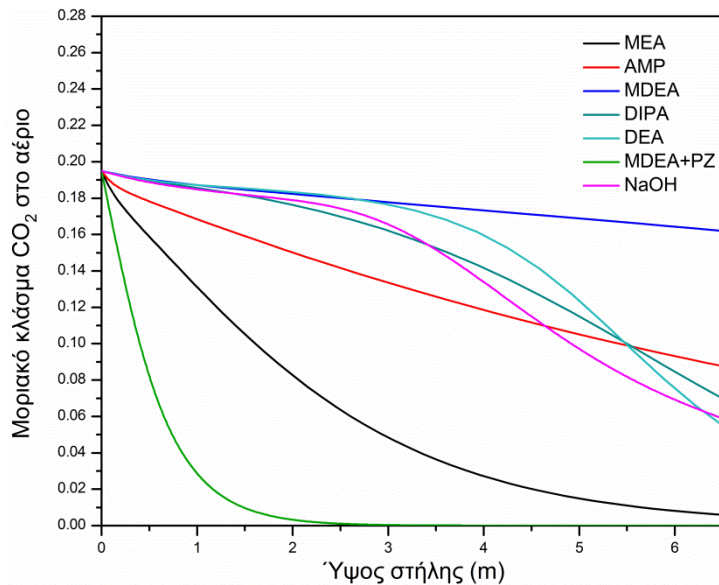
Μετά την επαλήθευση του μοντέλου που αναπτύχθηκε στο λογισμικό Aspen Plus, το μοντέλο εφαρμόστηκε για επτά περιπτώσεις διαλυμάτων, έξι αμινών και ενός αλκαλικού διαλύματος, του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Το NaOH συμπεριλήφθηκε στη μελέτη λόγω της υψηλής αντιδραστικότητάς του με το CO<sub>2</sub>. Ο Tontiwachwuthikul [4.11] πραγματοποίησε πειράματα με διαλύματα NaOH σε στήλη με πληρωτικό υλικό και παρατήρησε αυξημένα επίπεδα απορρόφησης. Για τα διαφορετικά διαλύματα επιλέχθηκε μία περίπτωση διάταξης που λειτουργεί ως αναφορά καθιστώντας εφικτή την άμεση σύγκριση. Για τη σύγκριση επιλέχθηκε μία περίπτωση με συνθήκες όμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύγκριση των διαλυμάτων MEA και AMP στην Ενότητα 4.2.4. Τα υδατικά διαλύματα θεωρήθηκε ότι έχουν την ίδια συγκέντρωση και συνθήκες εισόδου στον απορροφητή και ότι έρχονται σε επαφή με καυσαέριο με κοινά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά της προσομοίωσης φαίνονται στον Πίνακα 4-21.

Πίνακας 4.21: Συνθήκες αναφοράς για τη σύγκριση απορροφητικής ικανότητας επτά διαλυμάτων

Συγκέντρωση αμίνης (M)	2
Θερμοκρασία εισόδου υγρού (K)	292
Παροχή εισόδου υγρού (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h)	13.5
Αρχικός λόγος απορρόφησης (mol CO <sub>2</sub> /mol αμίνης)	0
CO <sub>2</sub> στο καυσαέριο (%)	19.5
Θερμοκρασία εισόδου αερίου (K)	292
Παροχή εισόδου αερίου (mol/ m <sup>2</sup> s)	14.8
Ύψος απορροφητή (m)	6.55
Εσωτερική διάμετρος απορροφητή (m)	0.1
Τύπος πληρωτικού υλικού	Ceramic BERL saddles 13mm

Τα αποτελέσματα ως προς την απόδοση της δέσμευσης για τα διαφορετικά διαλύματα φαίνονται στο Σχήμα 4-36. Παρατηρείται ότι τα διαλύματα MEA και MDEA/PZ μειώνουν δραματικά το ποσοστό CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο. Επίσης, όπως είναι αναμενόμενο από τη βιβλιογραφία, το διάλυμα MDEA χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλή απόδοση μειώνοντας το CO<sub>2</sub> μόνο κατά 15%. Για το λόγο αυτό η MDEA χρησιμοποιείται κυρίως για εφαρμογές δέσμευσης επιλεκτικής H<sub>2</sub>S. Με την προσθήκη PZ στο διάλυμα MDEA (α-MDEA) υπάρχει εντυπωσιακή αύξηση της απορρόφησης του CO<sub>2</sub> που φτάνει σχεδόν στο 100% της δέσμευσης. Για την περίπτωση αυτή θεωρήθηκε ότι η συνολική συγκέντρωση αμίνης είναι ίση με 2M ενώ η επιμέρους σύσταση είναι 18.5 MDEA/10 PZ % wt. Τα διαλύματα DIPA,

AMP και NaOH χαρακτηρίζονται από χαμηλή απόδοση, μειώνοντας το CO<sub>2</sub> περίπου στο μισό.



Σχήμα 4-36: Μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στο αέριο κατά μήκος του απορροφητή για επτά υδατικά διαλύματα

#### 4.5.6 Εξεργειακή ανάλυση συστήματος για διαλύματα MEA και α-MDEA

Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για τα διάφορα χημικά διαλύματα προέκυψε ότι τα διαλύματα MEA και α-MDEA είναι αποδοτικά για την δέσμευση του CO<sub>2</sub>. Το κριτήριο για την επιλογή τους είναι σε πρώτο επίπεδο η αποδοτικότητά τους ως προς τη δέσμευση. Με τη θεώρηση ότι και τα δύο διαλύματα είναι πολύ αποδοτικά ως προς την απορρόφηση του CO<sub>2</sub> θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν και άλλοι παράγοντες όπως το ενεργειακό κόστος της διαδικασίας το οποίο αποδίδεται κυρίως στο στάδιο της αναγέννησης του πλούσιου διαλύματος. Επιπρόσθετα, η ποιότητα μιας θερμοδυναμικής διεργασίας μπορεί να αξιολογηθεί χρησιμοποιώντας το «εργαλείο» της εξεργειακής ανάλυσης. Με τον όρο *εξέργεια* χαρακτηρίζεται η διαθέσιμη ποσότητα ενέργειας σε ένα σύστημα η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί από το περιβάλλον του συστήματος για την παραγωγή έργου. Για το λόγο αυτό ονομάζεται και διαθεσιμότητα (availability). Η εξεργειακή ανάλυση έχει ως στόχο τον προσδιορισμό της απόδοσης που ορίζεται από τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, διερευνώντας την θερμοδυναμική «ποιότητα» μιας διεργασίας. Η ανάλυση αυτή προσδιορίζει τη θέση, την κλίμακα και τις αιτίες των θερμοδυναμικών ανεπαρειών του συστήματος [4.22]. Η εξέργεια δεν μπορεί να παραχθεί παρά μόνο να καταστραφεί κατά τις αντιστρέψιμες διεργασίες.

Στις περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες δεν υπάρχει μεταβολή της δυναμικής και κινητικής ενέργειας του συστήματος, συνεπώς η εξέργεια που μελετάται διαχωρίζεται σε φυσική και χημική εξέργεια και μόνο.

Η φυσική εξέργεια αντιπροσωπεύει το μέγιστο έργο που μπορεί να αποκτηθεί από τη μετάβαση ενός ρεύματος ρευστού από την παρούσα του κατάσταση πίεσης P και

θερμοκρασίας  $T$  σε μία νέα κατάσταση αναφοράς (συνήθως υπό συνθήκες περιβάλλοντος) η οποία καθορίζεται από τα  $P_0$  και  $T_0$ . Για τον ορισμό της φυσικής εξέργειας θεωρείται ότι η μετάβαση περιλαμβάνει μόνο θερμική και μηχανική αλληλεπίδραση με το περιβάλλον [4.23]. Η έκφραση που προσδιορίζει τη φυσική εξέργεια όταν δεν υπάρχει μεταβολή της δυναμικής και κινητικής εξέργειας του συστήματος είναι η Εξίσωση (4.39).

$$E_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (4.39)$$

όπου,

$T_0$  : Θερμοκρασία του συστήματος αναφοράς

$h$ : ειδική ενθαλπία στις συνθήκες  $(P, T)$

$s$ : ειδική εντροπία στις συνθήκες  $(P, T)$

$h_0$ : ειδική ενθαλπία στις συνθήκες  $(P_0, T_0)$

$s_0$ : ειδική εντροπία στις συνθήκες  $(P_0, T_0)$

Το άλλο σκέλος της εξέργειας όταν δεν υπάρχει μεταβολή της δυναμικής και κινητικής εξέργειας του συστήματος, είναι η χημική εξέργεια. Η χημική εξέργεια είναι το θεωρητικό μέγιστο χρήσιμο έργο που αποκτάται όταν το σύστημα σε συνθήκες  $P_0, T_0$  έρχεται σε χημική ισορροπία με το περιβάλλον του ενώ ταυτόχρονα η μεταφορά θερμότητας πραγματοποιείται μόνο μέσα σε αυτό το περιβάλλον [4.24].

Η χημική εξέργεια προσδιορίζεται από την Εξίσωση (4.40):

$$E_{ch} = \sum x_i \varepsilon_{o,i} + RT_0 \sum x_i \ln x_i \quad (4.40)$$

όπου,

$x_i$ : μοριακό κλάσμα κάθε συστατικού  $i$  στο σύστημα

$\varepsilon_{o,i}$ : πρότυπη χημική εξέργεια κάθε συστατικού  $i$

Οι πρότυπες τιμές χημικής εξέργειας διαφόρων ουσιών μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία [4.25]. Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα συνοψίζονται στον Πίνακα 4-22.

Πίνακας 4.22: Πρότυπη χημική εξέργεια ουσιών

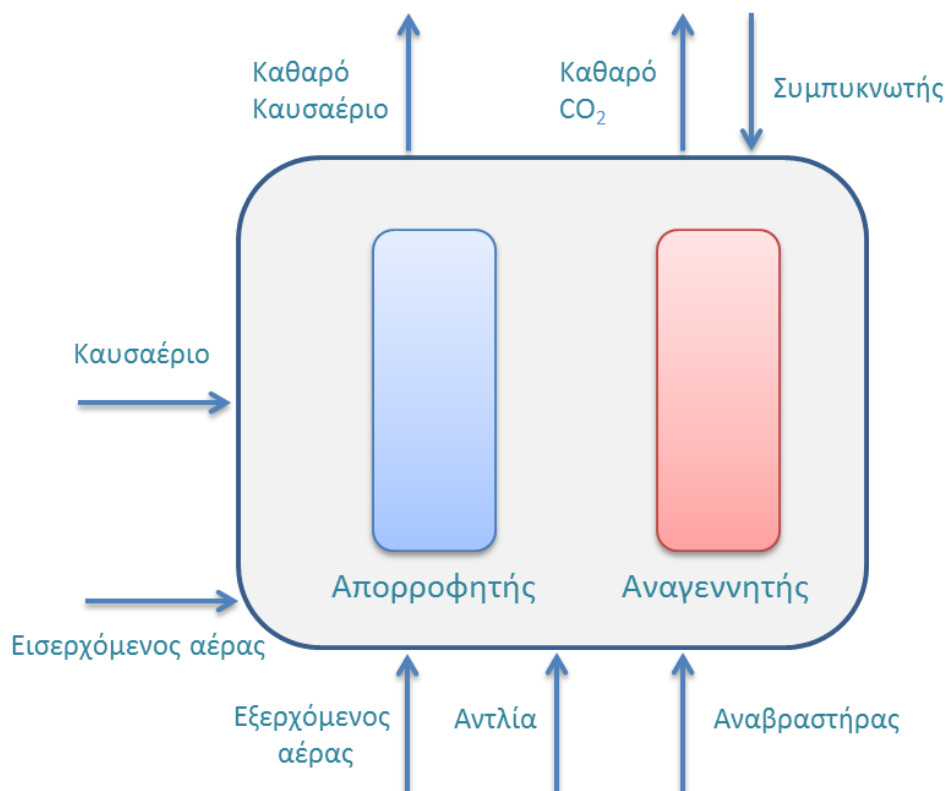
Ουσία	$\varepsilon_{o,i}$ (kJ/mol)
H <sub>2</sub> O(g)	9.47
H <sub>2</sub> O (l)	0.88
CO <sub>2</sub>	19.61
N <sub>2</sub>	0.72
O <sub>2</sub>	3.97
MEA	1534
MDEA	3748
PZ	3117

Σε μακροσκοπικό επίπεδο, η μονάδα δέσμευσης CO<sub>2</sub> θεωρήθηκε ως ένα ενιαίο σύστημα στο οποίο εξετάζονται οι εισροές και εκροές εξέργειας. Συνεπώς, σε αυτήν την περίπτωση ο εξεργειακός βαθμός απόδοσης ορίζεται ως ο λόγος της εξέργειας που εξέρχεται από το σύστημα ( $E_{out}$ ) προς την συνολική εξέργεια που εισέρχεται στο σύστημα, εκφράζοντας τις συνολικές απώλειες εξέργειας στο σύστημα. Η απόδοση αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως *ορθολογική απόδοση (rational)* και υπολογίζεται από την Εξίσωση (4.41).

$$\eta_r = \frac{E_{out}}{E_{in}} \quad (4.41)$$

Το διάλυμα αμίνης ανακυκλώνεται εντός της διάταξης χημικής απορρόφησης, έτσι η εξέργεια που εισέρχεται στο ολικό σύστημα οφείλεται στο αρχικό καυσαέριο, στον αέρα που χρησιμοποιείται για την περαιτέρω ψύξη του αναγεννημένου διαλύματος μετά την αρχική ψύξη του μέσα από τον εναλλάκτη και την εξέργεια της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για τη λειτουργία της αντλίας, του αναβραστήρα και του συμπυκνωτή. Η εξέργεια της ηλεκτρικής ενέργειας θεωρήθηκε ίση με το ποσό ηλεκτρικής ενέργειας του κάθε τμήματος. Η θεώρηση αυτή είναι έγκυρη καθώς η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σχεδόν εξολοκλήρου σε έργο [4.26]. Η παραδοχή αυτή χρησιμοποιήθηκε για την περίπτωση της αντλίας, του αναβραστήρα και του συμπυκνωτή όπου προσφέρεται στο σύστημα ενέργεια με τη μορφή ηλεκτρισμού. Το συνολικό διάγραμμα ροής εξέργειας στο σύστημα φαίνεται στο Σχήμα 4-37.





Σχήμα 4-37: Ροές εξέργειας στην διάταξη δέσμευσης CO<sub>2</sub>

#### 4.5.6.1 Εξεργειακή ανάλυση συστήματος MEA

Ακολουθώντας αυτήν την προσέγγιση η χημική και φυσική εξέργεια κάθε ρεύματος του Σχήματος 4-37 υπολογίστηκε για το σύστημα MEA με τις συνθήκες που περιγράφηκαν στην Ενότητα 4.4.2 και εμπεριέχεται στον Πίνακα 4-23.

Πίνακας 4.23: Τιμές εισερχόμενης και εξερχόμενης εξέργειας για το διάταξη MEA

Εισερχόμενη Εξέργεια (Watt)			
Ρεύμα	Φυσική	Χημική	Συνολική
Καυσαέριο	84	10483	10567
Αντλία	152	0	152
Αναβραστήρας	159000	0	159000
Συμπυκνωτής	12000	0	12000
Εισερχόμενος αέρας για ψύξη	7.4	21109	21116
Συνολική εισερχόμενη			202835

Εξερχόμενη Εξέργεια (Watt)			
CO <sub>2</sub>	731	14238	14969
Εξερχόμενος αέρας για ψύξη	7007	18109	25116
Καθαρό αέριο	374	4511	4885
Συνολική εξερχόμενη			44970

Συνεπώς, ο ολικός εξεργειακός βαθμός απόδοσης του συστήματος ΜΕΑ είναι 22.2%. Οι χαμηλοί εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης είναι τυπικοί για συστήματα απορρόφησης και απόσταξης ([4.27], [4.28]). Η διεργασία της χημικής απορρόφησης περιλαμβάνει πολλά μη αντιστρεπτά φαινόμενα που οδηγούν σε απώλειες εξέργειας. Η χαμηλή εξεργειακή απόδοση είναι λοιπόν αναμενόμενη, ιδιαίτερος λόγω του σημαντικού ποσού ενέργειας που απαιτείται για την αναγέννηση στον αναβραστήρα σε μορφή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται θερμοδυναμική ανάλυση των επιμέρους τμημάτων της διάταξης ακολουθώντας μία διαφορετική προσέγγιση για τον υπολογισμό της εξεργειακής απόδοσης. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε μία μεθοδολογία που αξιολογεί την απόδοση της μεταφοράς εξέργειας κατά τη διάρκεια φαινομένων μεταφοράς μάζας ή/και θερμότητας [4.25]. Τα επιμέρους ρεύματα ρευστών που διέρχονται από κάθε τμήμα μπορούν να θεωρηθούν ως πηγές ή δέκτες εξέργειας ανάλογα με το πρόσημο της μεταφοράς εξέργειας. Ο βαθμός απόδοσης σε αυτήν την περίπτωση εκφράζει την αποδοτικότητα της μεταφοράς εξέργειας. Συμφωνα με αυτή τη μέθοδο, οι εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης υπολογίστηκαν για τις δύο στήλες της διάταξης όπου αναμένονται οι μεγαλύτερες απώλειες εξέργειας. Ο εξεργειακός βαθμός απόδοσης εκφράστηκε ως ο λόγος της μεταβολής εξέργειας στο ρεύμα που λειτουργεί ως δέκτης προς την μεταβολή της εξέργειας στο ρεύμα που λειτουργεί ως πηγή εξέργειας. Έτσι, ο βαθμός απόδοσης εκφράζει τις απώλειες εξέργειας κατά τη μεταφορά της από το ένα ρεύμα στο άλλο.

$$\eta_r = \frac{\Delta E_{\delta\acute{\epsilon}κτη}}{\Delta E_{\pi\eta\eta\gamma\acute{\iota}ς}} \quad (4.42)$$

,όπου  $\Delta E_{\delta\acute{\epsilon}κτη} > 0$  και  $\Delta E_{\pi\eta\eta\gamma\acute{\iota}ς} < 0$ .

Στο σύστημα αναγέννησης η στήλη εκρόφησης και ο αναβραστήρας καθώς και ο συμπυκνωτής θεωρήθηκαν ένα ενιαίο σύστημα με την θεώρηση ότι πηγή εξέργειας είναι η ενέργεια που απαιτείται για τη λειτουργία του αναβραστήρα και του συμπυκνωτή και δέκτης εξέργειας είναι τα ρεύματα τα οποία κινούνται σε αντιρροή στη στήλη. Για τον υπολογισμό αυτό ήταν απαραίτητος ο προσδιορισμός της εξέργειας των υγρών ρευμάτων στις δύο στήλες οι τιμές των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 4-24.

Πίνακας 4.24: Τιμές εξέργειας υγρών ρευμάτων στη διάταξη ΜΕΑ

Ρεύμα	Φυσική εξέργεια (Watt)	Χημική εξέργεια (Watt)
Πτωχό αρχικό διάλυμα (είσοδος στον απορροφητή)	975	4834000
Εμπλουτισμένο διάλυμα (έξοδος από τον απορροφητή)	3468	4832432
Εμπλουτισμένο διάλυμα (είσοδος στον αναγεννητή)	9097	4823316
Αναγεννημένο διάλυμα (έξοδος από τον αναγεννητή)	31555	4832981

Με βάση τις τιμές στους Πίνακες 4-23 και 4-24, υπολογίστηκαν οι εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης σύμφωνα με την Εξίσωση (4.42) και οι απώλειες εξέργειας για τον απορροφητή και το ολοκληρωμένο σύστημα αναγέννησης.

Πίνακας 4.25: Τιμές εξεργειακής απόδοσης και απωλειών εξέργειας για τις δύο στήλες στη διάταξη ΜΕΑ

Στήλη	Εξεργειακός βαθμός απόδοσης (%)	Απώλειες Εξέργειας (Watt)
Απορροφητής	16.3	4757
Διάταξη αναγέννησης (εκροφητής+αναβραστήρας)	27.8	114769

Για την διερεύνηση της βελτίωσης της εξεργειακής απόδοσης στον απορροφητή όπου παρατηρείται και η χαμηλότερη τιμή απόδοσης πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση. Κατά την μελέτη αυτή υπολογίστηκαν οι εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης για απορρόφηση διαφορετικών συνθηκών για τον ίδιο απορροφητή. Συγκεκριμένα, μεταβλήθηκε το αρχικό ποσοστό CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο και η αρχική συγκέντρωση της αμίνης στο διάλυμα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4-26 όταν η απορρόφηση βελτιώνεται μέσω της μείωσης του CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο, παρατηρείται βελτίωση και στον εξεργειακό βαθμό απόδοσης.

Πίνακας 4.26: Παραμετρική ανάλυση εξεργειακού βαθμού απόδοσης για τον απορροφητή

CO <sub>2</sub> στο καυσαέριο %	Συγκέντρωση αμίνης	Εξεργειακή απόδοση %
17.7	5 M	16.3
15	5 M	18.1
17.7	2 M	19.4
15	2 M	15.8

#### 4.5.6.2 Εξεργειακή ανάλυση συστήματος α-MDEA

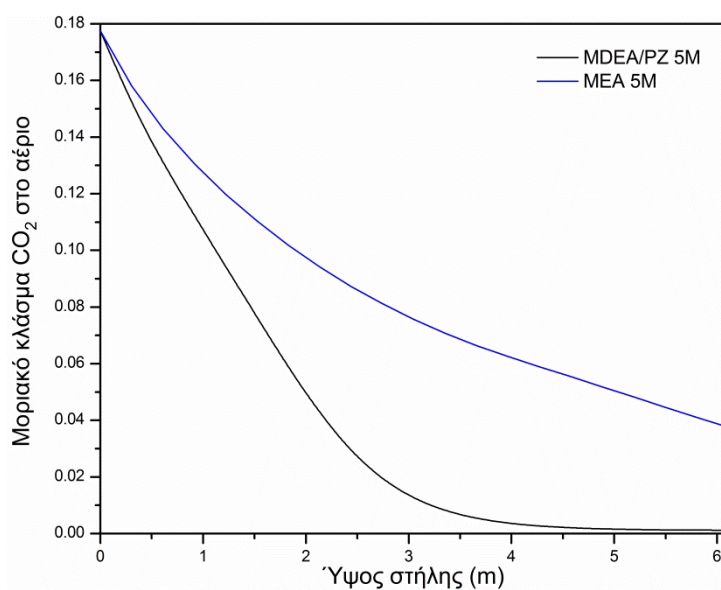
Με σκοπό να διενεργηθεί η ίδια διαδικασία εξεργειακής ανάλυσης για διάταξη που χρησιμοποιεί α-MDEA μοντελοποιήθηκε η ίδια διάταξη με τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες για το διάλυμα α-MDEA. Το μείγμα MDEA/PZ επιλέχθηκε έτσι ώστε να έχει συνολική συγκέντρωση 5M όπως και στην περίπτωση της MEA ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, προσομοιώθηκε διάλυμα 30 MDEA/ 18 PZ % wt. Στόχος της ανάλυσης είναι να συγκριθούν αφενός το ενεργειακό κόστος στον αναβραστήρα και αφετέρου οι εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης για τα δύο συστήματα. Ο Πίνακας 4-27 εμπεριέχει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για τον απορροφητή.

Ο λόγος απορρόφησης στο εμπλουτισμένο διάλυμα είναι σχεδόν ίσος με αυτόν στην περίπτωση της MEA όπως και η τελική μοριακή παροχή του καυσαερίου. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο διατάξεων είναι το τελικό καθαρό καυσαέριο που εξέρχεται από τη στήλη. Από το Σχήμα 4-38 φαίνεται ότι το επίπεδο απορρόφησης είναι σημαντικά βελτιωμένο για το μείγμα MDEA/PZ (99%) σε σχέση με αυτό της MEA (80%). Προκύπτει επίσης η παρατήρηση ότι στην περίπτωση του μείγματος MDEA/PZ πραγματοποιείται ταχύτερη απορρόφηση καθώς υπάρχει σημαντική πτώση του CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο ήδη από τα χαμηλότερα τμήματα του απορροφητή.

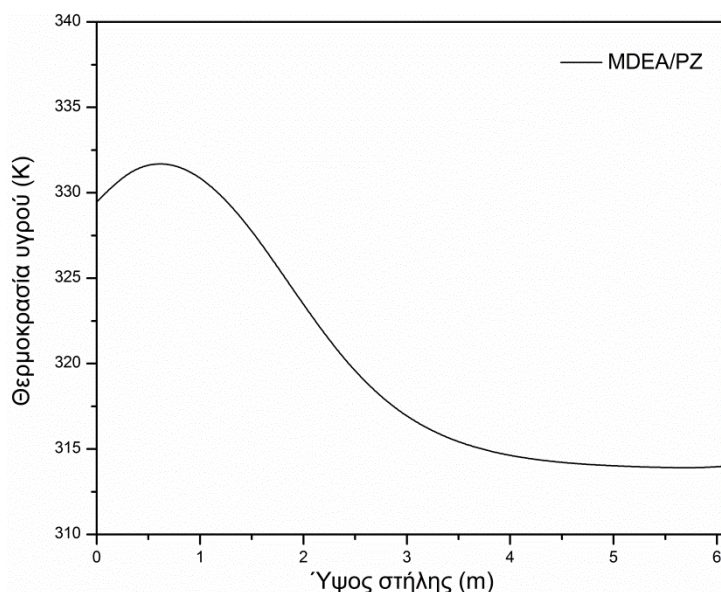
Από τα δεδομένα του Πίνακα 4-27 προκύπτει ότι το υγρό που εξέρχεται από τον απορροφητή έχει θερμοκρασία περίπου ίση με αυτή της περίπτωσης της MEA. Η θερμότητα απορρόφησης της καθαρής MDEA είναι σχετικά χαμηλή (περίπου 60 kJ/mol CO<sub>2</sub>) για το εύρος θερμοκρασιών τέτοιων διατάξεων [4.29], ενώ η MEA χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές περίπου ίσες με 82 kJ/mol CO<sub>2</sub> [4.30]. Για την PZ η συνολική θερμότητα απορρόφησης είναι προσεγγιστικά ίση με 85 kJ/mol CO<sub>2</sub>. Συνεπώς, φαίνεται ότι ακόμα και για μείγματα με χαμηλές συγκεντρώσεις PZ η θερμότητα απορρόφησης παραμένει υψηλή σε σχέση με αυτή της MEA. Παρόλα αυτά, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία [4.29], για την ίδια σύσταση μειγμάτων MDEA/PZ η θερμότητα απορρόφησης μειώνεται όταν ο αρχικός λόγος απορρόφησης είναι υψηλότερος και η μείωση αυτή συνοδεύεται από αντίστοιχες μεταβολές της θερμοκρασίας. Το Σχήμα 4-39 παρουσιάζει το προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του απορροφητή.

Πίνακας 4.27: Αποτελέσματα προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen για την ολοκληρωμένη διάταξη MDEA/PZ – Απορροφητής

Μοντέλο Aspen	
<b>Πλούσιο διάλυμα</b>	
Θερμοκρασία εξόδου (K)	329.5
Μοριακή Παροχή (mol/sec)	27.7
Λόγος Απορρόφησης	0.403
<b>Καθαρό αέριο</b>	
Θερμοκρασία εξόδου (K)	314
Μοριακή Παροχή (mol/sec)	3.1
Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub>	0.0012



Σχήμα 4-38: Μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση για τις διατάξεις MEA και MDEA/PZ

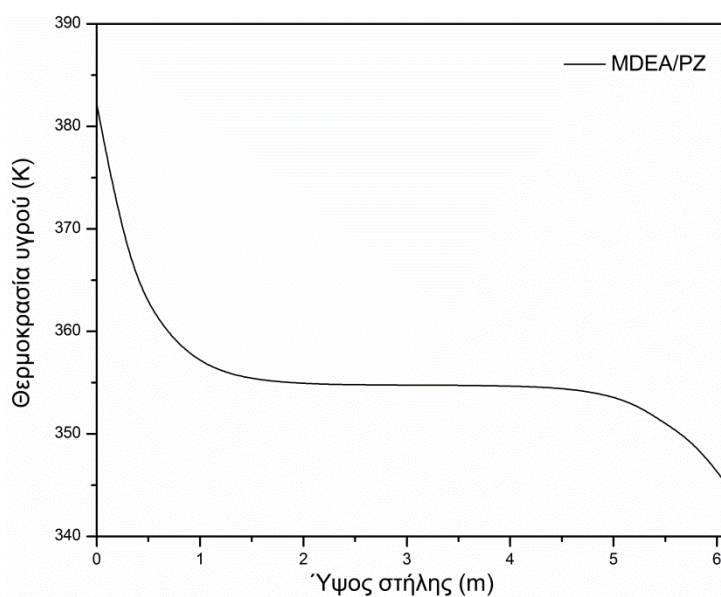


Σχήμα 4-39: Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του απορροφητή για την διάταξη MDEA/PZ

Ο Πίνακας 4-28 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του αναγεννητή για την διάταξη MDEA/PZ. Το τελικό προϊόν της διεργασίας, το ρεύμα CO<sub>2</sub>, είναι μειωμένης καθαρότητας (77%) σε σχέση με αυτό της περίπτωσης MEA (85%) αφού περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα υδρατμών. Συνεπώς, απαιτείται ελαφρώς υψηλότερη ενέργεια στον συμπυκνωτή ώστε να προκύψει καθαρό ρεύμα CO<sub>2</sub> και συγκεκριμένα στην περίπτωση MEA απαιτούνται 13 kW ενώ στην διάταξη MDEA/PZ 19 kW. Για την αναγέννηση, η ενεργειακή απαίτηση στον αναβραστήρα βρέθηκε ίση με 151 kW, χαμηλότερη από την περίπτωση της MEA. Η θερμοκρασία στον αναβραστήρα υπολογίστηκε επίσης χαμηλότερη, ίση με 382 K ώστε να επιτευχθεί πλήρης αναγέννηση του διαλύματος. Το Σχήμα 4-40 παρουσιάζει το προφίλ θερμοκρασίας του υγρού στον αναγεννητή. Όπως αναφέρθηκε, το υγρό εισέρχεται στον αναγεννητή με ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτήν της MEA καθώς θερμαίνεται μέσω του εναλλάκτη σε επαφή με το αναγεννημένο διάλυμα το οποίο φθάνει σε αυτήν την περίπτωση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη μεταβολή στη θερμοκρασία παρατηρείται στο κάτω μέρος του αναγεννητή πάνω από τον αναβραστήρα. Στο μέσο της στήλης η θερμοκρασία είναι σχετικά σταθερή ενώ στο άνω μέρος η θερμοκρασία μειώνεται λόγω του πλούσιου διαλύματος που εισέρχεται στη στήλη προς αναγέννηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Το προφίλ αυτό είναι τυπικό για την θερμοκρασία στον αναγεννητή και παρατηρείται και σε πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας ([4.9],[4.31]).

Πίνακας 4.28: Αποτελέσματα προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen για την ολοκληρωμένη διάταξη MDEA/PZ - Αναγεννητής

Μοντέλο Aspen	
Ενεργειακή απαίτηση στον αναβραστήρα (kW)	151
Αναγεννημένο διάλυμα	
Θερμοκρασία εξόδου (K)	382
Μοριακή παροχή (mol/sec)	27.6
Λόγος απορρόφησης	0.31
Καθαρό CO <sub>2</sub> (πριν τον συμπυκνωτή)	
Θερμοκρασία εξόδου (K)	352.5
Μοριακή παροχή (mol/sec)	0.37
Μοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub>	0.77



Σχήμα 4-40: Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του αναγεννητή για την διάταξη MDEA/PZ

Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της διάταξης υπολογίζονται οι εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε. Οι τιμές εξέργειας των εισερχόμενων και εξερχόμενων ρευμάτων στο σύστημα φαίνονται στον Πίνακα 4-29. Ο συνολικός εξεργειακός βαθμός απόδοσης του συστήματος προέκυψε ίσος με 25.4% βελτιωμένος σε σχέση με τη διάταξη που χρησιμοποιεί MEA. Επιπλέον, για το σύστημα

MDEA/PZ υπολογίστηκαν χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις για τη λειτουργία της ολοκληρωμένης διάταξης.

Πίνακας 4.29: Τιμές εισερχόμενης και εξερχόμενης εξέργειας για το διάταξη MDEA/PZ

Εισερχόμενη εξέργεια (Watt)			
Ρεύμα	Φυσική	Χημική	Συνολική
Καυσαέριο	84	10483	10567
Αντλία	210	0	210
Αναβραστήρας	151000	0	151000
Συμπυκνωτής	19000	0	19000
Εισερχόμενος αέρας για ψύξη	7.4	16109	16116
Συνολική εισερχόμενη			196893
Εξερχόμενη Εξέργεια (Watt)			
CO <sub>2</sub>	519	18574	19093
Εξερχόμενος αέρας για ψύξη	7001	21108	28116
Καθαρό αέριο	78	2752	2830
Συνολική εξερχόμενη			50039

Οι τιμές εξέργειας των υγρών ρευμάτων του συστήματος δίνονται στον Πίνακα 4-30.



Πίνακας 4.30: Τιμές εξέργειας υγρών ρευμάτων στη διάταξη MDEA/PZ

Ρεύμα	Φυσική εξέργεια (Watt)	Χημική εξέργεια (Watt)
Πτωχό αρχικό διάλυμα (είσοδος στον απορροφητή)	908	4476260
Εμπλουτισμένο διάλυμα (έξοδος από τον απορροφητή)	2946	4475975
Εμπλουτισμένο διάλυμα (είσοδος στον αναγεννητή)	9014	4476298
Αναγεννημένο διάλυμα (έξοδος από τον αναγεννητή)	27784	4489572

Ο Πίνακας 4-31 συνοψίζει τις απώλειες εξέργειας και τους εξεργειακούς βαθμούς απόδοσης για τις δύο στήλες στη διάταξη που λειτουργεί με το μείγμα MDEA/PZ.

Πίνακας 4.31: Τιμές εξεργειακής απόδοσης και απωλειών εξέργειας για τις δύο στήλες στη διάταξη MDEA/PZ

Στήλη	Εξεργειακός βαθμός απόδοσης (%)	Απώλειες Εξέργειας (Watt)
Απορροφητής	22.6	6025
Διάταξη αναγέννησης (εκροφητής & αναβραστήρας)	34.3	99255

#### 4.5.7 Μοντελοποίηση συστήματος δέσμησης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S από φυσικό αέριο-Μελέτη επιλεκτικότητας αμιμών

Μία εναλλακτική αλλά και ευρέως διαδεδομένη εφαρμογή της χημικής απορρόφησης είναι η δέσμηση του υδρόθειου (H<sub>2</sub>S) από το φυσικό αέριο με σκοπό τον καθαρισμό του ή διαδικασία «γλύκανσης» όπως ονομάζεται, καθώς τα οξείδια του θείου που παράγονται κατά την καύση είναι τοξικά. Η δέσμηση υδρόθειου μπορεί να πραγματοποιείται με ταυτόχρονη απορρόφηση CO<sub>2</sub>, ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή αλλά και το νομικό πλαίσιο για την περιεκτικότητα του φυσικού αερίου σε διάφορους ρύπους. Το κόστος καθαρισμού του φυσικού αερίου είναι χαμηλότερο από αυτό της δέσμησης ρύπων από καυσαέρια μονάδων παραγωγής ενέργειας [4.32]. Συγκεκριμένα, το κόστος δέσμησης ρύπων από φυσικό αέριο κυμαίνεται περίπου στα 35€/τόνο ενώ το αντίστοιχο κόστος απορρόφησης CO<sub>2</sub> από καυσαέριο με χρήση MEA είναι περίπου 50€/τόνο. Η σημαντική διαφορά στο κόστος λειτουργίας οφείλεται στις υψηλότερες πιέσεις στις οποίες πραγματοποιείται συνήθως η επεξεργασία του φυσικού αερίου με συνέπεια τη μείωση του μεγέθους του απορροφητή και της απαιτούμενης ενέργειας στον αναγεννητή. Στην

περίπτωση της επεξεργασίας φυσικού αερίου η απορρόφηση μπορεί να πραγματοποιείται και υπό υψηλότερες πιέσεις έως και 70 bar. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας των Manning και Thompson [4.33], οι αμίνες, το ανθρακικό κάλιο και διάφορα φυσικά διαλύματα είναι πιο αποδοτικά για την δέσμευση ρύπων από φυσικό αέριο με συγκέντρωση όξινων αερίων κατά προσέγγιση έως και 8% (περίπου 2% CO<sub>2</sub> και 4ppm H<sub>2</sub>S) [4.34]. Η πιο διαδεδομένη αλκανολαμίνη για την επιλεκτική δέσμευση του H<sub>2</sub>S είναι η MDEA λόγω της αργής αντίδρασής της με το CO<sub>2</sub>, όπως έχει ήδη αναλυθεί.

#### 4.5.7.1 Περιγραφή μοντέλου δέσμευσης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S με χρήση αμινών από φυσικό αέριο

Το μοντέλο απορρόφησης όξινων αερίων από ρεύμα φυσικού αερίου σχεδιάστηκε στο λογισμικό Aspen Plus. Οι αντιδράσεις ισορροπίας που θεωρήθηκε ότι πραγματοποιούνται στην υγρή φάση εμπεριέχονται στον Πίνακα 4-32 [4.35]. Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων είναι ενσωματωμένες στο λογισμικό Aspen Plus και προέρχονται από εμπειρικές σχέσεις της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 4.32: Αντιδράσεις ισορροπίας στο διάλυμα MDEA-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S

I	$H_2S + MDEA \rightleftharpoons MDEAH^+ + HS^-$
II	$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CO_3^{2-}$
III	$MDEA + H_2O \rightleftharpoons OH^- + MDEAH^+$
IV	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
V	$MDEA^+ + H_2O \rightleftharpoons MDEA + H_3O^+$
VI	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$

Για τη μοντελοποίηση του φαινομένου χρησιμοποιήθηκε το ενσωματωμένο στο Aspen Plus μοντέλο ρυθμού (RadFrac model) και το μοντέλο ιδιοτήτων ElectrolyteNRTL (emea) το οποίο βασίζεται στους συντελεστές ενεργότητας και χρησιμοποιεί το μοντέλο e-NRTL για την υγρή φάση καθώς και την καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong για την αέρια φάση. Το μοντέλο χρησιμοποιεί την προσέγγιση των πραγματικών συστατικών (true components) δηλαδή λαμβάνει υπ' όψιν όλα τα μόρια και ιόντα που παρατηρούνται στις δύο φάσεις. Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας και η επιφάνεια συναλλαγής υπολογίστηκαν από τις σχέσεις του Onda [4.19] ενώ ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας υπολογίστηκε από την αναλογία των Chilton και Colburn. Το υγρό παρακράτημα (liquid hold-up) υπολογίστηκε με τη μέθοδο Stichlmair [4.20].

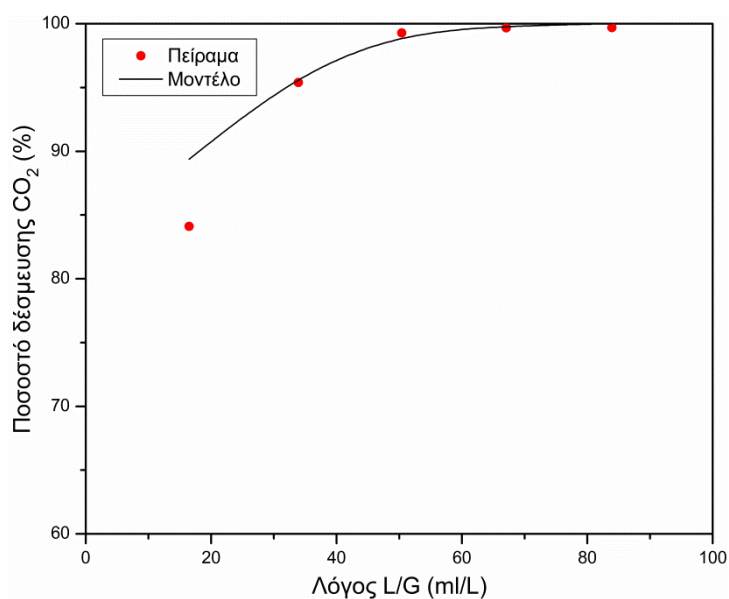
#### 4.5.7.2 Επαλήθευση μοντέλου με δεδομένα της βιβλιογραφίας

Η επαλήθευση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα από ερευνητική μονάδα μικρής κλίμακας που χρησιμοποιεί πραγματικό βιοαέριο που προέρχεται από κτηνοτροφική μονάδα [4.36]. Τα χαρακτηριστικά της πειραματικής διαδικασίας φαίνονται στον Πίνακα 4-33.

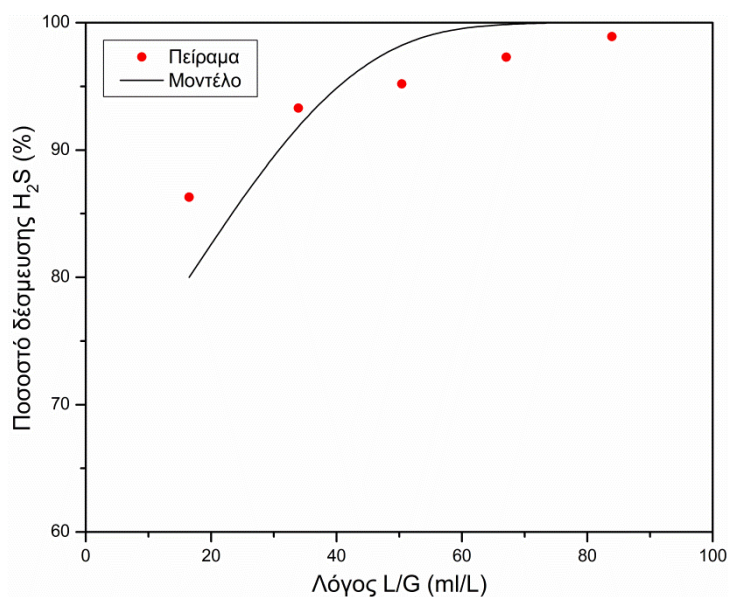
Πίνακας 4.33: Πειραματικές συνθήκες δέσμευσης H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub> από βιοαέριο [4.36].

Σύσταση Βιοαερίου	61.5% CH <sub>4</sub> , 38.4% CO <sub>2</sub> και 1,760 ppm H <sub>2</sub> S
Παροχή Βιοαερίου G (L/min)	3
Λόγος παροχών L/G	16.7-83.3
Συγκέντρωση MEA (mol/L)	3
Πίεση (kPa)	102.3
Θερμοκρασία Υγρού (K)	298

Για τις συνθήκες του παραπάνω Πίνακα και μεταβάλλοντας το λόγο παροχών L/G για ένα εύρος τιμών από 16.7-83.3, προέκυψαν τα Σχήματα 4-41 και 4-42 που παρουσιάζουν το ποσοστό απορρόφησης των δύο ρύπων. Προκύπτει πολύ ικανοποιητική σύγκλιση των πειραματικών δεδομένων με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με μέγιστη απόκλιση ίση με 5.9% για το CO<sub>2</sub> και 7.9% για το H<sub>2</sub>S.



Σχήμα 4-41: Επαλήθευση μοντέλου απορρόφησης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S – Δέσμευση CO<sub>2</sub> για διάφορους λόγους παροχών L/G



Σχήμα 4-42: Επαλήθευση μοντέλου απορρόφησης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S – Δέσμευση H<sub>2</sub>S για διάφορους λόγους παροχών L/G

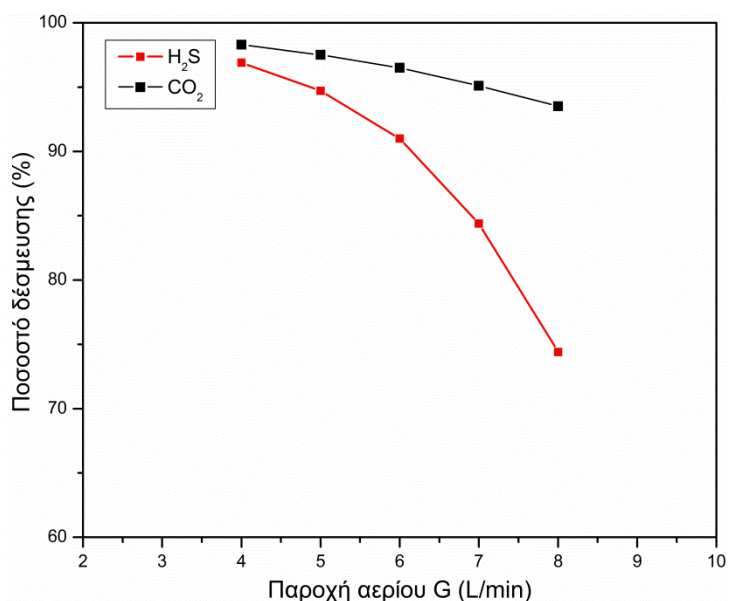
Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι τα ποσοστά απορρόφησης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S για τις συνθήκες της προσομοίωσης είναι περίπου ίσα. Ο Πίνακας 4-34 εμπεριέχει τον λόγο απορρόφησης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S για τους διάφορους λόγους παροχών που μελετήθηκαν. Συμπεραίνεται ότι για αυξημένους λόγους L/G η MEA αυξάνει ελαφρά την επιλεκτικότητά της ως προς το υδρόθειο.

Πίνακας 4.34: Επιλεκτικότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S για τους διάφορους λόγους L/G για το διάλυμα MEA

Λόγος L/G (mL/L)	Λόγος αποδόσεων απορρόφησης CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S
16.5	1.117
33.89	1.036
50.38	1.001
67.05	0.998
83.9	0.999

#### 4.5.7.3 Παραμετρική ανάλυση και μελέτη επιλεκτικότητας των αμινών MEA και MDEA για το CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S

Με σκοπό την περαιτέρω μελέτη της επιλεκτικότητας των αμινών ως προς την απορρόφηση των ρύπων CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S, μελετήθηκε η δέσμευσή τους από MEA υπό σταθερή παροχή διαλύματος με μεταβαλλόμενη παροχή καυσαερίου καθώς για διάφορες συγκεντρώσεις αμίνης υπό σταθερό λόγο παροχών L/G=50 ml/L (L=0.15L/min και G=3L/min).



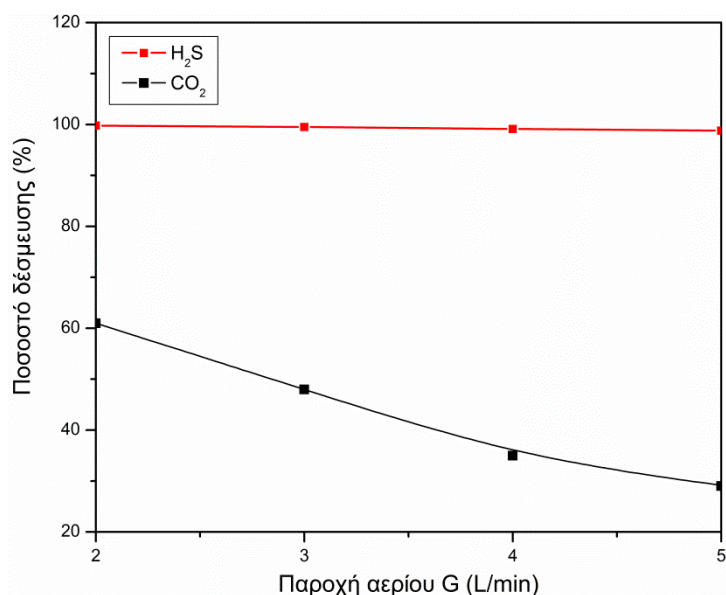
Σχήμα 4-42: Επιλεκτικότητα δέσμμευσης CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S για διάφορες παροχές καυσαερίου υπό σταθερή παροχή υγρού L=0.15 L/min, για το διάλυμα MEA

Πίνακας 4.36: Επιλεκτικότητα δέσμμευσης CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S για διάφορες συγκεντρώσεις MEA υπό σταθερό λόγο παροχών L/G=50 (ml/L), για το διάλυμα MEA

Συγκέντρωση MEA (mol/L) Υπό σταθερή λόγο παροχών L/G=50 (ml/L)	Ποσοστό απορρόφησης CO <sub>2</sub>	Ποσοστό απορρόφησης H <sub>2</sub> S
2	0.961	0.883
3	0.993	0.991
4	0.994	0.992

Για σταθερή παροχή υγρού η MEA φαίνεται να είναι λιγότερο αποδοτική ως προς τη δέσμμευση του H<sub>2</sub>S για αυξημένη παροχή καυσαερίου. Το ποσοστό δέσμμευσης του H<sub>2</sub>S για παροχή G=8 L/min μειώνεται σημαντικά στο 74.4%. Επιπρόσθετα η μειωμένη συγκέντρωση MEA φαίνεται να έχει επίσης σημαντική επίδραση στην απορρόφηση του H<sub>2</sub>S καθώς μείωση της συγκέντρωσης από τα 3 mol/L στα 2 mol/L μειώνει στο ποσοστό δέσμμευσης από το 99% στο 88.3% ενώ δεν συνοδεύεται από σημαντική μείωση της δέσμμευσης του CO<sub>2</sub>.

Αντίστοιχη παραμετρική μελέτη πραγματοποιήθηκε και για υδατικό διάλυμα MDEA το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί αντιδρά με πιο αργούς ρυθμούς με το CO<sub>2</sub> με αποτέλεσμα την επιλεκτική δέσμμευση του H<sub>2</sub>S.



Σχήμα 4-42: Επιλεκτικότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S για διάφορες παροχές καυσαερίου υπό σταθερή παροχή υγρού L=0.15 L/min, για το διάλυμα MDEA

Πίνακας 4.38: Επιλεκτικότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S για διάφορες παροχές καυσαερίου υπό σταθερή παροχή υγρού L=0.15 L/min, για το διάλυμα MDEA

Παροχή υγρού (L/min) Υπό σταθερή παροχή	Ποσοστό απορρόφησης CO <sub>2</sub>	Ποσοστό απορρόφησης H <sub>2</sub> S
G=3 L/min		
0.05	0.23	0.84
0.1	0.36	0.97
0.15	0.48	0.99
0.2	0.49	0.99

Από την παραμετρική μελέτη για το διάλυμα MDEA προέκυψε ότι η αύξηση της παροχής καυσαερίου για σταθερή παροχή διαλύματος επιδρά αρνητικά στην απορρόφηση του CO<sub>2</sub> ενώ έχει μικρότερη επίδραση στην δέσμευση του H<sub>2</sub>S.

#### 4.6 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 4

Στο Κεφάλαιο 4 συμπεριλήφθηκε το σύνολο της έρευνας που σχετίζεται με την στατική λειτουργία του συστήματος χημικής απορρόφησης. Αρχικά, αναπτύχθηκαν οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της χημικής απορρόφησης σε στατικό επίπεδο. Από τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, προέκυψε σύστημα διαφορικών εξισώσεων και εξετάστηκαν σχέσεις που περιγράφουν το θερμοδυναμικό μοντέλο καθώς και το μοντέλο χημικής ισορροπίας για τις δύο κύριες στήλες της διάταξης, τον απορροφητή και τον αναγεννητή. Η επικύρωση του αναπτυχθέντος μαθηματικού μοντέλου πραγματοποιήθηκε

προσομοιώνοντας πραγματικές μονάδες χημικής απορρόφησης από τη βιβλιογραφία τόσο για τον απορροφητή όσο και για τον αναγεννητή της διάταξης.

Συγκεκριμένα, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Η επικύρωση πραγματοποιήθηκε για δύο διαφορετικά διαλύματα αμινών, την MEA και την AMP για την περίπτωση του απορροφητή και για διάλυμα MEA για τον αναγεννητή. Το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων επιλύθηκε στο λογισμικό Matlab μέσω της μεθόδου των πεπερασμένων διαφορών. Από τη σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις αντίστοιχες τιμές προσομοίωσης προέκυψε πολύ ικανοποιητική πρόβλεψη της πραγματικότητας.

- Πιο συγκεκριμένα, για το διάλυμα MEA οι αποκλίσεις για την πρόβλεψη της θερμοκρασίας του υγρού κατά μήκος του απορροφητή είναι πολύ ικανοποιητικές ενώ μεγαλύτερες αποκλίσεις έως 9% προέκυψαν κατά την πρόβλεψη της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub>. Για το υδατικό διάλυμα AMP η πρόβλεψη της θερμοκρασίας του υγρού κατά μήκος του απορροφητή είναι επίσης πολύ ικανοποιητική ενώ για την συγκέντρωση CO<sub>2</sub> η απόκλιση είναι κατά μέσο όρο 11%.
- Από την προσομοίωση του αναγεννητή για διάλυμα MEA και τη σύγκριση με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα προέκυψαν αποκλίσεις περίπου 3% για τη θερμοκρασία κατά μήκος του αναγεννητή και περίπου μέγιστη απόκλιση 13% για το μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην υγρή φάση.
- Μετά την επικύρωση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση του απορροφητή για την περίπτωση της AMP με σκοπό να διαπιστωθεί η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση και στην λειτουργία της διάταξης. Με βάση τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη ευαισθησίας που ποσοτικοποιεί την επίδραση των παραμέτρων που μελετήθηκαν σε δύο εξαρτημένες μεταβλητές, το τελικό ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> και τη θερμοκρασία εξόδου του υγρού από τον απορροφητή. Από τη μελέτη ευαισθησίας προέκυψε ότι η παροχή καυσαερίου και η αρχική θερμοκρασία του υγρού είναι παράμετροι που επιδρούν σημαντικά στο ποσοστό απορρόφησης. Αντίθετα, η θερμοκρασία του αερίου και ο αρχικός λόγος απορρόφησης έχουν αμελητέα επίδραση στις εξαρτημένες μεταβλητές για τη συγκεκριμένη περίπτωση. Η θερμοκρασία εξόδου του υγρού από τον απορροφητή φαίνεται να επηρεάζεται περισσότερο από τη θερμοκρασία εισόδου.

Στη συνέχεια, προσομοιώθηκε η διάταξη με όλα τα επιμέρους στοιχεία της (στήλες, αντλία, εναλλάκτη, συμπυκνωτή) στο λογισμικό Aspen Plus. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε στο εμπορικό λογισμικό επικυρώθηκε με χρήση πειραματικών δεδομένων από τη βιβλιογραφία που αφορούν διάταξη μεγάλης κλίμακας. Από την προσομοίωση της ολοκληρωμένης διάταξης προέκυψε ότι το ενεργειακό κόστος του συστήματος είναι 7.6 MJ/kg δεσμευόμενου CO<sub>2</sub>. Στα πλαίσια της προσομοίωσης πραγματοποιήθηκε και παραμετρική μελέτη στον αναγεννητή και διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία κατά μήκος του αναγεννητή είναι σχετικά ανεπηρέαστη από μεταβολές στην παροχή του αερίου ενώ η απαιτούμενη ενέργεια αναγέννησης στον αναβραστήρα παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές όταν πραγματοποιείται μείωση της παροχής αερίου. Στην περίπτωση της αύξησης της παροχής αερίου η διαφορά στην ενέργεια αναγέννησης δεν είναι τόσο σημαντική. Συγκεκριμένα,

μείωση της παροχής κατά 10% οδηγεί σε μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης στον αναβραστήρα κατά 4%. Αντίστοιχα, παρατηρείται ότι η απαιτούμενη ενέργεια αναγέννησης μειώνεται για μειωμένες παροχές υγρού αφού μειώνεται το ποσοστό δέσμευσης. Με βάση τα αποτελέσματα από την προσομοίωση της διάταξης, πραγματοποιήθηκε και μελέτη αποθήκευσης του δεσμευμένου CO<sub>2</sub> σε υγρή μορφή με σκοπό τον προσδιορισμό του ενεργειακού κόστους της διεργασίας. Προέκυψε ότι για την υγροποίηση του ρεύματος CO<sub>2</sub> με τη μέθοδο Joule-Thomson απαιτούνται συνολικά 20.4 kW για την λειτουργία των επιμέρους τμημάτων της διάταξης.

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε στο λογισμικό Aspen Plus τροποποιήθηκε κατάλληλα με σκοπό την προσομοίωση λειτουργίας του απορροφητή για επτά υδατικά χημικά διαλύματα. Από την ανάλυση αυτή προέκυψαν η MEA και το μείγμα MDEA/PZ ως τα πιο αποδοτικά διαλύματα ως προς την απορροφητικότητα τους. Έτσι, για το ολοκληρωμένο σύστημα και για τους δύο τύπους διαλυμάτων υπολογίστηκαν συνολικοί και επιμέρους εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης ως εξής:

- Το σύστημα που λειτουργεί με το μείγμα MDEA/PZ, ή αλλιώς α-MDEA, παρουσιάζει καλύτερους εξεργειακούς βαθμούς απόδοσης τόσο μακροσκοπικά για όλο το σύστημα αλλά και για τις δύο επιμέρους στήλες. Συγκεκριμένα, ο ολικός εξεργειακός βαθμός απόδοσης του συστήματος MEA είναι ίσος με 22.2 % ενώ για το σύστημα α-MDEA φθάνει το 25.4%.
- Οι εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης για τις στήλες είναι για τον απορροφητή 16.3% και 22.6% για την MEA και α-MDEA αντίστοιχα ενώ για τον αναγεννητή 27.8% και 34.3%.

Τέλος, διερευνήθηκε η ταυτόχρονη απορρόφηση CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S από ρεύματα φυσικού αερίου με σκοπό την μελέτη της επιλεκτικότητας δύο αμινών ως προς τους δύο ρύπους. Οι αμίνες που μελετήθηκαν είναι η MEA και η MDEA και παρατηρήθηκε ότι η MDEA είναι εμφανώς πιο επιλεκτική ως προς το H<sub>2</sub>S σε σχέση με το CO<sub>2</sub>. Παρατηρήθηκε ότι για αυξημένους λόγους παροχών L/G η MEA αυξάνει ελαφρά την επιλεκτικότητά της ως προς το υδρόθειο. Από την παραμετρική μελέτη για το διάλυμα MDEA προέκυψε ότι η αύξηση της παροχής καυσαερίου για σταθερή παροχή διαλύματος επιδρά αρνητικά στην απορρόφηση του CO<sub>2</sub> ενώ έχει αμελητέα επίδραση στην δέσμευση του H<sub>2</sub>S.



#### 4.7 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4

- [4.1] Aboudheir A., deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Important Factors Affecting Carbon Dioxide Removal Efficiency By Using Extra-high Concentrated Monoethanolamine Solutions and High-Capacity Packings. Society of Petroleum Engineers. SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canada; 1998
- [4.2] Posey M L., Tapperson K G., Rochelle G T. A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines. 1996;10(3):181-186
- [4.3] Gabrielsen J. CO<sub>2</sub> Capture from Coal Fired Power Plants. PhD Thesis. 2007; Technical University of Denmark.
- [4.4] Danckwerts P V. The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines. Chemical Engineering Science. 1979;34(4):443-446
- [4.5] DeCoursey W J. Enhancement factors for gas absorption with reversible reaction. Chemical Engineering Science. 1982;37(10):1483-1489
- [4.6] Hikita H., Asai S., Ishikawa H., Honda M. Kinetics of reactions of carbon-dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal. 1977;13(1):7-12
- [4.7] Saha A K, Bandyopadhyay S S, Biswas A K. Solubility and diffusivity of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. J Chem Eng Data. 1993;38:78-82.
- [4.8] Billet R., Schultes M. Predicting mass transfer in packed columns. Chem. Eng. Technol. 1993;16:1-9
- [4.9] Tobiesen F A., Juliussen O., Svendsen H F. Experimental validation of a rigorous desorber model for CO<sub>2</sub>. Chemical Engineering Science. 2008;63:2641-2656
- [4.10] Rachford H H., Rice J D. Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. Journal of Petroleum Technology. 1952;1:19
- [4.11] Tontiwachwuthikul P., Meisen A., Lim J. CO<sub>2</sub> absorption by NaOH, monoethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions in a packed column. Chemical Engineering Science. 1992;47(2):381-390.
- [4.12] Kvamsdal H M., Rochelle G T. Effects of the Temperature Bulge in CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gas by Aqueous Monoethanolamine. Ind. Eng. Chem. Res. 2008;47(3):867-875
- [4.13] Mangalapally H P, Hasse H. Pilot plant study of post-combustion carbon dioxide capture by reactive absorption: methodology, comparison of different structured packings, and comprehensive results for monoethanolamine. Chemical Engineering Research and Design. 2011;89:1216-1228
- [4.14] Kvamsdal H M., Jakobsen J P., Hoff K A. Dynamic modeling and simulation of a CO<sub>2</sub> absorber column for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. 2009;48(1):135-144
- [4.15] Kohl L., Nielsen R B. Gas Purification 5th ed. 1997; Gulf. Huston. USA
- [4.16] Zeng Q., Gi Y., Niu Z., Lin W. The absorption rate of CO<sub>2</sub> by aqueous ammonia in a packed column. Fuel Processing Technology. 2013;108:76-81
- [4.17] Koronaki I P. The impact of configuration and orientation of solar thermosyphonic systems on night ventilation and fan energy savings. Energy and Buildings. 2013;57:119-131
- [4.18] Kale C., Górak A., Schoenmakers H. Modelling of the reactive absorption of CO<sub>2</sub> using mono-ethanolamine. International Journal of Greenhouse Gas Control. 2013;17:294-308
- [4.19] Onda K., Takeuchi H., Okumoto Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed column. Journal of Chemical Engineering of Japan. 1968;1(1):56-61

- [4.20] Stichlmair J J., Bravo J L., Fair J R., General model for prediction of pressure drop and capacity of counter current gas liquid packed columns. *Gas Separation & Purification*. 1989;3:19-28
- [4.21] Dugas E R. Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous monoethanolamine. M.S.E. Thesis, University of Texas at Austin; 2006
- [4.22] Tsatsaronis G. Strengths and Limitations of Exergy Analysis. *Thermodynamic Optimization of Complex Energy Systems*. NATO Science Series ASHT. 1999;69:93-100
- [4.23] Szargut J., Morris D R., Steward F R. Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes. UNESCO-EOLSS (ENCYCLOPEDIA OF LIFE SUPPORT SYSTEMS); 1987
- [4.24] Tsatsaronis G., Czesla F. Basic Exergy Concepts. *Exergy, Energy system analysis and optimization*. UNESCO-EOLSS (ENCYCLOPEDIA OF LIFE SUPPORT SYSTEMS).
- [4.25] Feyzi V., Beheshti M., Kharaji A G. Exergy analysis: A CO<sub>2</sub> removal plant using a-MDEA as the solvent. *Energy*. 2017;118:77-84
- [4.26] Moran M.J., Shapiro H.N., Boettner D.D., Bailey M.B.. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics 8th Edition*. Wiley
- [4.27] Atsonios K. Process integration of advanced technologies for carbon capture and the production of alternative fuels from CO<sub>2</sub> and biomass. PhD Thesis. National Technical University of Athens, 2015; Athens
- [4.28] Demirel Y. *Thermodynamic Analysis of Separation Systems*. *Separation science and technology*. 2004;39(16):3897-3942
- [4.29] Svensson H., Hulteberg C., Karlsson H. Heat of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2013;17:89-98
- [4.30] Kvamsdal H M., Jakobsen J P., Hoff K A. Dynamic modeling and simulation of a CO<sub>2</sub> absorber column for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering and Processing*. 2009;48:135-144
- [4.31] Zhang Y., Chen C C. Modeling CO<sub>2</sub> absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen Rate-based Model. *Energy Procedia*. 2013;37: 1584-1596
- [4.32] Norwegian Directorate of Oil and Energy, Facts 2013; p.53
- [4.33] Manning F., Thomson R E. *Oilfield Processing of Petroleum: Crude oil*. PennWell Books; 1995
- [4.34] Muhamma A., Gadelhak Y. Correlating the additional amine sweetening cost to acid gases load in natural gas using Aspen Hysys. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2014;17:119-130
- [4.35] Bolhar-Nordenkamp M., Friedl A., Koss U., Tork T. Modelling selective H<sub>2</sub>S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach. *Chemical Engineering and Processing*. 2004;43:701-715
- [4.36] Kasikamphaiboon P., Chungsiriporn J., Bunyakan C., Wiyaratn W., Simultaneous Removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using MEA Solution in a Packed Column Absorber for Biogas Upgrading. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 2013;35(6):683-691

## **5 ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub>**

### 5.1 Εισαγωγή

Παρά τις εκτεταμένες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε στατικό επίπεδο για τα συστήματα χημικής απορρόφησης, η δυναμική συμπεριφορά των διατάξεων παραμένει ένα πεδίο που δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Από την άλλη πλευρά, η δυναμική προσομοίωση της διαδικασίας κρίνεται απαραίτητη καθώς το καυσαέριο που οδηγείται στις διατάξεις καθαρισμού συχνά χαρακτηρίζεται από διακυμάνσεις που οφείλονται σε λειτουργικές ανωμαλίες κατά την καύση ή αλλαγές στην ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας. Για παράδειγμα, σε μονάδες παραγωγής ενέργειας στο Ηνωμένο Βασίλειο μπορεί μέσα σε χρόνο 10 sec να απαιτηθεί αύξηση της παραγωγής ενέργειας κατά 10% λόγω αλλαγών στην ζήτηση σε πραγματικό χρόνο (real-time demand) [5.1]. Στην περίπτωση των βιοκαυσίμων ή σε μονάδες που χρησιμοποιούν λιγνίτη, οι συνθήκες του αρχικού καυσίμου κυμαίνονται σημαντικά προκαλώντας αντίστοιχες μεταβολές στα χαρακτηριστικά του καυσαερίου [5.2]. Οι αλλαγές αυτές επιδρούν σημαντικά στην απόδοση των μονάδων δέσμευσης CO<sub>2</sub> και η δυναμική προσομοίωσή τους είναι μία πρόκληση που περιλαμβάνει πολυάριθμους παράγοντες δυσκολεύοντας την μαθηματική επίλυση. Στα πλαίσια της έρευνας αναπτύχθηκαν μαθηματικές εξισώσεις για την προσομοίωση της δυναμικής λειτουργίας του απορροφητή και πραγματοποιήθηκαν παραμετρικές δοκιμές με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση.

### 5.2 Περιγραφή δυναμικού μοντέλου και επικύρωση

Οι μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν τη δυναμική διαδικασία δέσμευσης στον απορροφητή είναι οι Εξισώσεις (5.1)-(5.6). Οι φυσικές ιδιότητες και οι μεταβλητές που περιλαμβάνουν οι εξισώσεις υπολογίστηκαν από τις ίδιες σχέσεις όπως και στην περίπτωση του στατικού μοντέλου.

$$h_L \frac{\partial L}{\partial t} = -\frac{\partial(u_L L)}{\partial z} + \frac{u_L A a_w}{\rho_L} \sum (M_i N_i) \quad (5.1)$$

$$(1 - h_L) \frac{\partial G}{\partial t} = -\frac{\partial(u_G G)}{\partial z} - \frac{u_G A a_w}{\rho_G} \sum (M_i N_i) \quad (5.2)$$

$$h_L \frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -\frac{\partial(u_L C_i^L)}{\partial z} - a_w N_i \quad (5.3)$$

$$(1 - h_L) \frac{\partial C_i^G}{\partial t} = -\frac{\partial(u_G C_i^G)}{\partial z} + a_w N_i \quad (5.4)$$

$$h_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = -\frac{\partial(u_L T_L)}{\partial z} + \frac{a_w}{\sum C_i^L C_{p,i}} (q_h + \Delta H_{CO_2} N_{CO_2} + \Delta H_{H_2O} N_{H_2O}) \quad (5.5)$$

$$(1 - h_L) \frac{\partial T_G}{\partial t} = -\frac{\partial(u_G T_G)}{\partial z} - \frac{a_w q_h}{\sum C_i^G C_{p,i}} \quad (5.6)$$

Η μαθηματική επίλυση του μοντέλου έγινε με χρήση του προγράμματος Matlab εφαρμόζοντας τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών. Επειδή πρόκειται για αντιρροή ρευστών, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι των προς τα εμπρός διαφορών και των προς τα πίσω διαφορών για το αέριο και το υγρό αντίστοιχα. Η διαδικασία διακριτοποίησης των εξισώσεων ως προς το ύψος της στήλης και ως προς το χρόνο μετατρέπει το αρχικό σύστημα διαφορικών εξισώσεων σε ένα σετ αλγεβρικών σχέσεων με εύκολη μαθηματική επίλυση. Για την επίλυση των αλγεβρικών εξισώσεων είναι απαραίτητες οι αρχικές και οριακές συνθήκες του συστήματος οι οποίες δίνονται στον Πίνακα 5-1.

Πίνακας 5.1: Αρχικές και οριακές συνθήκες για την επίλυση των μερικών διαφορικών εξισώσεων

Αρχικές συνθήκες	Οριακές συνθήκες
<b>Για <math>0 \leq z \leq L</math>, <math>t=0</math></b>	<b>Για <math>t \geq 0</math></b>
$C_g(z,0) = C_{g,o}(z)$	$C_g(0,t) = C_{g,αρχική}(t), z=0$
$T_g(z,0) = T_{g,o}(z)$	$T_g(0,t) = T_{g,αρχική}(t), z=0$
$u_g(z,0) = u_{g,o}(z)$	$u_g(0,t) = u_{g,αρχική}(t), z=0$
$C_l(z,0) = C_{l,o}(z)$	$C_l(0,t) = C_{l,αρχική}(t), z=L$
$T_l(z,0) = T_{l,o}(z)$	$T_l(0,t) = T_{l,αρχική}(t), z=L$

Η εύρεση πειραματικών δεδομένων για δυναμική λειτουργία της διάταξης είναι εξαιρετικά δύσκολη καθώς είναι ελάχιστες οι μονάδες που έχουν μελετηθεί πειραματικά σε δυναμικό επίπεδο. Η επαλήθευση του δυναμικού μοντέλου που αναπτύχθηκε πραγματοποιήθηκε με σύγκριση με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία [5.3]. Οι πειραματικές συνθήκες οι οποίες αναπαράχθηκαν με εφαρμογή του μοντέλου περιγράφονται στον Πίνακα 5-2. Η δυναμική λειτουργία περιλαμβάνει μείωση της παροχής του αερίου μετά από χρονικό διάστημα 30 λεπτών από την έναρξη της διεργασίας.

Πίνακας 5.2: Πειραματικές συνθήκες για την επαλήθευση του δυναμικού μοντέλου

#### Πειραματικά δεδομένα

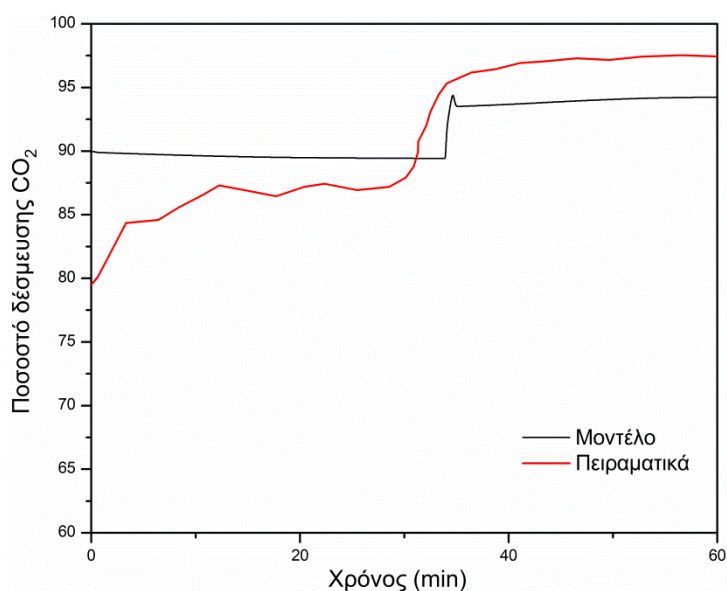
Παροχή υγρού	18 m <sup>3</sup> /h
Αρχική συγκέντρωση διαλύματος	30 wt% MEA
Θερμοκρασία εισόδου υγρού	327 K
Αρχικός λόγος απορρόφησης	0.21 mol CO <sub>2</sub> /mol MEA
Παροχή αερίου	5000 Nm <sup>3</sup> /h και μείωση στα 3500 Nm <sup>3</sup> /h μετά από χρονικό διάστημα 30 min
Σύσταση καυσαερίου	13.7 mol% CO <sub>2</sub>

### Χαρακτηριστικά Απορροφητή

Ύψος 17 m

Διάμετρος 1.1 m

Το αποτέλεσμα της προσομοίωσης αντιπαραβάλλεται με τα πειραματικά δεδομένα στο Σχήμα 5-1. Παρατηρούμε ότι στην αρχή, μέχρι τη σταθεροποίηση της πρώτης φάσης λειτουργίας της διάταξης υπάρχουν μεγαλύτερες αποκλίσεις του πειραματικού προφίλ σε σχέση με τις προβλέψεις του μοντέλου. Στη συνέχεια οι αποκλίσεις είναι πολύ ικανοποιητικές της τάξης του 2-3%. Η μείωση της παροχής αερίου στη χρονική στιγμή των 30 λεπτών αντανακλάται και στα αποτελέσματα του μοντέλου ακολουθώντας το νέο ποσοστό δέσμευσης με ελαφρώς μεγαλύτερες αποκλίσεις.



Σχήμα 5-1: Επαλήθευση δυναμικού μοντέλου απορρόφησης CO<sub>2</sub> από MEA

### 5.3 Παραμετρική δυναμική ανάλυση για διάταξη που χρησιμοποιεί MEA

Η παραμετρική ανάλυση του δυναμικού μοντέλου επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί για συνθήκες παρόμοιες με αυτές που μελετήθηκαν για το στατικό μοντέλο ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα καθώς οι συνθήκες με τις οποίες πραγματοποιήθηκε επαλήθευση είναι αρκετά διαφορετικές. Συγκεκριμένα, οι συνθήκες λειτουργίας που θεωρήθηκαν εμπεριέχονται στον Πίνακα 5-3.

Πίνακας 5.3: Συνθήκες λειτουργίας διάταξης ΜΕΑ για την παραμετρική μελέτη σε δυναμική συμπεριφορά.

Παροχή υγρού	13.5 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Αρχική συγκέντρωση διαλύματος	2.03 kmol/m <sup>3</sup>
Θερμοκρασία εισόδου υγρού	292 K
Αρχικός λόγος απορρόφησης	0.0
Παροχή αερίου	14.8 mol/m <sup>2</sup> s
Σύσταση καυσαερίου	CO <sub>2</sub> : 19.5 %

Η μελέτη περιλαμβάνει δύο στάδια: ένα αρχικό στάδιο εκκίνησης της διαδικασίας κατά το οποίο η στήλη ήδη διαρρέεται από το υγρό και σταδιακά εισέρχεται το αέριο με αυξανόμενη παροχή έως ότου φτάσει στην επιθυμητή μέγιστη παροχή και ένα δεύτερο στάδιο όπου μελετώνται διάφορα σενάρια διακυμάνσεων της σταθερής λειτουργίας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση σε βάθος χρόνου της μεταβολής των αρχικών παροχών, του λόγου παροχών L/G, των θερμοκρασιών εισόδου στον απορροφητή και της αρχικής συγκέντρωσης της αμίνης. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η απορροφητική στήλη θεωρήθηκε ότι διαρρέεται από το υγρό διάλυμα ενώ η παροχή του αερίου εισέρχεται σταδιακά και αυξανόμενα από το κάτω μέρος της στήλης έως ότου φτάσει στην τελική επιθυμητή τιμή του Πίνακα 5-4. Μετά από μία χρονική περίοδο στατικής λειτουργίας εξετάστηκαν τα σενάρια του Πίνακα 5-5 τα οποία επιδρούν στην απόδοση της απορρόφησης. Πιο συγκεκριμένα:

1. Η παροχή αερίου αυξάνεται/μειώνεται γραμμικά κατά 10 και 20% με την παροχή του υγρού να παραμένει σταθερή.
2. Η παροχή του υγρού αυξάνεται/μειώνεται γραμμικά κατά 10 και 20% με την παροχή του αερίου να παραμένει σταθερή.
3. Οι παροχές των ρευστών μεταβάλλονται, δοκιμάζοντας διαφορετικούς λόγους παροχών L/G με τα εξής υποσενάρια:
  - α. Και οι δύο παροχές αυξάνονται γραμμικά διατηρώντας σταθερό το λόγο L/G (ίσο με την περίπτωση της στατικής λειτουργίας). Οι παροχές αυξάνονται έως 10% από την αρχική τιμές τους.
  - β. Και οι δύο παροχές αυξάνονται γραμμικά καταλήγοντας σε ένα νέο λόγο παροχών L/G (100% αυξημένο σε σχέση με την στατική λειτουργία).
  - γ. Και οι δύο παροχές μεταβάλλονται γραμμικά καταλήγοντας σε ένα νέο λόγο παροχών L/G (50% αυξημένο σε σχέση με την στατική λειτουργία). Το G αυξάνεται γραμμικά ενώ το L μειώνεται γραμμικά.
  - δ. Η παροχή G διατηρείται σταθερή ενώ η παροχή L αυξάνεται ακαριαία (και όχι σταδιακά) έτσι ώστε ο λόγος παροχών να διπλασιαστεί.
  - ε. Η παροχή G διατηρείται σταθερή ενώ η παροχή L αυξάνεται ακαριαία (και όχι σταδιακά) έτσι ώστε ο λόγος παροχών να μειωθεί στο μισό.

4. Η θερμοκρασία εισόδου του υγρού αυξάνεται/μειώνεται γραμμικά λαμβάνοντας διάφορες τιμές.
5. Η θερμοκρασία εισόδου του αερίου αυξάνεται/μειώνεται γραμμικά λαμβάνοντας διάφορες τιμές.
6. Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος μεταβάλλεται σε ένα χρονικό βήμα (όχι γραμμικά) σαν μία νέα οριακή συνθήκη του συστήματος.

*Η διάρκεια των γραμμικών μεταβολών θεωρήθηκε ίση με 6 λεπτά και ακολουθείται από μία καινούργια φάση σταθερής λειτουργίας διάρκειας επίσης 6 λεπτών. Κατά τα σενάρια 3δ, 3ε και 6 θεωρήθηκε ότι πραγματοποιείται στιγμιαία μεταβολή και όχι σταδιακά γραμμική και η εξέλιξη του φαινομένου παρακολουθείται για διάρκεια 6 λεπτών.*

Πίνακας 5.4: Παραμετρική μελέτη δυναμικής συμπεριφοράς ΜΕΑ-Σενάριο εκκίνησης

<b>Εκκίνηση</b>	<b>Διάρκεια (min)</b>	<b>Παροχή εισόδου αερίου (m<sup>3</sup>/sec)</b>	<b>Παροχή εισόδου υγρού (m<sup>3</sup>/sec)</b>
	6	0-0.0028 (γραμμική αύξηση)	0.000029 (σταθερή)



Πίνακας 5-5: Παραμετρική μελέτη δυναμικής συμπεριφοράς ΜΕΑ-Σενάρια διακύμανσης λειτουργίας

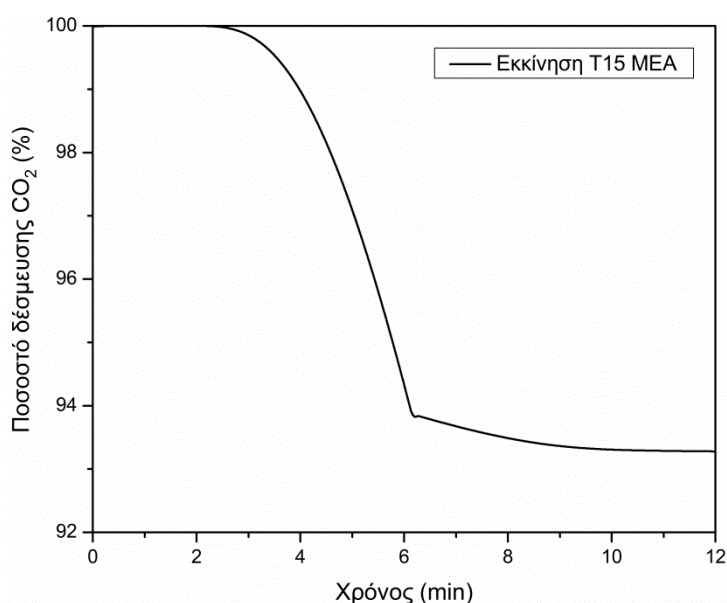
Φάση I: Σενάρια μεταβολής λειτουργίας								
1	2		3		4	5	6	
Μεταβολή παροχής αερίου (m <sup>3</sup> /sec)	Μεταβολή παροχής υγρού (m <sup>3</sup> /sec)		Μεταβολή λόγου L/G		Μεταβολή θερμοκρασίας υγρού (K)	Μεταβολή θερμοκρασίας αερίου (K)	Μεταβολή αρχικής συγκέντρωσης αμίνης (mol/m <sup>3</sup> )	
G	L	G	L	L/G	TL (γραμμικά έως)	TG (γραμμικά έως)	C <sub>αμίνης</sub>	
Από 0.0028 έως ±10,20% (γραμμικά)	0.000029 (σταθερή)		0.0028 (σταθερή)	Από 0.000029 έως ±10,20% (γραμμικά)	α 0.0105 (ίση με την στατική κατάσταση)	282	282	3000
				β 0.0210		286	286	4000
				γ 0.0053		294	294	5000
				δ 0.0210 (G σταθερό)		298	298	
				ε 0.0053 (G σταθερό)		302	302	

Φάση II: Νέα σταθερή λειτουργία (Διάρκεια: 6 min)

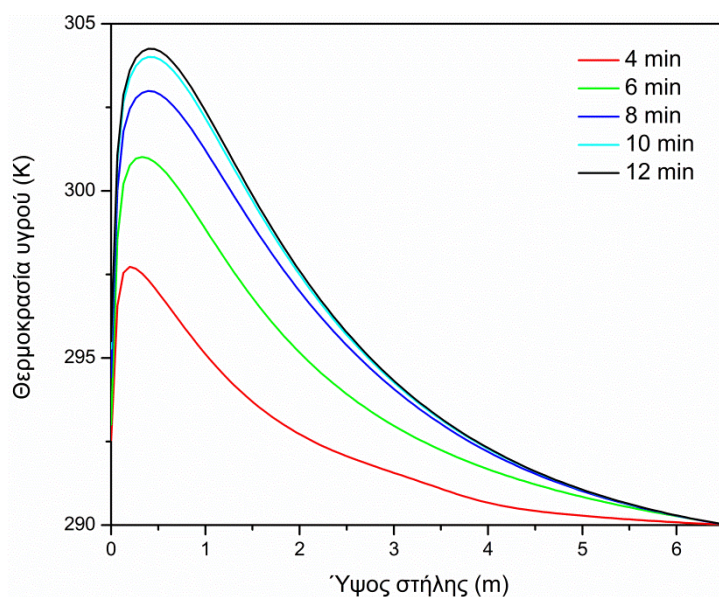
### 5.3.1 Εκκίνηση δυναμικής λειτουργίας – Διάταξη ΜΕΑ

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-2, κατά τα πρώτα λεπτά της διαδικασίας η απορροφητική ικανότητα του CO<sub>2</sub> από το διάλυμα ΜΕΑ φθάνει το 100%. Το ποσοστό δέσμευσης αυτό προκύπτει από καθαρά υπολογιστικούς λόγους αφού κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα της προσομοίωσης το αέριο δεν έχει πληρώσει την στήλη. Έτσι, στο άνω μέρος της στήλης δεν υπάρχει συγκέντρωση CO<sub>2</sub> οδηγώντας σε φαινομενική απορρόφηση του συνόλου της ποσότητας CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, το ποσοστό δέσμευσης παραμένει το ίδιο καθώς η ποσότητα αερίου στη στήλη είναι ακόμα χαμηλή και μπορεί να απορροφηθεί πλήρως από το διάλυμα. Μετά από 3 λεπτά λειτουργίας το επίπεδο απορρόφησης μειώνεται, καθώς η παροχή εισόδου του αερίου στη στήλη αυξάνεται γραμμικά από 0 m<sup>3</sup>/sec σε 0.0028 m<sup>3</sup>/sec κατά τη διάρκεια ενός χρονικού διαστήματος 6 λεπτών από την έναρξη της διαδικασίας. Το ποσοστό απορρόφησης φθάνει έως 94%. Στο Σχήμα 5-3 παρουσιάζονται τα προφίλ θερμοκρασίας του υγρού κατά μήκος του απορροφητή για διάφορες χρονικές στιγμές στο συνολικό διάστημα των 12 λεπτών. Όπως έχει ήδη μελετηθεί στα πλαίσια του στατικού μοντέλου, η θερμοκρασία του υγρού αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της παροχής αερίου καθώς εντείνεται το εξώθερμο φαινόμενο και η θέση του μεγίστου της θερμοκρασίας μετακινείται προς τα πάνω κατά μήκος της στήλης.

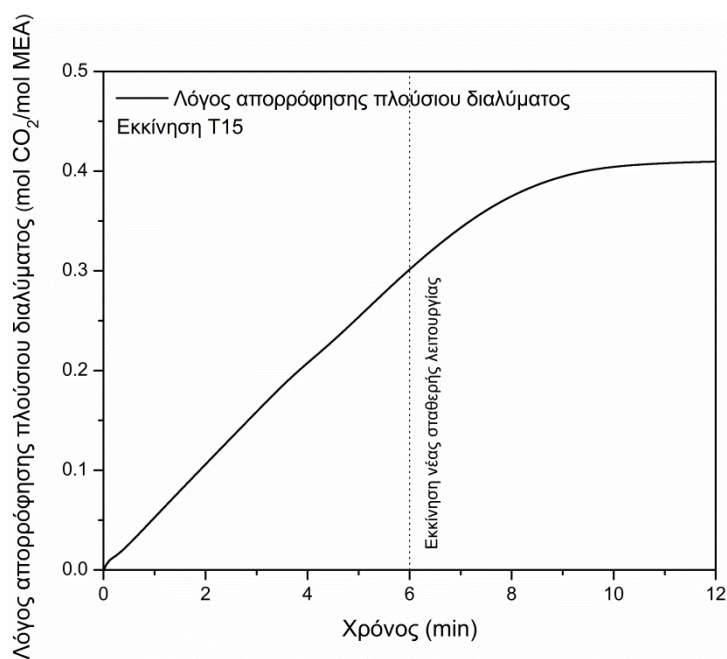
Το Σχήμα 5-4 δείχνει την εξέλιξη του λόγου απορρόφησης στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της εκκίνησης. Παρατηρείται ότι υπάρχει ένας χρόνος απόκρισης 3 λεπτών μέχρι το πλούσιο διάλυμα να σταθεροποιηθεί. Η καθυστέρηση αυτή μπορεί να διακριθεί και στο Σχήμα 5-2 όπου η απόδοση της δέσμευσης συνεχίζει να μειώνεται ελαφρά για 3 λεπτά μετά την σταθεροποίηση της παροχής αερίου στη μέγιστή της τιμή.



Σχήμα 5-2: Ποσοστό απορρόφησης CO<sub>2</sub> κατά την εκκίνηση της δυναμικής λειτουργίας – ΜΕΑ



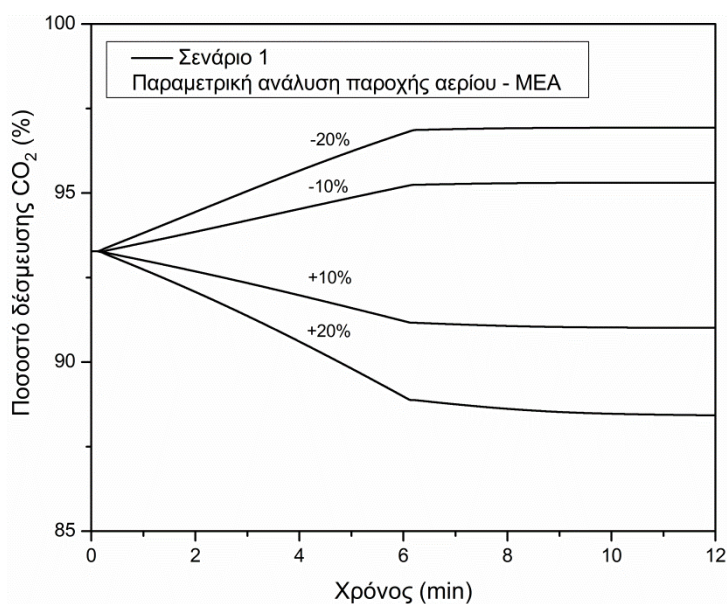
Σχήμα 5-3: Προφίλ θερμοκρασιών υγρού κατά μήκος της στήλης κατά τη διάρκεια της εκκίνησης – MEA



Σχήμα 5-4: Λόγος απορρόφησης στην έξοδο του απορροφητή κατά τη διάρκεια της εκκίνησης - MEA

### 5.3.2 Επίδραση παροχής εισόδου αερίου – Διάταξη MEA

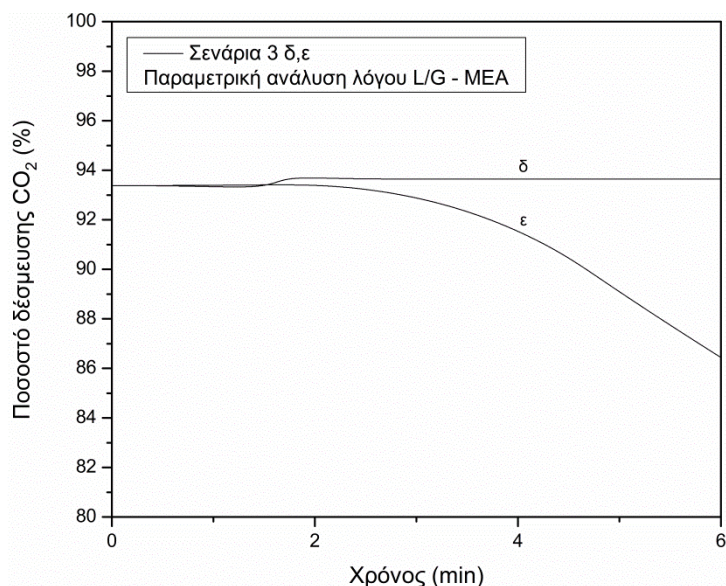
Η επίδραση της παροχής εισόδου του αερίου μελετήθηκε δυναμικά με γραμμική μεταβολή της παροχής, αυξάνοντας και μειώνοντας την κατά 10 και 20 %. Όπως αναμενόταν, το ποσοστό απορρόφησης μειώνεται καθώς η παροχή αερίου αυξάνεται. Η μείωση αυτή οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθέσιμη προς απορρόφηση ποσότητα CO<sub>2</sub>, δυσχεραίνοντας τη διαδικασία. Αντίστοιχα, παρατηρείται βελτίωση της απορρόφησης για μειωμένη παροχή αερίου. Από το Σχήμα 5-5 φαίνεται ότι το σύστημα αντιδρά αμέσως σε μεταβολές της παροχής εισόδου του αερίου και τα προφίλ ακολουθούν σχεδόν γραμμική πορεία.



Σχήμα 5-5: Επίδραση της παροχής εισόδου αερίου στο σύστημα MEA – Σενάριο 1

### 5.3.3 Επίδραση παροχής εισόδου υγρού – Διάταξη MEA

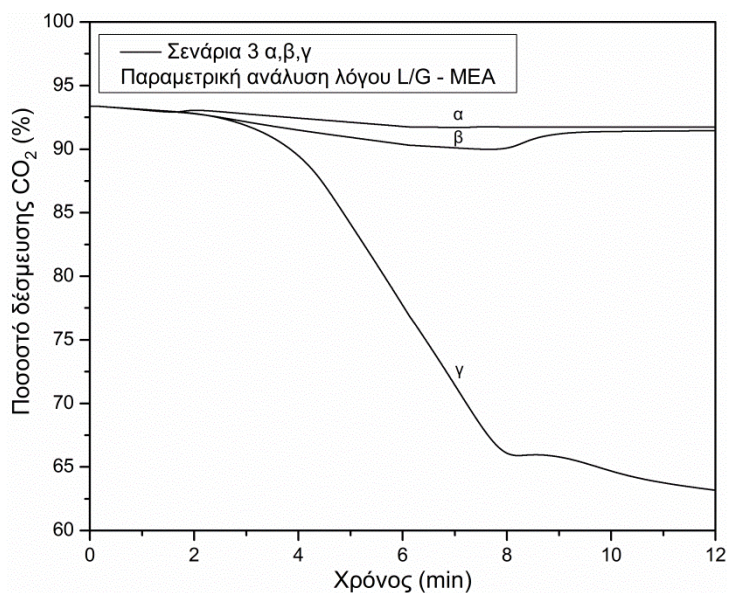
Το Σχήμα 5-6 παρουσιάζει την επίδραση της γραμμικής μεταβολής της παροχής εισόδου του υγρού στο τελικό ποσοστό απορρόφησης του CO<sub>2</sub>. Στην περίπτωση της αύξησης του παρεχόμενου υγρού, η χωρητικότητα του διαλύματος αυξάνεται βελτιώνοντας το ποσοστό δέσμευσης. Αντίστοιχα, μείωση της παροχής υγρού δυσχεραίνει την απορρόφηση μειώνοντας το ποσοστό δέσμευσης. Στην περίπτωση της αύξησης της παροχής, η αύξηση του ποσοστού δέσμευσης είναι πολύ μικρή αφού στην αύξηση της παροχής κατά 20% αντιστοιχεί βελτίωση της δέσμευσης κατά μόνο 0.5%. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στην μέγιστη ικανότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub> από τη MEA που για τις συγκεκριμένες συνθήκες κυμαίνεται κοντά στο μέγιστο ποσοστό που παρατηρήθηκε (94.6%) και δεν επιδέχεται επιπλέον βελτίωσης. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι η σταθεροποίηση του ποσοστού απορρόφησης πραγματοποιείται 2-4 λεπτά μετά την ολοκλήρωση της γραμμικής μεταβολής της παροχής. Από το διάγραμμα φαίνεται επίσης ότι η παροχή υγρού έχει λιγότερο σημαντική επίδραση στην απόδοση της διαδικασίας από την παροχή αερίου.



Σχήμα 5-6: Επίδραση της παροχής εισόδου υγρού στο σύστημα MEA – Σενάριο 2

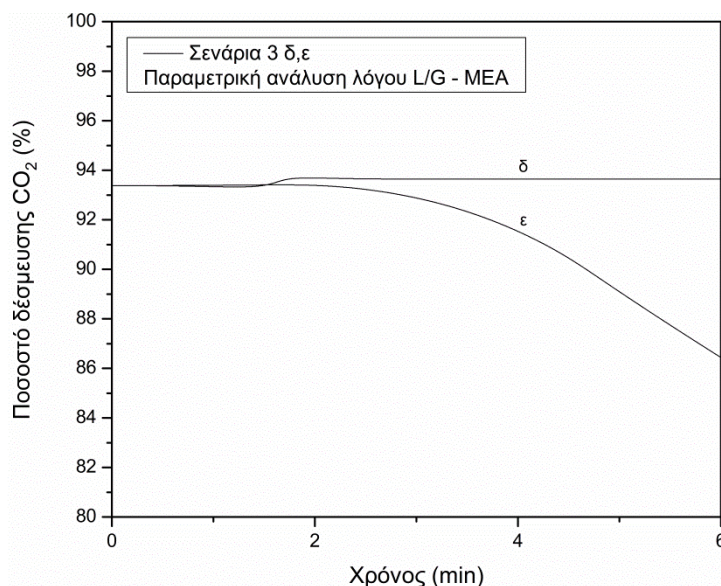
#### 5.3.4 Επίδραση λόγου παροχών L/G – Διάταξη MEA

Ο λόγος των παροχών υγρού και αερίου L/G αποτελεί ένα χαρακτηριστικό μέγεθος της διάταξης απορρόφησης το οποίο σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αρκετό για την εξαγωγή συμπερασμάτων για την αποδοτικότητα της διαδικασίας. Συγκεκριμένα, μπορεί να καθορισθεί ο βέλτιστος λόγος παροχών για διάταξη συγκεκριμένων διαστάσεων. Ουσιαστικά η επίδραση της μεταβολής του λόγου παροχών έχει μελετηθεί και στις προηγούμενες ενότητες, καθώς μεταβολή της μίας παροχής οδηγεί σε μεταβολή του λόγου. Στην παρούσα ενότητα όμως μελετάται ταυτόχρονη μεταβολή των δύο παροχών για διάφορα σενάρια. Όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα 5-5, στο Σενάριο 3α εξετάστηκε η σταδιακή γραμμική μεταβολή της παροχής εισόδου του αερίου (έως 10%) και αντίστοιχη αύξηση της παροχής υγρού έτσι ώστε ο λόγος παροχών να παραμένει σταθερός και ίσος με την αρχική κατάσταση. Στο Σχήμα 5-7 παρατηρείται ότι το ποσοστό δέσμευσης του CO<sub>2</sub> είναι ελαφρώς μικρότερο σε σχέση με την αρχική κατάσταση. Αυτή η αμελητέα μείωση οφείλεται στο ότι η παροχή αερίου έχει ισχυρότερη επίδραση στην απορρόφηση και παρά την ανάλογη αύξηση της παροχής του υγρού η απόδοση της διαδικασίας μειώνεται ελαφρώς. Για τον ίδιο λόγο στο Σενάριο 3β το ποσοστό δέσμευσης είναι ακόμα χαμηλότερο παρά την αύξηση του λόγου παροχών κατά 100%. Αυτό συμβαίνει γιατί όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η απορροφητικότητα της MEA δεν μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω για τις συγκεκριμένες συνθήκες. Τελικά, στο Σχήμα 5-7 παρουσιάζεται το Σενάριο 3γ, κατά το οποίο η αύξηση της παροχής του αερίου συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της παροχής υγρού, οδηγεί σε δραματική πτώση του ποσοστού δέσμευσης.



Σχήμα 5-7: Επίδραση του λόγου παροχών στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάρια 3 α,β,γ

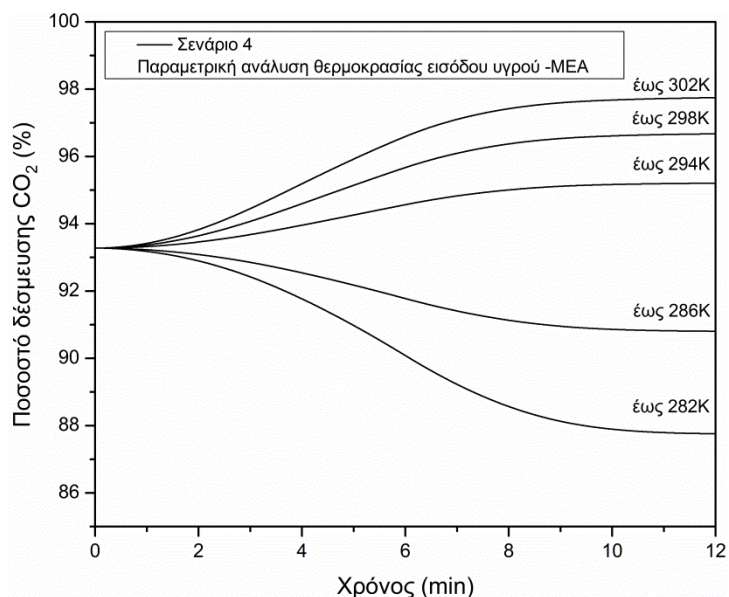
Το Σχήμα 5-8 παρουσιάζει δύο σενάρια κατά τα οποία μεταβάλλεται η παροχή του διαλύματος στιγμιαία και σταθεροποιείται στη νέα τιμή. Η μεταβολή γίνεται με σταθερή την παροχή του αερίου, οδηγώντας σε μία καινούργια τιμή του λόγου παροχών (100% μεγαλύτερη και 50% μικρότερη από την τιμή της προηγούμενης σταθερής λειτουργίας. Όπως παρατηρήθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η βελτίωση της διαδικασίας κατά το σενάριο διπλασιασμού του λόγου παροχών δεν είναι σημαντική, ενώ στην περίπτωση που ο λόγος μειώνεται στο μισό η διαφορά είναι υπολογίσιμη. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα Σενάρια 3γ και 3ε περιλαμβάνουν και τα δύο μείωση του λόγου παροχών στο μισό αλλά ακολουθώντας διαφορετικές πορείες. Παρόλα αυτά οδηγούν σε πολύ διαφορετικά ποσοστά δέσμευσης. Στην περίπτωση γραμμικής μεταβολής (Σενάριο 3γ) η παροχή G αυξάνεται ενώ η L μειώνεται καταλήγοντας σε πολύ χαμηλά ποσοστά απορρόφησης (63%). Από την άλλη μεριά στην περίπτωση που έχουμε μόνο μεταβολή της παροχής L η απόδοση της δέσμευσης φθάνει το 87%. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει τα συμπεράσματα για την χαμηλή ευαισθησία της διάταξης σε μεταβολές της παροχής του αερίου.



Σχήμα 5-8: Επίδραση του λόγου παροχών στο σύστημα ΜΕΑ – Σενάρια 3δ,ε

### 5.3.5 Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού – Διάταξη ΜΕΑ

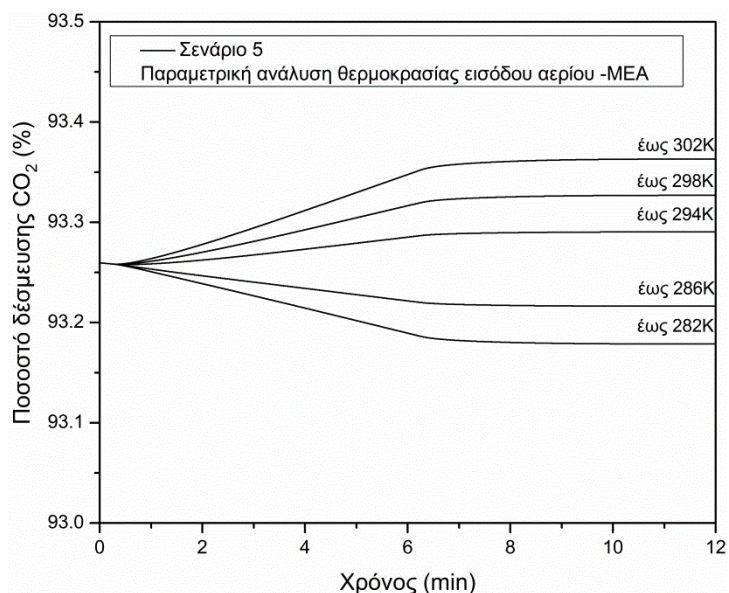
Κατά την παραμετρική αυτή μελέτη η θερμοκρασία εισόδου του υγρού διαλύματος αμίνης μεταβλήθηκε γραμμικά έως διάφορες υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές σε βάθος χρόνου 6 λεπτών. Στη συνέχεια, προσομοιώθηκε ένα χρονικό διάστημα διάρκειας 6 λεπτών σταθερής λειτουργίας υπό τις νέες συνθήκες. Το Σχήμα 5-9 δείχνει ότι η απόδοση του συστήματος ως προς την δέσμευση επηρεάζεται σημαντικά από μεταβολές στη θερμοκρασία. Αυτή η συσχέτιση υποδεικνύει έναν τρόπο για βελτίωση της απόδοσης με αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία όμως μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα έως μία συγκεκριμένη τιμή. Όπως έχει αναλυθεί στη ανάπτυξη του στατικού μοντέλου, η θερμοκρασία του διαλύματος υπεισέρχεται σχεδόν σε όλες τις σχέσεις για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων και τελικά των συντελεστών μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Συνεπώς, έχει πολύ σημαντική επίδραση στην διαδικασία. Από το Σχήμα 5-9 φαίνεται ότι η βελτίωση της απόδοσης είναι μικρότερη για υψηλότερες θερμοκρασίες, αφού το ποσοστό δέσμευσης φθάνει μέγιστες τιμές.



Σχήμα 5-9: Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου υγρού στο σύστημα MEA – Σενάριο 4

### 5.3.6 Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου αερίου – Διάταξη MEA

Σε αντίθεση με τη θερμοκρασία του διαλύματος, η θερμοκρασία εισόδου του αερίου φαίνεται να έχει αμελητέα επίδραση στο τελικό ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Από το Σχήμα 5-10 παρατηρείται ότι ακόμα και για σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας (από 288 K σε 302 K), η βελτίωση της απόδοσης είναι ελάχιστη (0.1%).



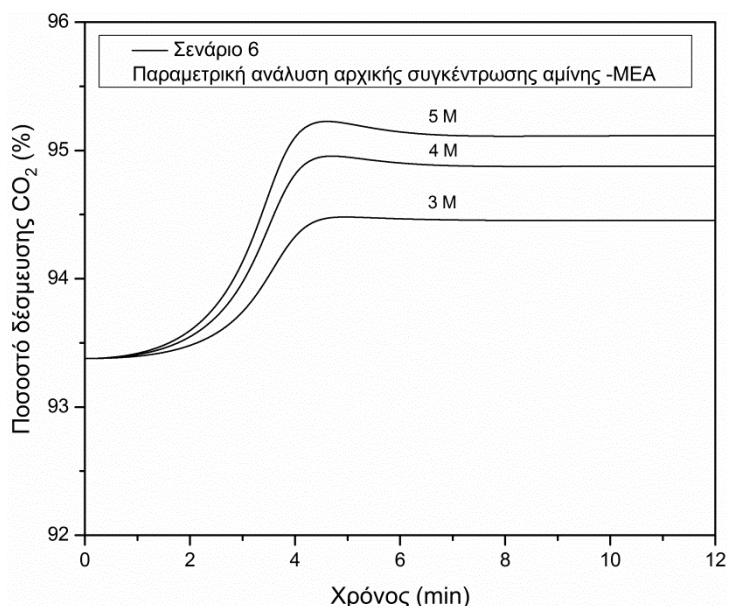
Σχήμα 5-10: Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου αερίου στο σύστημα MEA – Σενάριο 5

### 5.3.7 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης αμίνης – Διάταξη MEA

Η τελευταία παράμετρος που μελετήθηκε είναι η αρχική συγκέντρωση της αμίνης στο διάλυμα που εισέρχεται στη στήλη. Όπως είναι αναμενόμενο, υψηλότερες συγκεντρώσεις αμίνης ενισχύουν την απορρόφηση εξαιτίας της παρουσίας περισσότερων μορίων MEA που



δεσμεύουν τα μόρια του CO<sub>2</sub>. Η επίδραση της συγκέντρωσης όμως δεν είναι ανάλογη αυτού του κέρδους. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αιτιολογηθεί από τη βιβλιογραφία, όπου αναφέρεται ότι η τάση ατμών πάνω από διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτά χαμηλότερης συγκέντρωσης, όταν μελετώνται όμοιοι μοριακοί λόγοι αερίου/αμίνης [5.4]. Συγκεκριμένα, αύξηση της συγκέντρωσης από 2 kmol/m<sup>3</sup> σε 5 kmol/m<sup>3</sup> (150% αύξηση), οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης μικρότερη από 1%.



Σχήμα 5-11: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της αμίνης στο σύστημα MEA – Σενάριο 6

### 5.3.8 Μελέτη ευαισθησίας δυναμικού μοντέλου – Διάταξη MEA

Σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην Ενότητα 4.3.8, πραγματοποιήθηκε μελέτη ευαισθησίας για τις παραμέτρους που μελετήθηκαν προηγουμένως για τη δυναμική συμπεριφορά της διάταξης MEA. Οι διαφορετικές παράμετροι θεωρήθηκαν ανεξάρτητες μεταβλητές, ενώ σε αυτή την περίπτωση ως εξαρτημένη μεταβλητή ορίστηκε το ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Όπως προέκυψε και από τα διαγράμματα, επιβεβαιώνεται ότι η σημαντικότερη παράμετρος είναι η θερμοκρασία εισόδου του υγρού ενώ δεύτερη σημαντική παράμετρος είναι η παροχή του αερίου που εισέρχεται στον απορροφητή. Η παροχή υγρού και η θερμοκρασία του αερίου δεν βρέθηκαν να είναι στατιστικά σημαντικές παράμετροι. Έτσι, στην παρεμβολή που πραγματοποιήθηκε για την εύρεση γραμμικής σχέσης που συνδέει την εξαρτημένη με τις ανεξάρτητες μεταβλητές δεν συμπεριλήφθηκαν αυτά τα μεγέθη.

Πίνακας 5.6: Στατιστικά μεγέθη για την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση της δέσμευσης CO<sub>2</sub> – Δυναμικό σύστημα ΜΕΑ

Απόδοση δέσμευσης CO <sub>2</sub> (%)	
Πολλαπλό R	0.987
R <sup>2</sup>	0.974
Προσαρμοσμένο R <sup>2</sup>	0.968
Τυπικό σφάλμα	0.410
Αριθμός τιμών	25

	Συντελεστές Παλινδρόμησης	Κανονικοποιημένοι Συντελεστές	Τυπικό Σφάλμα	t-Stat	P-Value
Τεταγμένη	-39.66		10.19	-3.90	0.00098
Παροχή αερίου	-7431.66	-0.6013	453.6653	-16.38	1.158E-12
Παροχή υγρού	76294.09	0.0635	44080.67	1.7308	0.0997
Θερμοκρασία υγρού	0.5037	0.7483	0.0247	20.384	2.254E-14
Θερμοκρασία αερίου	0.0101	0.01557	0.0238	0.4236	0.6766
Συγκέντρωση αμίνης	0.0007	0.2300	0.00012	6.2592	5.201E-06

Πίνακας 5.7: Εξίσωση παλινδρόμησης για την εξαρτημένη μεταβλητή – Δυναμικό σύστημα ΜΕΑ

$Y = a + b \cdot G_{in} + c \cdot L_{in} + d \cdot T_{L,in} + f \cdot C_0$					
Y	a	b	c	d	e
η %	-39.66	-7431.66	76294.09	0.5037	0.0007

\*η%: ποσοστό δέσμευσης

#### 5.4 Παραμετρική δυναμική ανάλυση για διάταξη που χρησιμοποιεί AMP

Παρόμοια σενάρια διερευνήθηκαν και για διάταξη που λειτουργεί με διάλυμα AMP. Συγκεκριμένα, οι συνθήκες λειτουργίας που θεωρήθηκαν εμπεριέχονται στον Πίνακα 5-8.

*Πίνακας 5.8: Συνθήκες λειτουργίας διάταξης AMP για την παραμετρική μελέτη σε δυναμική συμπεριφορά*

Παροχή υγρού	9.5 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Αρχική συγκέντρωση διαλύματος	2.00 kmol/m <sup>3</sup>
Θερμοκρασία εισόδου υγρού	288 K
Αρχικός λόγος απορρόφησης	0.152
Παροχή αερίου	14.8 mol/m <sup>2</sup> s
Σύσταση καυσαερίου	CO <sub>2</sub> : 18.9%

Τα συγκεκριμένα σενάρια δίνονται στους Πίνακες 5-9 και 5-10.

*Πίνακας 5.9: Παραμετρική μελέτη δυναμικής συμπεριφοράς AMP-Σενάριο εκκίνησης*

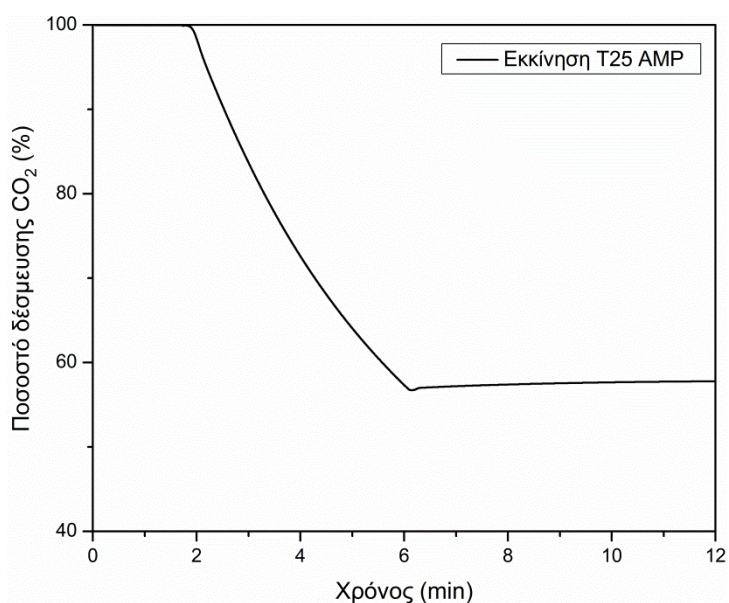
Εκκίνηση	Διάρκεια (min)	Παροχή εισόδου αερίου (m <sup>3</sup> /sec)	Παροχή εισόδου υγρού (m <sup>3</sup> /sec)
	6	0-0.0028 (γραμμική αύξηση)	0.0000207 (σταθερή)

Πίνακας 5.10: Παραμετρική μελέτη δυναμικής συμπεριφοράς ΜΕΑ-Σενάρια διακύμανσης λειτουργίας

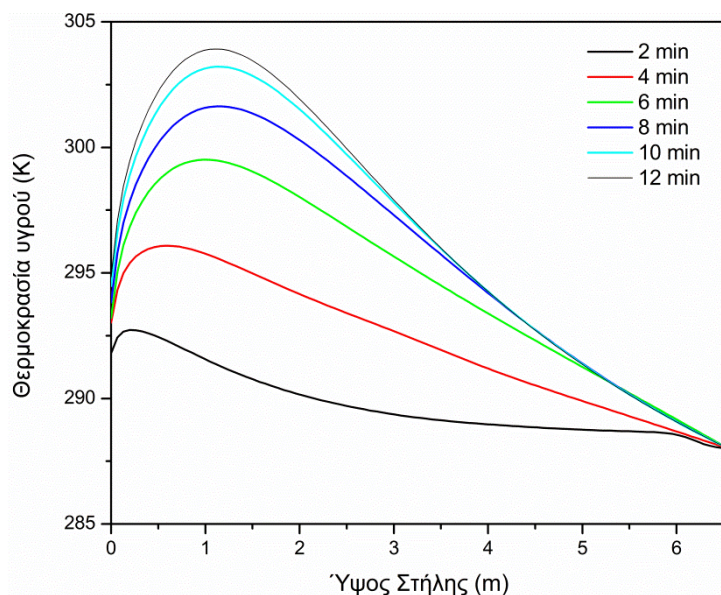
Φάση I: Σενάρια μεταβολής λειτουργίας										
1		2		3		4		5		6
Μεταβολή παροχής αερίου (m <sup>3</sup> /sec)		Μεταβολή παροχής υγρού (m <sup>3</sup> /sec)		Μεταβολή λόγου L/G		Μεταβολή θερμοκρασίας υγρού (K)		Μεταβολή θερμοκρασίας αερίου (K)		Μεταβολή αρχικής συγκέντρωσης αμίνης (mol/m <sup>3</sup> )
G	L	G	L	L/G		TL (γραμμικά έως)		TG (γραμμικά έως)		C <sub>αμίνης</sub>
Από 0.0028	0.0000207	0.0028	Από 0.0000207 έως	α	0.00739	280		280		3000
έως ±10,20%	(σταθερή)	(σταθερή)	±10,20% (γραμμικά)	β	0.0147	284		284		4000
(γραμμικά)				γ	0.0037	292		292		5000
				δ	0.0147	296		296		
					(G σταθερή)					
				ε	0.0037	300		300		
					(G σταθερή)					
Φάση II: Νέα σταθερή λειτουργία (Διάρκεια: 6 min)										

### 5.4.1 Εκκίνηση δυναμικής λειτουργίας – Διάταξη AMP

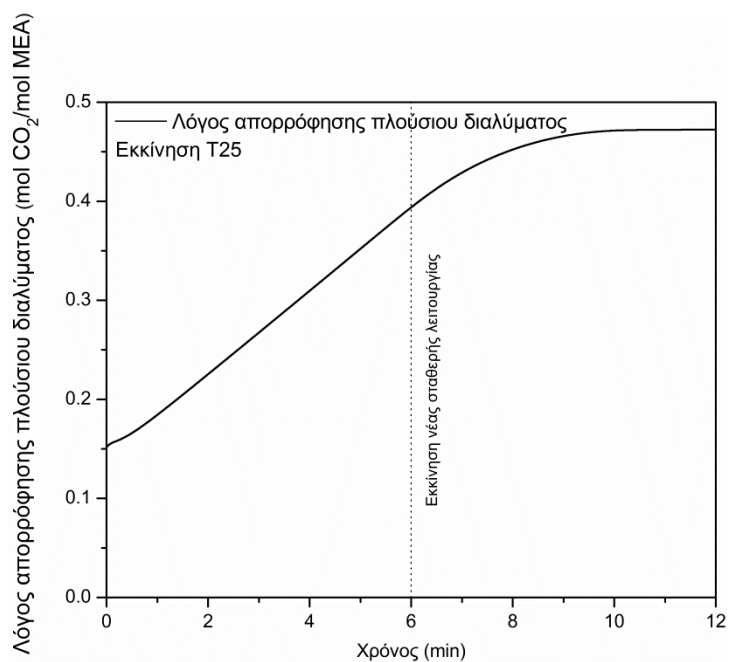
Οι παρατηρήσεις που προέκυψαν από το σύστημα που λειτουργεί με ΜΕΑ ισχύουν και σε αυτήν την περίπτωση για το στάδιο της εκκίνησης του συστήματος. Επιπρόσθετα, σε ένα δεύτερο επίπεδο επαλήθευσης του δυναμικού μοντέλου, παρατηρείται ότι το τελικό ποσοστό απορρόφησης (56.7%) σε σταθερή λειτουργία έχει αμελητέα απόκλιση από το ποσοστό που είχε υπολογιστεί από το στατικό μοντέλο στην ενότητα 4.2.3 για τις ίδιες συνθήκες (57.7%).



Σχήμα 5-12: Ποσοστό απορρόφησης CO<sub>2</sub> κατά την εκκίνηση της δυναμικής λειτουργίας – AMP



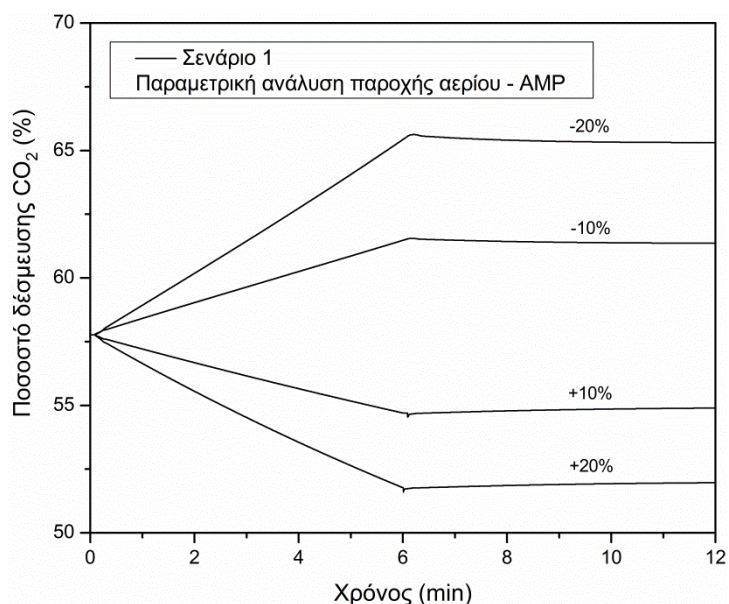
Σχήμα 5-13: Προφίλ θερμοκρασιών υγρού κατά μήκος της στήλης κατά τη διάρκεια της εκκίνησης – AMP



Σχήμα 5-14: Λόγος απορρόφησης στην έξοδο του απορροφητή κατά τη διάρκεια της εκκίνησης - AMP

#### 5.4.2 Επίδραση παροχής εισόδου αερίου – Διάταξη AMP

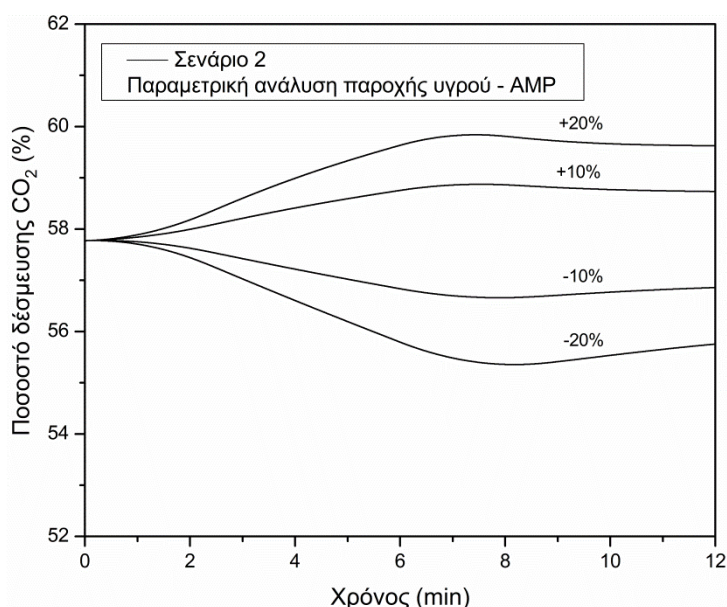
Τα συμπεράσματα που προέκυψαν για τη διάταξη MEA ισχύουν και σε αυτήν την περίπτωση αφού αυξημένη παροχή αερίου μειώνει το ποσοστό δέσμευσης. Για παράδειγμα, η αύξηση της παροχής του αερίου κατά 20% οδηγεί σε μείωση της απόδοσης περίπου 6%.



Σχήμα 5-15: Επίδραση της παροχής εισόδου αερίου στο σύστημα MEA – Σενάριο 1

### 5.4.3 Επίδραση παροχής εισόδου υγρού – Διάταξη AMP

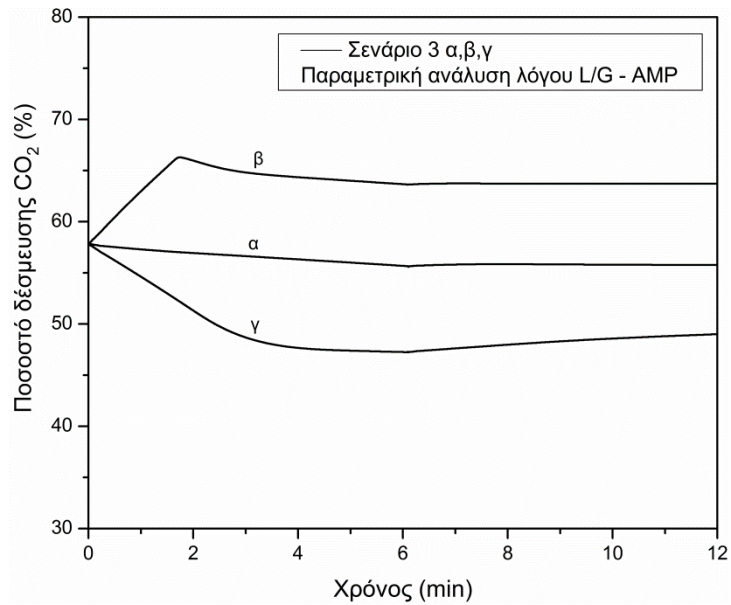
Παρόμοιες παρατηρήσεις με αυτές του συστήματος ΜΕΑ προκύπτουν και για την μεταβολή της παροχής του υγρού. Η σταθεροποίηση της απόδοσης μετά το τέλος της μεταβολής απαιτεί ένα χρόνο περίπου 2 λεπτών. Επιπλέον, η μεταβολή δεν ακολουθεί γραμμική πορεία όπως στην περίπτωση της παραμετρικής μελέτης για την παροχή του αερίου.



Σχήμα 5-16: Επίδραση της παροχής εισόδου υγρού στο σύστημα AMP – Σενάριο 2

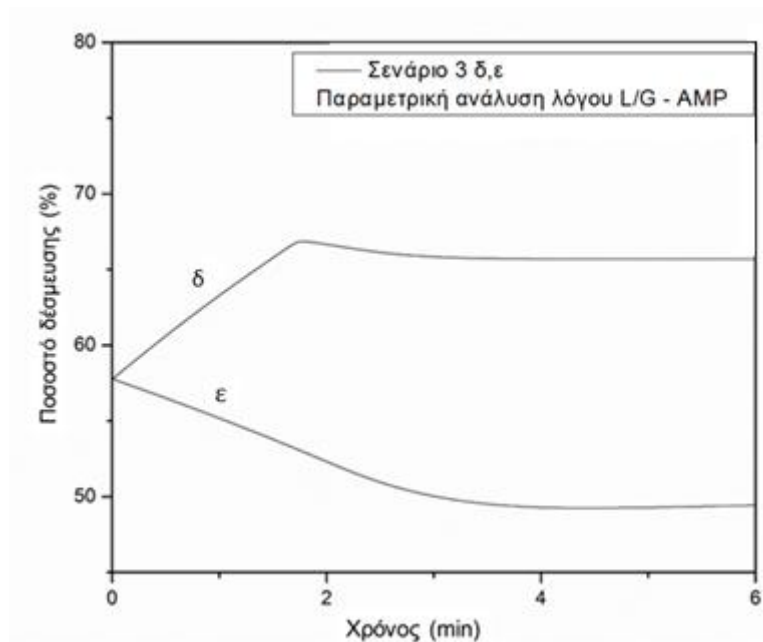
### 5.4.4 Επίδραση λόγου παροχών L/G – Διάταξη AMP

Η επίδραση του λόγου παροχών μελετήθηκε εξετάζοντας τα ίδια σενάρια με την περίπτωση διάταξης που λειτουργεί με ΜΕΑ. Κατά το Σενάριο 3α που φαίνεται στο Σχήμα 5-18 το επίπεδο απορρόφησης παραμένει σχεδόν σταθερό παρά τη σημαντική μεταβολή στις τιμές των παροχών. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει τη σημασία του λόγου παροχών ο οποίος παραμένει ίδιος. Στην περίπτωση 3β η γραμμική αύξηση της παροχής του αερίου συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση της παροχής υγρού έτσι ώστε ο λόγος παροχών να διπλασιαστεί σε σχέση με την αρχική του τιμή. Η παροχή υγρού θεωρήθηκε ότι μεταβάλλεται με τέτοιο τρόπο ώστε ο λόγος να διπλασιάζεται από την αρχή του διαστήματος των 6 λεπτών και παραμένει στη νέα αυξημένη τιμή ενώ οι δύο παροχές συνεχίζουν να αυξάνονται γραμμικά. Όπως ήταν αναμενόμενο, η απόδοση της απορρόφησης βελτιώθηκε σημαντικά, λόγω της αύξησης της ποσότητας του υγρού σε σχέση με του διαθέσιμου αερίου. Ακολουθώντας το ίδιο μοτίβο, στο Σενάριο 3γ ο λόγος παροχών μειώνεται στο μισό και το επίπεδο δέσμευσης μειώνεται. Οι αλλαγές στα Σενάρια 3β και 3γ συμβαίνουν στιγμιαία και περιλαμβάνουν χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών έως το σύστημα να φθάσει σε νέα σταθερή κατάσταση λειτουργίας.



Σχήμα 5-17: Επίδραση του λόγου παροχών στο σύστημα AMP – Σενάρια 3α,β,γ

Τα υποσενάρια 3δ και 3ε εξετάζουν, όπως εξηγήθηκε, ακαριαίες μεταβολές των παροχών οδηγώντας σε νέους λόγους παροχών L/G. Στο Σχήμα 5-18 θεωρήθηκε ότι η παροχή υγρού μεταβλήθηκε σε ένα χρονικό βήμα. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η ξαφνική αύξηση της παροχής του υγρού οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού δέσμευσης. Η νέα σταθερή λειτουργία της διάταξης μονιμοποιείται μετά από λειτουργία δύο λεπτών. Όπως είναι φυσικό, κατά το σενάριο μείωσης της παροχής υγρού το ποσοστό δέσμευσης μειώνεται αλλά ο χρόνος απόκρισης είναι 4 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτών των αλλαγών η παροχή του αερίου θεωρήθηκε σταθερή.

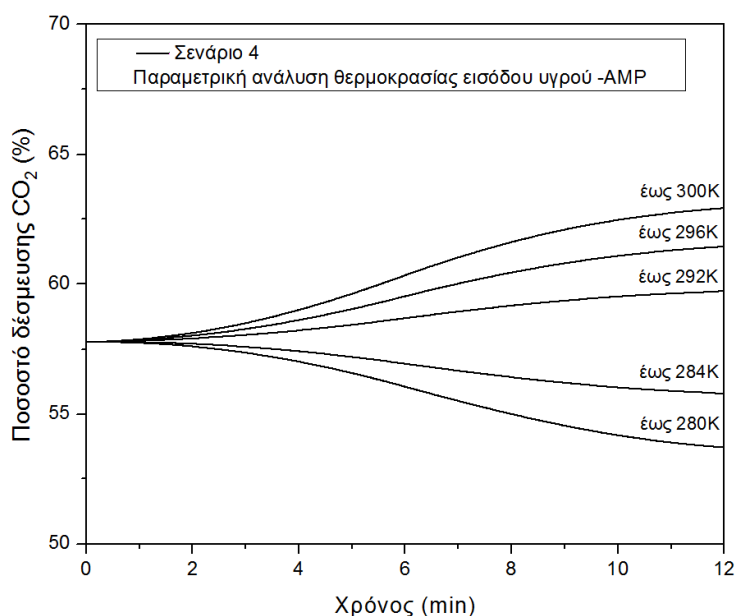


Σχήμα 5-18: Επίδραση του λόγου παροχών στο σύστημα AMP – Σενάρια 3δ,ε



#### 5.4.5 Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου υγρού – Διάταξη AMP

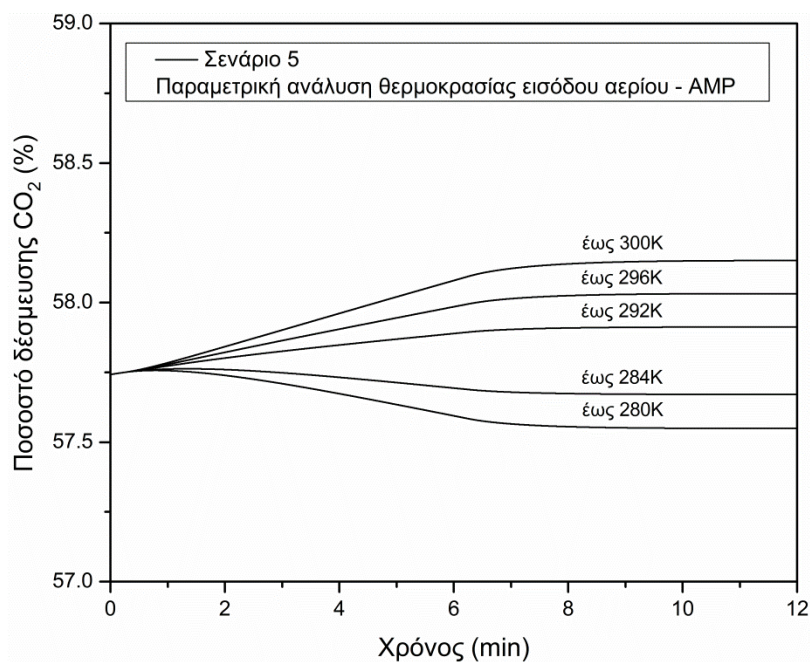
Η ισχυρή επίδραση της θερμοκρασίας του υγρού διαπιστώθηκε και σε αυτήν την περίπτωση. Από το Σχήμα 5-19 φαίνεται ότι το σύστημα συνεχίζει να επηρεάζεται από την μεταβολή της θερμοκρασίας εισόδου του υγρού ακόμα και 6 λεπτά μετά την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στη νέα της τιμή.



Σχήμα 5-19: Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου του υγρού στο σύστημα AMP – Σενάριο 4

#### 5.4.6 Επίδραση θερμοκρασίας εισόδου αερίου – Διάταξη AMP

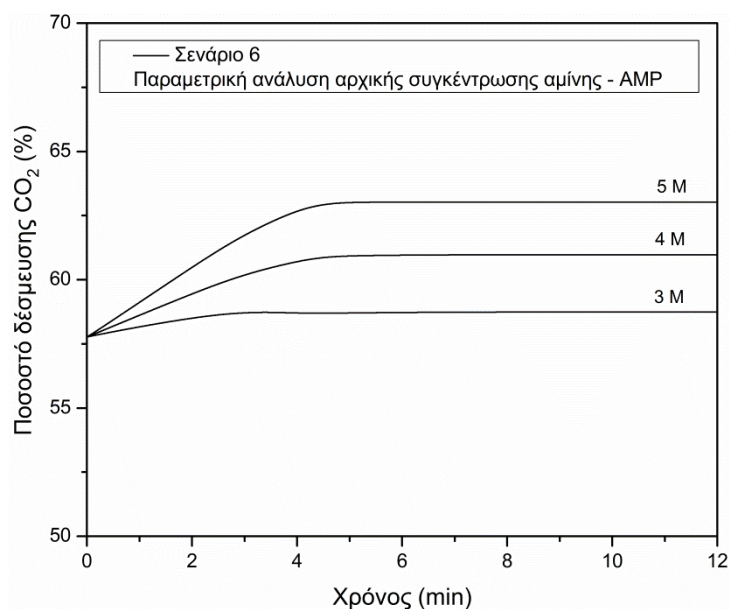
Τα συμπεράσματα για την αμελητέα επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου του αερίου ισχύουν και στην περίπτωση της διάταξης που λειτουργεί με AMP. Τα αποτελέσματα της παραμετρικής μελέτης φαίνονται στο Σχήμα 5-20.



Σχήμα 5-20: Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου αερίου στο σύστημα AMP – Σενάριο 5

#### 5.4.7 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης αμίνης – Διάταξη AMP

Όπως και στην περίπτωση της MEA, η αύξηση της συγκέντρωσης δεν είναι ανάλογη του κέρδους ως προς το ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Από το Σχήμα 5-21 φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης από 3 kmol/m<sup>3</sup> σε 5 kmol/m<sup>3</sup>, βελτιώνει την απόδοση της απορρόφησης από 57% σε 63%.



Σχήμα 5-21: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης αμίνης στο σύστημα AMP – Σενάριο 6

5.4.8 Μελέτη ευαισθησίας δυναμικού μοντέλου – Διάταξη AMP

Η διαδικασία της μελέτης ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση και τα στατιστικά μεγέθη φαίνονται στον Πίνακα 5-11.

*Πίνακας 5.11: Στατιστικά μεγέθη για την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση της δέσμευσης CO<sub>2</sub> – Δυναμικό σύστημα AMP*

Απόδοση δέσμευσης CO <sub>2</sub> (%)					
Πολλαπλό R	0.995				
R <sup>2</sup>	0.990				
Προσαρμοσμένο R <sup>2</sup>	0.988				
Τυπικό σφάλμα	0.292				
Αριθμός τιμών	25				
	Συντελεστές Παλινδρόμησης	Κανονικοποιημένοι Συντελεστές	Τυπικό Σφάλμα	t-Stat	P-Value
Τεταγμένη	8.809		7.108	1.240	0.230
• Παροχή αερίου	-12244.1	-0.8318	330.35	-37.07	3.47E-19
• Παροχή υγρού	463600.4	0.2336	44541.06	10.41	2.75E-09
• Θερμοκρασία υγρού	0.2151	0.2857	0.0169	12.72	9.68E-11
• Θερμοκρασία αερίου	0.0299	0.0396	0.0169	1.764	0.094
• Συγκέντρωση αμίνης	0.0016	0.4253	8.252E-05	18.91	8.80E-14

Πίνακας 5.12: Εξίσωση παλινδρόμησης για την εξαρτημένη μεταβλητή – Δυναμικό σύστημα AMP

$$Y = a + b * G_{in} + c * L_{in} + d * T_{L,in} + f * C_0$$

Y	a	b	c	d	e
η %	8.809	-12244.1	463600.4	0.2151	0.0016

\*η%: ποσοστό δέσμευσης

### 5.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 5

Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφεται η ανάπτυξη ενός μοντέλου που προσομοιώνει τη δυναμική συμπεριφορά του απορροφητή σε συστήματα χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Το μοντέλο προέκυψε από ισολογισμούς ενέργειας και μάζας στο σύστημα του απορροφητή και επιλύθηκε σε λογισμικό Matlab με τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών. Το μοντέλο προσομοιώνει τον απορροφητή στη χωρική και χρονική διάσταση. Η επικύρωση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους. Αρχικά, τα αποτελέσματα του μοντέλου συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία με ικανοποιητικά αποτελέσματα και με μέγιστες αποκλίσεις 3%. Σε δεύτερο επίπεδο, συγκεκριμένες χρονικές στιγμές που προέκυψαν από το δυναμικό μοντέλο συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα του στατικού μοντέλου για τις ίδιες συνθήκες με αμελητέες διαφορές. Για τις προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα για τις δύο αμίνες που μελετήθηκαν και στα πλαίσια του στατικού μοντέλου, η ΜΕΑ και η AMP.

Ελέγχθηκαν διάφορα σενάρια δυναμικής λειτουργίας καθώς και ένα σενάριο για την εκκίνηση λειτουργίας του απορροφητή, με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για την μεταβατική λειτουργία του. Οι ανεξάρτητες παράμετροι που μελετήθηκαν ως προς την επίδρασή τους στο σύστημα είναι οι παροχές εισόδου των δύο ρευστών, οι θερμοκρασίες τους, ο λόγος των παροχών και η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος αμίνης. Η εξαρτημένη μεταβλητή που μελετήθηκε είναι το ποσοστό δέσμευσης του CO<sub>2</sub> από το καυσάεριο. Από τα διαγράμματα των διαφόρων σεναρίων φαίνονται οι γενικές τάσεις της επίδρασης των μεταβλητών, οι οποίες επιβεβαιώθηκαν και αριθμητικά από τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα, η παροχή εισόδου του αερίου κρίθηκε ο πιο σημαντικός παράγοντας ως προς το ποσοστό δέσμευσης του CO<sub>2</sub>. Αυξημένη παροχή αερίου δυσχεραίνει τη διαδικασία μειώνοντας την απόδοση της απορρόφησης. Από την άλλη πλευρά, παροχή εισόδου του υγρού δεν επιδρά το ίδιο σημαντικά στην δέσμευση. Εξετάζοντας το μεταβατικό φαινόμενο, η απόκριση του συστήματος σε μεταβολές της παροχής αερίου είναι άμεση ενώ στην περίπτωση μεταβολών της υγρής παροχής το σύστημα χρειάζεται χρόνο περίπου δύο λεπτών μέχρι να σταθεροποιηθεί σε νέα σταθερή λειτουργία. Μία δεύτερη σημαντική παράμετρος είναι η θερμοκρασία εισόδου του υγρού, η αύξηση της οποίας έχει θετική επίδραση στο φαινόμενο της χημικής απορρόφησης. Επιπρόσθετα, οι μεταβολές της θερμοκρασίας του υγρού επηρέασαν το σύστημα για περισσότερο χρόνο ακόμα και μετά την σταθεροποίηση της τιμής της. Η συγκέντρωση του διαλύματος αμίνης είναι ένας παράγοντας που καθορίζει τη μέγιστη ποσότητα CO<sub>2</sub> που μπορεί να δεσμευτεί, μέχρι ενός

μέγιστου σημείου ωστόσο πέρα από το οποίο η βελτίωση της απόδοσης είναι αμελητέα. Μεταβολές της συγκέντρωσης που πραγματοποιήθηκαν στιγμιαία σε ένα χρονικό βήμα συνεπάγονται χρόνο αντίδρασης 4-5 λεπτών μέχρι την σταθεροποίηση του συστήματος. Τέλος, η θερμοκρασία εισόδου του αερίου έχει ελάχιστη επίδραση στο ποσοστό απορρόφησης και δεν λήφθηκε υπόψη στην ανάλυση ευαισθησίας. Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας αναπτύχθηκε γραμμική σχέση παρεμβολής που συσχετίζει το ποσοστό απορρόφησης με τις διάφορες ανεξάρτητες μεταβλητές.

Συνοψίζοντας, οι προσομοιώσεις σε διάταξη ΜΕΑ αφορούσαν βέλτιστες συνθήκες φθάνοντας σε ποσοστό απορρόφησης 94%. Το ποσοστό αυτό βελτιώνεται περαιτέρω ελάχιστα από τις μεταβολές των διαφόρων παραμέτρων.

## 5.6 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5

- [5.1] Aboudheir A., deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Important Factors Affecting Carbon Dioxide Removal Efficiency By Using Extra-high Concentrated Monoethanolamine Solutions and High-Capacity Packings. Society of Petroleum Engineers. SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canada; 1998
- [5.2] Chikukwa A., Enaasen N., Kvamsdal H M., Hillestad M. Dynamic Modeling of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Amines – A Review. Energy Procedia. 2012;23:82-91
- [5.3] Gaspar J., Gladis A., Jorgensen J.B., Thomsen K., von Solms N. Fosbol P L. Dynamic Operation and Simulation of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. Energy Procedia. 2016;86:205-214
- [5.4] Kohl L, Nielsen R B. Gas Purification 5th ed. Gulf. Huston. USA; 1997



## **6 ΜΟΝΤΕΛΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub>**

## 6.1 Μοντέλο δυναμικής κατάστασης φυσικής προσρόφησης CO<sub>2</sub>

### 6.1.1 Μαθηματικό μοντέλο

Στα πλαίσια περαιτέρω διερεύνησης των μεθόδων δέσμευσης CO<sub>2</sub>, μελετήθηκε το φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης CO<sub>2</sub> από στέρεα υλικά. Η διαδικασία προσρόφησης στα διάφορα υλικά περιγράφηκε από ισοζύγια μάζας και ενέργειας στις δύο φάσεις. Το μοντέλο βασίστηκε στην εκτεταμένη μορφή των ισόθερμων Langmuir και Toth όπως περιγράφηκαν στην 2.4.3.1. Το μοντέλο μεταφοράς μάζας βασίζεται στην προσέγγιση της γραμμικής κινητήριας δύναμης (Linear Driving Force approximation) η οποία προτάθηκε από τους Glueckauf και Coates [6.1] και σύμφωνα με την οποία η μερική διαφορική εξίσωση του ισοζυγίου μάζας στο προσροφητικό μέσο αντικαθίσταται από μία απλοποιημένη συνήθη διαφορική εξίσωση. Η συνήθης αυτή εξίσωση περιλαμβάνει μία αναλογική σχέση του ρυθμού απορρόφησης των συστατικών ως προς τη διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης ισορροπίας και της μέσης συγκέντρωσής του μέσα στο προσροφητικό υλικό. Η εξίσωση που δίνει το ρυθμό προσρόφησης είναι η εξής:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K_{S,i}(q_i^* - q_i) \quad (6.1)$$

,όπου  $K_{S,i}$  είναι ο ολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας κάθε συστατικού  $i$  ο οποίος λαμβάνει υπόψη τις αντιστάσεις μεταφοράς μάζα εντός και εκτός σωματιδίου. Ο συντελεστής  $K_{S,i}$  υπολογίστηκε από την Εξίσωση (6.2) των Fargoo και Ruthven [6.2].

$$\frac{1}{K_{S,i}} = \frac{\tau r_p^2 q_{0,i}}{15 \varepsilon_p D_e C_{0,i}} + \frac{r_p^2}{15 D_c} + \frac{r_p q_{0,i}}{3 k_f C_{0,i}} \quad (6.3)$$

,όπου  $\varepsilon_p$  είναι το πορώδες του σωματιδίου,  $\tau$  ο συντελεστής στρεβλότητας,  $D_e$  ο ενεργός συντελεστής διάχυσης της αέριας φάσης,  $D_c$  ο συντελεστής διάχυσης των μικροπόρων,  $C_{0,i}$  η αρχική συγκέντρωση του κάθε συστατικού  $i$  της αέριας φάσης σε mol/kg στην είσοδο της προσροφητικής κλίνης,  $r_p$  η ακτίνα του σωματιδίου,  $k_f$  ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υπολογισμένος σύμφωνα με τους Seguin et al. [6.3] και  $q_{0,i}$  η απορροφημένη συγκέντρωση του συστατικού  $i$  που θα ήταν σε ισορροπία με την αρχική συγκέντρωση  $C_{0,i}$ . Η ποσότητα  $q_{0,i}$  υπολογίζεται από τις ισόθερμες καμπύλες για τις συνθήκες εισόδου.

Ο ενεργός συντελεστής διάχυσης είναι αποτέλεσμα δύο συνιστωσών, της μοριακής διάχυσης και της διάχυσης Knudsen στους μικροπόρους και υπολογίστηκε ως εξής:

$$\frac{1}{D_e} = \tau \left( \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right) \quad (6.4)$$

Η διάχυση Knudsen υπολογίστηκε από την Εξίσωση (6.5).



$$D_{ki} = 4850d_{pore} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (6.5)$$

Η μέση μοριακή διάχυση υπολογίστηκε από την σχέση των Wilke και Lee [6.4] ενώ η διάχυση των μικροπόρων της  $D_c$  δίνεται από τον Canevati [6.5]. Ο συντελεστής διάχυσης στους μικροπόρους θεωρήθηκε ίσος για τα τέσσερα υλικά που μελετήθηκαν αφού η κατανομή των μικροπόρων στα διάφορα ήδη ζεόλιθων αλλά και στον ενεργοποιημένο άνθρακα είναι παρόμοια.

Το μοντέλο που τελικά αναπτύχθηκε στηρίχθηκε στις εξής απλοποιητικές παραδοχές:

- Το σύστημα είναι αδιαβατικό
- Το μείγμα της αέρια φάσης CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> θεωρήθηκε ιδανικό
- Η διάχυση στην ακτινική διεύθυνση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα λόγω του μικρού μεγέθους της κλίνης
- Η επιφανειακή ταχύτητα του αερίου και η ολική πίεση διατηρούνται σταθερά κατά μήκος της προσροφητικής κλίνης

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παραδοχές και εφαρμόζοντας τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας στο υλικό, η προσρόφηση αέριων συστατικών από το προσροφητικό μέσο περιγράφεται από τις Εξισώσεις (6.7) και (6.9).

Η Εξίσωση (6.6) εκφράζει το ισοζύγιο μάζας για κάθε συστατικό της αέριας φάσης.

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(uC_i)}{\partial z} = \varepsilon D_{L,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (6.7)$$

,όπου  $C_i$  και  $q_i$  οι συγκεντρώσεις του συστατικού  $i$  στην αέρια και στην στέρεα φάση αντίστοιχα,  $u$  η ταχύτητα,  $\rho_p$  η πυκνότητα των σωματιδίων,  $D_{L,i}$  ο συντελεστής αξονικής διάχυσης και  $\varepsilon$  το πορώδες της κλίνης. Ο συντελεστής αξονικής διάχυσης για τα επιμέρους συστατικά της αέριας φάσης υπολογίστηκε από τη βιβλιογραφία εφαρμόζοντας την Εξίσωση του Fuller [6.4].

Από το ισοζύγιο ενέργειας στην κλίση προκύπτει η Εξίσωση (6.8).

$$(\varepsilon \rho_g C_{pg} + \rho_p C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + u(\varepsilon \rho_g C_{pg}) \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \Delta H_i \quad (6.9)$$

όπου,  $C_{pg}$  και  $C_{ps}$  οι θερμοχωρητικότητες του αερίου και του προσροφητικού μέσου,  $\rho_g$  η πυκνότητα του αερίου μείγματος και  $\Delta H_i$  η θερμότητα προσρόφησης για κάθε συστατικό της αέριας φάσης.

### 6.1.2 Ισορροπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> σε τέσσερα προσροφητικά υλικά

Όπως περιγράφηκε στην Ενότητα 2.4.3.1 ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ισορροπίας είναι απαραίτητος για τον υπολογισμό του ρυθμού προσρόφησης. Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιήθηκαν οι ημι-εμπειρικές ισόθερμες σχέσεις των Langmuir και Toth οι εκφράσεις των οποίων δόθηκαν στην Ενότητα 2.4.3.1. Οι παράμετροι που υπεισέρχονται στις ισόθερμες δίνονται στους Πίνακες 6-1 και 6-2 για τα τέσσερα υλικά που μελετήθηκαν. Τα προσροφητικά μέσα τα οποία προσομοιώθηκαν είναι τρεις τύποι ζεόλιθου, ο 13X, ο 5X και ο EMC1 και ο ενεργοποιημένος άνθρακας.

Πίνακας 6.1: Παράμετροι ισόθερμων Toth

Προσροφητικό μέσο	Συστατικό	$q_m$ (mol/kg)	n	$K_o$ (bar <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J/mol)
Ζεόλιθος 13X	CO <sub>2</sub>	5.09	0.429	$4.31 \cdot 10^{-5}$	-29380
	N <sub>2</sub>	3.08	0.869	$8.81 \cdot 10^{-5}$	-17190
Ενεργοποιημένος Άνθρακας	CO <sub>2</sub>	10.05	0.68	$7.62 \cdot 10^{-5}$	-21840
	N <sub>2</sub>	9.74	0.52	$6.91 \cdot 10^{-5}$	-16310

Πίνακας 6.2: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir

Προσροφητικό μέσο	Συστατικό	$q_m$ (mol/kg)	$K_o$ (bar <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J/mol)
Ζεόλιθος EMC1	CO <sub>2</sub>	4.15	$4.70 \cdot 10^{-5}$	-25000
	N <sub>2</sub>	3.81	$4.35 \cdot 10^{-5}$	-18000
Mg-MOF-74	CO <sub>2</sub>	6.8	$2.44 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{5051.72}{T_L}\right)$	-47000
	N <sub>2</sub>	14.00	$4.96 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{2165.02}{T_L}\right)$	-17000

### 6.1.3 Επικύρωση μοντέλου προσομοίωσης φυσικής προσρόφησης

Το μοντέλο επικυρώθηκε χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία από πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε προσροφητική κλίνη εργαστηριακής κλίμακας με χρήση ζεόλιθου 13X [6.6]. Τα χαρακτηριστικά της κλίνης δίνονται στον Πίνακα 6-3. Οι ιδιότητες των υλικών δόθηκαν στο Κεφάλαιο 3, στην Ενότητα 3.3.

Πίνακας 6.3: Χαρακτηριστικά πειραματικής προσροφητικής κλίνης για την επικύρωση του μοντέλου προσρόφησης

Μήκος κλίνης L (m)	0.171
Εσωτερική διάμετρος κλίνης D <sub>int</sub> (m)	0.022
Πορώδες κλίνης ε	0.64
Πορώδες σωματιδίου ε <sub>p</sub>	0.37
Διάμετρος σωματιδίου d <sub>p</sub> (m)	0.0029
Πυκνότητα στερεού ρ <sub>s</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	1950

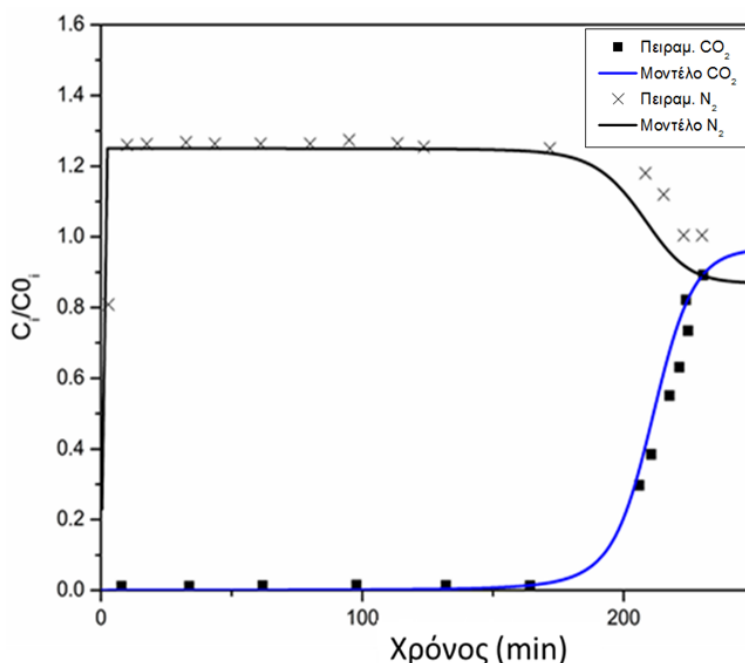
Στρεβλότητα $\tau$	2.2
Βάρος κλίνης $W$ (kg)	0.0455

Οι συνθήκες εισόδου του αέριου μείγματος σύστασης 20% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mol/mol δίνονται στον Πίνακα 6-4. Το προσροφητικό μέσο είχε υποστεί προ-επεξεργασία με He και η παροχή αερίου είναι ίση με  $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Πίνακας 6.4: Συνθήκες εισόδου αερίου για την επικύρωση του μοντέλου φυσικής προσρόφησης

Θερμοκρασία αερίου (K)	301
Πίεση προσρόφησης (bar)	1.02
Παροχή αερίου (m <sup>3</sup> /s)	$5 \cdot 10^{-7}$

Η επίλυση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε σε λογισμικό Matlab με την διακριτοποίηση των μερικών διαφορικών εξισώσεων ως προς δύο διαστάσεις, την χωρική και τη χρονική διάσταση. Η διακριτοποίηση μέσω της μεθόδου των προς τα εμπρός πεπερασμένων διαφορών οδηγεί σε ένα απλό σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων το οποίο επιλύεται με επαναληπτική διαδικασία. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης φαίνονται στο Σχήμα 6-1.

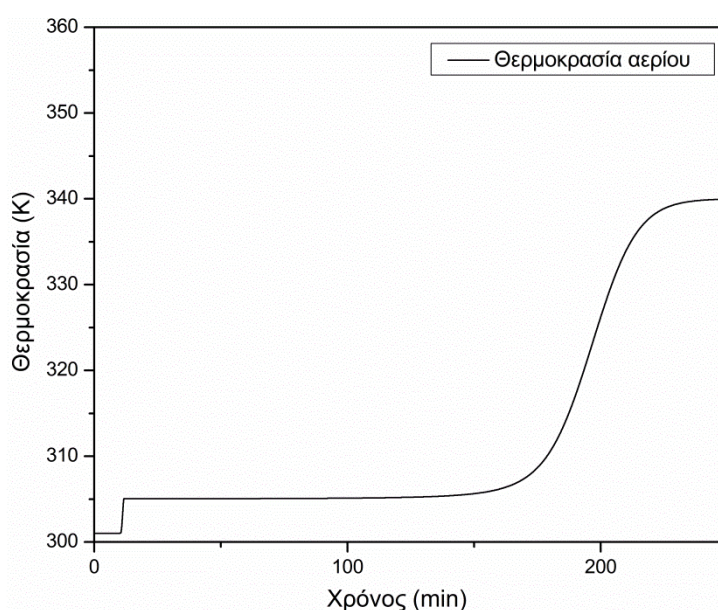


Σχήμα 6-1: Επαλήθευση μοντέλου φυσικής προσρόφησης – Καμπύλες διάσπασης

Το άνω διάγραμμα παρουσιάζει τις καμπύλες διάσπασης που προέκυψαν για το CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> από την προσομοίωση των συνθηκών του πειράματος σε σύγκριση με τις πραγματικές πειραματικές τιμές. Οι καμπύλες διάσπασης εκφράζονται ως προς το λόγο συγκεντρώσεων  $C_i/C_{0i}$  όπου  $C_i$  η συγκέντρωση κάθε επιμέρους συστατικού στην έξοδο της κλίνης και  $C_{0i}$  η συγκέντρωση του στην είσοδο της κλίνης. Από το διάγραμμα προκύπτει ικανοποιητική πρόβλεψη των πειραματικών σημείων με μέγιστες αποκλίσεις 10.2% κυρίως στο τέλος του χρόνου προσομοίωσης στην καμπύλη διάσπασης του N<sub>2</sub>. Η επιλεκτικότητα του ζεόλιθου στο

CO<sub>2</sub> έναντι του N<sub>2</sub> είναι προφανής καθώς το CO<sub>2</sub> συνεχίζει να δεσμεύεται για χρόνο περισσότερο από 200 min ενώ ο χρόνος διάσπασης του N<sub>2</sub> είναι μόλις μερικά λεπτά.

Στο Σχήμα 6-2 παρουσιάζεται το προφίλ θερμοκρασίας του ρευστού στην έξοδο της κλίνης για όλη τη χρονική διάρκεια της προσομοίωσης. Κατά τα πρώτα λεπτά της διαδικασίας όλη η ποσότητα του μείγματος απορροφάται από το προσροφητικό μέσο με αποτέλεσμα να μην μεταβάλλεται η τιμή της θερμοκρασίας και να παραμένει ίση με την οριακή συνθήκη του προβλήματος. Μετά από μερικά λεπτά ακόμα, ο ζεόλιθος έχει κορεστεί ως προς το N<sub>2</sub> με αποτέλεσμα να εξέρχεται ποσότητα N<sub>2</sub> από την κλίνη με αυξημένη θερμοκρασία λόγω του εξώθερμου φαινομένου της προσρόφησης. Όπως είναι αναμενόμενο, η αυξανόμενη τάση της θερμοκρασίας σταθεροποιείται όταν ολοκληρώνεται η προσρόφησης του N<sub>2</sub> μέσα σε ελάχιστα λεπτά. Μετά το σημείο διάσπασης και του CO<sub>2</sub> η θερμοκρασία στην έξοδο σημειώνει νέα άνοδο μέχρι την ολοκλήρωση της διαδικασίας.



Σχήμα 6-2: Μοντέλο φυσικής προσρόφησης – Προφίλ θερμοκρασίας

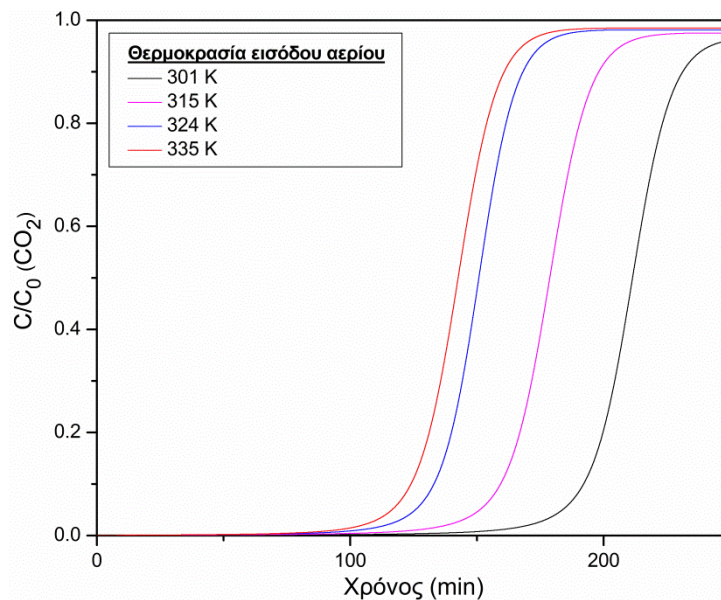
Με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης ορισμένων παραμέτρων στην διαδικασία της προσρόφησης, επιλέχθηκαν και μεταβλήθηκαν τρεις από τις συνθήκες εισόδου του αερίου στην κλίνη. Η θερμοκρασία εισόδου, η ταχύτητα εισόδου και ολική πίεση του αερίου έλαβαν διαφορετικές τιμές και διαπιστώθηκε η επίδρασή τους στο χρόνο διάσπασης. Στο Σχήμα 6-3 φαίνονται οι καμπύλες διάσπασης του CO<sub>2</sub> για το σύστημα του ζεόλιθου 13X που προσομοιώθηκε κατά την επαλήθευση, θεωρώντας ως μεταβλητή την θερμοκρασία εισόδου στην κλίνη. Όπως φαίνεται, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει αρνητική επίδραση στην προσρόφηση οδηγώντας σε συντομότερους χρόνους διάσπασης. Όπως προκύπτει και από τα διάφορα μοντέλα ισόθερμων οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν το φαινόμενο της προσρόφησης αφού οι συγκεντρώσεις ισορροπίας είναι μεγαλύτερες για χαμηλότερες θερμοκρασίες επιτρέποντας μεγαλύτερη ποσότητα προσροφώμενης ουσίας έως τον κορεσμό του στερεού.

Στο Σχήμα 6-4 φαίνεται αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε μεταβάλλοντας στην ταχύτητα του αερίου. Η αρχική ταχύτητα αναφοράς αυξήθηκε κατά 10,25 και 50%. Όπως

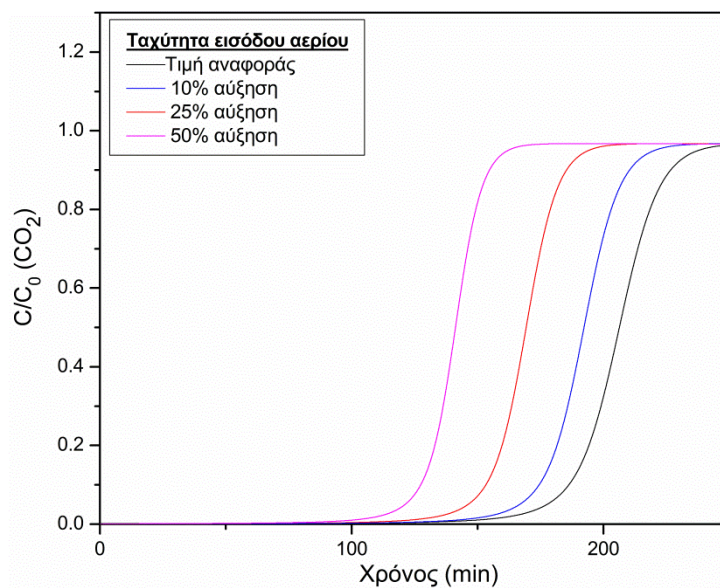
είναι αναμενόμενο οι υψηλές ταχύτητες οδηγούν σε μικρότερους χρόνους διάσπασης καθώς το αέριο διέρχεται πιο γρήγορα από την κλίνη. Παρόλα αυτά η ταχύτητα δεν μπορεί να αυξηθεί υπερβολικά με σκοπό την επιτάχυνση της διαδικασίας καθώς η αυξημένες ταχύτητες οδηγούν σε ανεπιθύμητη πτώση πίεσης δυσχεραίνοντας την διαδικασία. Η παρατήρηση αυτή φαίνεται και από την Εξίσωση Ergun (Εξίσωση (6.10)) η οποία βασίζεται στον νόμο του Darcy και χρησιμοποιείται ευρέως για τον υπολογισμό της πτώσης πίεσης.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2 u}{\varepsilon^3 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)\rho_g u^2}{\varepsilon^3 d_p} \quad (6.10)$$

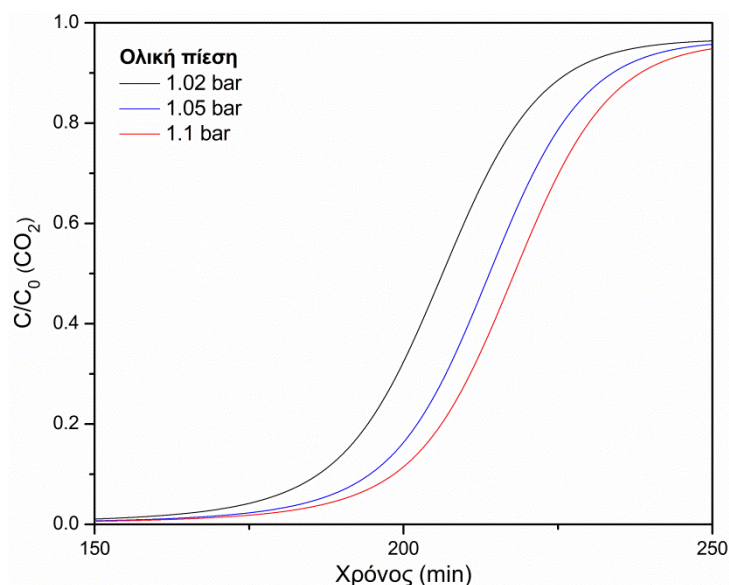
Το Σχήμα 6-5 δείχνει την επίδραση της ολικής πίεσης του αερίου κατά την είσοδό του στην προσροφητική κλίνη. Όπως προκύπτει και από τις ισόθερμες η αύξηση της πίεσης επιδρά θετικά στην προσροφητική ικανότητα του στερεού αφού μετακινεί δεξιότερα το χρόνο προσρόφησης και κατά συνέπεια το χρόνο διάσπασης.



Σχήμα 6-3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση



Σχήμα 6-4: Επίδραση της ταχύτητας στην προσρόφηση



Σχήμα 6-5: Επίδραση της πίεσης στην προσρόφηση

## 6.2 Συγκριτική εφαρμογή μοντέλου για τέσσερα είδη προσροφητικού μέσου

Χρησιμοποιώντας τον ζεόλιθο 13X ως υλικό αναφοράς, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για άλλα τρία προσροφητικά μέσα, τον ζεόλιθο EMC1, τον ενεργοποιημένο άνθρακα και την μεταλλική οργανική δομή Mg-MOF-74 με σκοπό τη σύγκρισή τους ως προς την απορροφητικότητά τους.

Και οι δύο ζεόλιθοι που μελετήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των συνθετικών ζεόλιθων από φωγιασίτη (faujissite). Οι ζεόλιθοι φωγιασίτη είναι του τύπου NaX, NaY, Linde X και Ultrastable [6.9]. Ο ζεόλιθος EMC1 είναι συνθετικός ζεόλιθος με λόγο Si/Al ίσο με 3.9. Η ειδική θερμότητα και η διάμετρος σωματιδίου του EMC1 δεν βρέθηκαν στη βιβλιογραφία και λήφθηκαν ίσα με τις αντίστοιχες τιμές του 13X. Η παραδοχή αυτή θεωρείται αποδεκτή

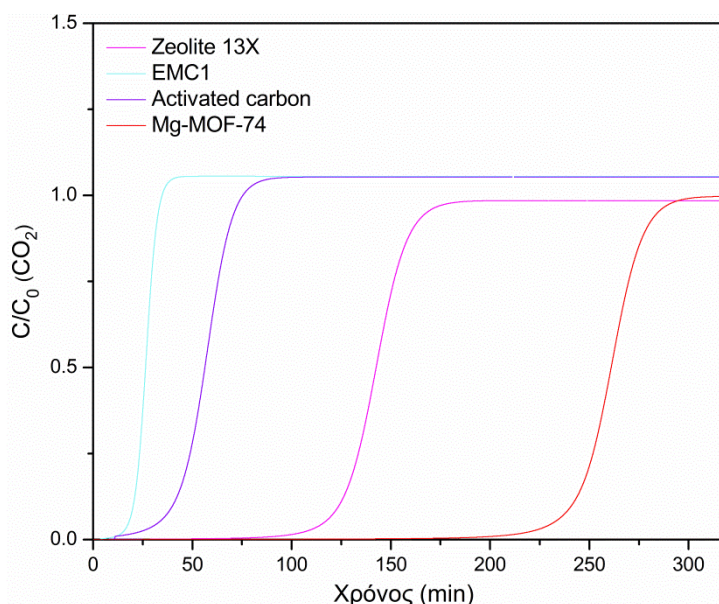
αφού πρόκειται για ζεόλιθους της ίδιας κατηγορίας. Επιπλέον, από παραμετρικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας τις ιδιότητες αυτές προέκυψε ότι δεν υπάρχει σημαντική επίδραση στο αποτέλεσμα της προσομοίωσης. Το υλικό Mg-MOF-74 είναι μία μεταλλική οργανική δομή ανήκει στην κατηγορία των οργανικών μεταλλικών δομών M-MOF-74 (όπου το M αντιπροσωπεύει ένα μεταλλικό ιόν). Το Mg-MOF-74 χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή προσροφητική ικανότητα σε σχέση με άλλα στερεά [6.10].

Τα χαρακτηριστικά της κλίνης θεωρήθηκαν σταθερά όπως δόθηκαν για τον ζεόλιθο 13X στον Πίνακα 6-3. Οι συνθήκες της προσομοίωσης φαίνονται στον Πίνακα 6-5.

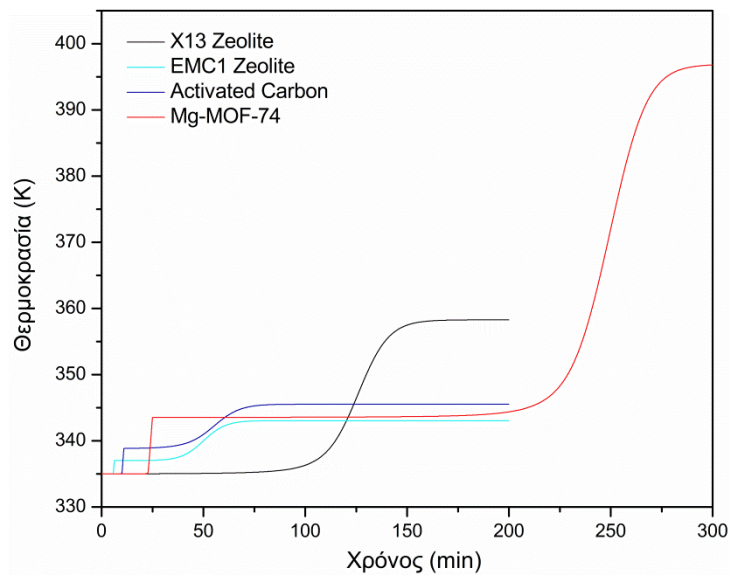
Πίνακας 6.5: Συνθήκες εισόδου αερίου για την σύγκριση των υλικών

Gas Temperature (K)	335
Adsorption Pressure (bar)	1.02
Gas flow rate (m <sup>3</sup> /s)	5·10 <sup>-7</sup>

Το Σχήμα 6-6 παρουσιάζει τις καμπύλες διάσπασης για τα τέσσερα υλικά που περιγράφηκαν και συγκρίνει την προσροφητική τους ικανότητα ως προς το CO<sub>2</sub>. Ο ζεόλιθος EMC1 παρουσιάζει τον συντομότερο χρόνο προσρόφησης αφού το υλικό φθάνει σε κορεσμό σε περίπου 25 λεπτά από την έναρξη της διεργασίας. Ο ενεργοποιημένος άνθρακας φαίνεται πιο αποδοτικός καθώς προσροφά το CO<sub>2</sub> για χρόνο ίσο με 75 λεπτά. Ο ζεόλιθος είναι ακόμα πιο αποδοτικός με χρόνο διάσπασης πάνω από 150 λεπτά. Τέλος, η δομή Mg-MOF-74 παρουσιάζει πολύ μεγάλη προσροφητική ικανότητα με διπλάσιο χρόνο διάσπασης σε σχέση με τον ζεόλιθο 13X. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν ως προς την προσροφητική ικανότητα αντανακλώνται και στα προφίλ θερμοκρασιών του Σχήματος 6-7. Είναι αξιοσημείωτη η αύξηση θερμοκρασίας για το Mg-MOF-74 η οποία φτάνει τους 60 K.



Σχήμα 6-6: Σύγκριση απορροφητικότητας τεσσάρων προσροφητικών υλικών – καμπύλες διάσπασης



Σχήμα 6-7: Σύγκριση απορροφητικότητας τεσσάρων προσροφητικών υλικών – προφίλ θερμοκρασίας



### 6.3 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 6

Στην Κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε το φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από στέρεα προσροφητικά υλικά. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε για την προσομοίωση της διεργασίας βασίζεται στις ημι-εμπειρικές ισόθερμες προσρόφησης των Toth και Langmuir και υιοθετεί την παραδοχή της γραμμικής κινητήριας δύναμης. Οι προβλέψεις του μοντέλου όσον αφορά τον ζεόλιθο τύπου 13X παρουσίασαν αποδεκτές αποκλίσεις με μέγιστες τιμές, περίπου 10%, κατά τα τελευταία χρονικά στάδια της διαδικασίας λίγο πριν τον κορεσμό του υλικού. Η προσρόφηση προκαλεί και σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας καθώς πρόκειται για ένα ισχυρά εξώθερμο φαινόμενο. Κατά την παραμετρική μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τον ίδιο τύπο ζεόλιθου μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας του αερίου (ταχύτητα, θερμοκρασία και ολική πίεση) και προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η θερμοκρασία εισόδου του αερίου στην προσροφητική κλίνη επηρεάζει σημαντικά το φαινόμενο της προσρόφησης καθώς αύξηση της θερμοκρασίας δυσχεραίνει την δέσμευση και οδηγεί σε μικρότερους χρόνους διάσπασης.
- Η αύξηση της ταχύτητας του αερίου επιδρά θετικά στην προσρόφηση μειώνοντας ως ένα βαθμό το χρόνο προσρόφησης.
- Τέλος, η αύξηση της πίεσης επιδρά θετικά στην προσροφητική ικανότητα του στερεού αφού μετακινεί δεξιότερα το χρόνο προσρόφησης και κατά συνέπεια το χρόνο διάσπασης. Παρόλα αυτά, η περαιτέρω συμπίεση του αερίου επιφέρει επιπλέον ενεργειακό κόστος στη διαδικασία.

Με βάση το μοντέλο που αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε, προσομοιώθηκε η δέσμευση CO<sub>2</sub> από τρία προσροφητικά υλικά και πραγματοποιήθηκε σύγκριση με τον ζεόλιθο 13X. Όπως προκύπτει από την σύγκριση των τεσσάρων υλικών όσον αφορά τους χρόνους διάσπασης υπό τις ίδιες συνθήκες, ο ζεόλιθος EMC1 δεν είναι καθόλου αποδοτικός ως προς τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα. Ο ζεόλιθος 13X και ο ενεργοποιημένος άνθρακας παρουσιάζουν ικανοποιητικούς χρόνους διάσπασης με τον ζεόλιθο 13X να καθυστερεί περισσότερο τον κορεσμό του. Τέλος, η μεταλλική οργανική δομή Mg-MOF-74 που μελετήθηκε παρουσιάζει εξαιρετική απόδοση σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά αφού προσροφά CO<sub>2</sub> για περίπου διπλάσιο χρόνο σε σχέση με τον ζεόλιθο 13X. Αντίστοιχες διαφορές προκύπτουν για τις θερμοκρασίες εξόδου του αερίου από την κλίνη. Για παράδειγμα στην περίπτωση του ζεόλιθου η θερμοκρασία παρουσιάζει αύξηση 25 K ενώ για την περίπτωση του Mg-MOF-74 η αύξηση είναι σημαντικά μεγαλύτερη.

**6.4 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6**

- [6.1] Glueckauf E., Coates J I., Theory of chromatography. Part 4-The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatogram and on the effectiveness of separation. *Journal of the Chemical Society* 1947;1315
- [6.2] Farooq S. Ruthven D M. Heat Effects in Adsorption Column Dynamics. 2. Experimental Validation of the One-dimensional Model. *Industrial & Engineering Chemical Research*. 1990;29(6):1084-1090
- [6.3] Seguin D., Montillet A., Brunjail D., Comiti J. Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers: experiments and model. *The Chemical Engineering Journal*. 1996;63:1-9
- [6.4] Reid R C, Prausnitz J M, Poling, B E. *The properties of gases and liquids*. 1987;New York: McGraw-Hill
- [6.5] Canevati S., Grande C A., Rodrigues A E., Separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chemical Engineering Science*. 2006;61:3893-3906
- [6.6] Dantas T L P., Luna F M T., Silva Jr I J., Azevedo D C S., Rodrigues A E., Moreira R F P M. Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide nitrogen mixture on zeolite 13X. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2011;28(3):533-544
- [6.7] Pirngruber G D., Carlier V., Leinekugel-le-Cocq D. Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture by Vacuum Swing Adsorption Using Zeolites – a Feasibility Study. *Oil & Gas Science and Technology*. 2014;69(6):989-1003
- [6.8] Nikolaidis G. Modelling, simulation and optimization of gas separation processes using pressure/vacuum swing adsorption (P/VSA) for efficient post combustion carbon dioxide capture. PhD Thesis. Aristotle University of Thessaloniki; 2017
- [6.9] Georgiev D., Bogdanov B., Markovska I., Hristov Y. A study on the synthesis and structure of zeolite NaX. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 2013;48(2):168-173
- [6.10] Campbell J., Tokay B. Controlling the size and shape of Mg-MOF-74 crystals to optimise film synthesis on alumina substrates. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017;251:190-199

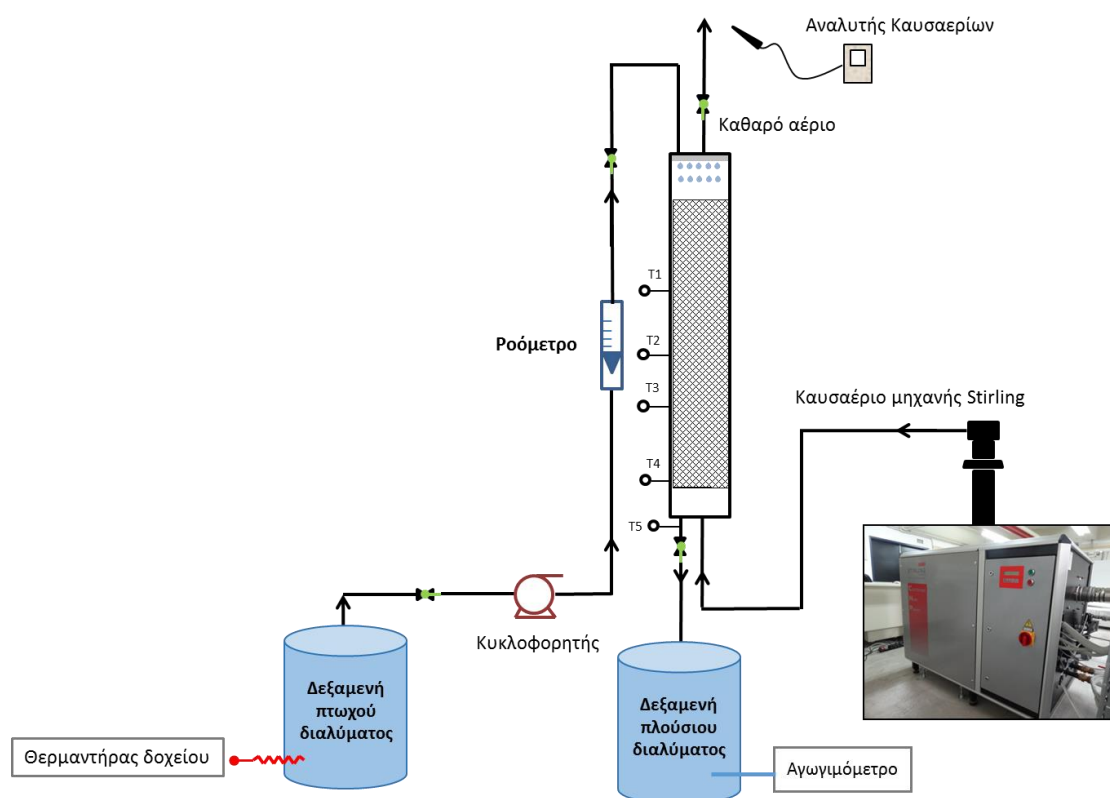
## **7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ**

## 7.1 Εισαγωγή

Με σκοπό την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από διαλύματα αμινών, σχεδιάστηκαν και εγκαταστάθηκαν στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής στο κτίριο N της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών, δύο πειραματικές μονάδες δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Οι μονάδες κατασκευάστηκαν εξολοκλήρου στο Εργαστήριο από υλικά χαμηλού κόστους. Σκοπός της εγκατάστασης των διατάξεων είναι να αξιολογηθεί πειραματικά η χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα και να επικυρωθεί το αναπτυχθέν μοντέλο με χρήση πειραματικών μετρήσεων που προκύπτουν στα πλαίσια της Διατριβής. Οι διατάξεις λειτουργούν με διάλυμα Μονοιθανολαμίνης (ΜΕΑ). Η κατασκευή των μονάδων πραγματοποιήθηκε κατά το έτος 2018.

## 7.2 Περιγραφή πειραματικών διατάξεων

Στα πλαίσια της πειραματικής διερεύνησης κατασκευάστηκαν δύο διατάξεις, μία μικρή και μία μεγαλύτερου ύψους και διατομής. Οι διατάξεις κατασκευάστηκαν σύμφωνα με το σκαρίφημα του Σχήματος 7-1. Η στήλη απορρόφησης με πληρωτικό υλικό συνδέεται με εύκαμπτο αγωγό και ανεμιστήρα με την καμινάδα παροχής καυσαερίου και με τη δεξαμενή του πτωχού διαλύματος μέσω ενός κυκλοφορητή. Το δοχείο θερμαίνεται πριν από κάθε πειραματική δοκιμή έως την επιθυμητή θερμοκρασία μέσω ηλεκτρικής αντίστασης. Στο κύκλωμα υγρού παρεμβάλλεται ροόμετρο πλωτήρα ώστε να παρακολουθείται η παροχή υγρού. Στην έξοδο της στήλης υπάρχει η δεξαμενή όπου συγκεντρώνεται το πλούσιο διάλυμα. Οι διατάξεις που τελικά κατασκευάστηκαν φαίνονται στο Σχήμα 7-2.



Σχήμα 7-1: Σκαρίφημα πειραματικής διάταξης



Σχήμα 7-2: Πειραματικές διατάξεις (αριστερά: στήλη 20 cm, δεξιά: στήλη 10 cm)

Τα επιμέρους στοιχεία των διατάξεων περιγράφονται στις παρακάτω ενότητες.

### 7.2.1 Στήλη διατομής 20 cm

Η στήλη διαμέτρου 20 cm και συνολικού ύψους 3 μέτρων είναι κατασκευασμένη από ακρυλικό διαφανές υλικό πάχους 3 mm. Η στήλη πληρώθηκε έως ύψος 2.66 m με το πληρωτικό υλικό. Η στήλη αποτελείται από 2 κομμάτια ακρυλικού σωλήνα 1 και 2 μέτρων τα οποία συνδέθηκαν με στεγανή μούφα σύνδεσης.

Για την στήριξη της στήλης κατασκευάστηκε κατάλληλο πλαίσιο από ντέξιον τα οποία με τη χρήση κατάλληλου κοπτικού εργαλείου πήραν τις επιθυμητές διαστάσεις. Στα σημεία συνδέσεως παρεμβάλλονται μεταλλικές «γωνίες» οι οποίες προσφέρουν στιβαρότητα στη κατασκευή. Παράλληλα, στις τέσσερις πλευρές της λυόμενης κατασκευής έχουν τοποθετηθεί, υπό κλίση  $60^\circ$ , μεταλλικές δοκοί τύπου 'Π' για ακόμη καλύτερη σταθερότητα.

Κάτω από το τυχαία κατανεμημένο πληρωτικό υλικό τοποθετήθηκε πλαστική σχάρα συγκράτησης, η οποία στερεώθηκε με μεταλλικά στηρίγματα και φαίνεται στο Σχήμα 7-3.



Σχήμα 7-3: Σχάρα συγκράτησης πληρωτικού υλικού

Το κάτω μέρος της στήλης κουμπώνει σε ένα πλαστικό «ταυ» διάστασης  $\Phi 200$  το οποίο στην κάτω πλευρά του φέρει «τάπα»  $\Phi 200$  με οπή ( $\frac{3}{4}$ ”) στο κέντρο της για την εφαρμογή μαστού  $\rho_{nc} \frac{3}{4}$ ”. Η οπή χρησιμεύει στην έξοδο του πλούσιου διαλύματος από τη διάταξη και στη διοχέτευση του στο δεξαμενή συλλογής. Η τρίτη πλευρά του «ταυ» είναι εγκάρσια εσωτερικής διαμέτρου  $\Phi 200$  βάθους 100 mm και αποτελεί το σημείο εισόδου αέριου ρεύματος. Σε αυτή την πλευρά έχουν τοποθετηθεί τρεις διαδοχικές συστολές  $\rho_{nc}$  ( $\Phi 200$ - $\Phi 160$ - $\Phi 140$ - $\Phi 125$ - $\Phi 150$ ) ώστε να επιτευχθεί η σύνδεση με τον αξονικό ανεμιστήρα που εξασφαλίζει την παροχή του καυσαερίου.

#### 7.2.1.1 Πληρωτικό υλικό

Ως πληρωτικό υλικό και για τις δύο στήλες χρησιμοποιήθηκε τυχαία κατανεμημένο υλικό (random) τύπου Pall rings. Το συγκεκριμένο υλικό κατασκευάζεται από την εταιρεία The Pall Ring Company και έχει κυλινδρική μορφή με εσωτερικές διαμορφώσεις σε σχήμα πλέγματος που αυξάνουν την ειδική επιφάνεια. Για την συγκεκριμένη εφαρμογή επιλέχθηκαν πλαστικά pall rings μεγέθους 16 mm. Η ειδική επιφάνεια του συγκεκριμένου πληρωτικού υλικού δίνεται από τις προδιαγραφές κατασκευής του ίση με  $320 \text{ m}^2/\text{m}^3$  ενώ το βάρος του είναι  $110 \text{ kg}/\text{m}^3$ . Τα pall rings που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 7-4.



Σχήμα 7-4: Πληρωτικό υλικό Pall Rings

### 7.2.1.2 Σύστημα διαβροχής

Η ομοιόμορφη διανομή του υγρού διαλύματος της αμίνης εξασφαλίστηκε από κατάλληλο σύστημα ψεκασμού έτσι ώστε να καλύπτεται ολόκληρη η διατομή του απορροφητή. Το σύστημα διαβροχής της στήλης φαίνεται στο Σχήμα 7-5.



Σχήμα 7-5: Σύστημα διαβροχής απορροφητή

### 7.2.1.3 Σταγονοσυλλέκτης

Για την αποφυγή διαφυγής μεγάλης ποσότητας υγρών σταγονιδίων λόγω της ανοδικής ροής του αερίου από το άνω μέρος της στήλης, πάνω από το σύστημα διαβροχής τοποθετήθηκε αυτοσχέδιος σταγονοσυλλέκτης. Το πλέγμα του σταγονοσυλλέκτη προήλθε από κομμάτι δομημένου πληρωτικού υλικού κυψελωτής μορφής και κατασκευασμένο από PVC το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 7-6.



Σχήμα 7-6: Σταγονοσυλλέκτης

#### 7.2.1.4 Αξονικός Ανεμιστήρας

Για την εξασφάλιση σταθερής παροχής καυσαερίου, τοποθετήθηκε αξονικός ανεμιστήρας στην εγκάρσια διατομή στο κάτω τμήμα της διατομή της στήλης. Τα χαρακτηριστικά του ανεμιστήρα δίνονται στον Πίνακα 7-1. Η ρύθμιση της παροχής γίνεται με αναλογικό περιστρεφόμενο ρυθμιστή παροχής.

Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά αξονικού ανεμιστήρα

Τύπος	Turbo Plast 150
Κατασκευαστής	O.ERRE
κέλυφος	VO polymeric
Ισχύς(W)	75
Τάση V/Hz	230/50
Στροφές/λεπτό (rpm)	2450
Μέγιστη παροχή(m <sup>3</sup> /h)	460



Σχήμα 7-7: Αξονικός Ανεμιστήρας

#### 7.2.1.5 Κυκλοφορητής

Για την διοχέτευση του υγρού διαλύματος στην στήλη απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε κυκλοφορητής ειδικού τύπου από ορείχαλκο ο οποίος προσφέρει προδιαγραφές που τον καθιστούν ανώτερο ποιοτικά σε σχέση με τον χυτοσίδηρο. Βασικό του πλεονέκτημα είναι η αντοχή στην διαβρωτική συμπεριφορά του διαλύματος. Τα χαρακτηριστικά του κυκλοφορητή του Σχήμα 7-8 φαίνονται στον Πίνακα 7-2.

Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά κυκλοφορητή

Τύπος	EEM 20
Κατασκευαστής	Tellarini
Σώμα αντλίας και πτερωτή	Ορειχάλκινα
Στόμια εισόδου εξόδου	3/4"



Ισχύς	0.5 hp
Στροφές/λεπτό	2800
Μέγιστη παροχή	28 lt/min
Μέγιστο μανομετρικό	27 m



Σχήμα 7-8: Κυκλοφορητής

#### 7.2.1.6 Διάλυμα Μονοαιθανολαμίνης

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα Μονοαιθανολαμίνης. Προτιμήθηκε η ΜΕΑ καθώς πρόκειται για μία πολύ αποδοτική αμίνη και επιπλέον ήταν άμεσα διαθέσιμη στην ελληνική αγορά. Χρησιμοποιήθηκε ΜΕΑ καθαρότητας 99.7% η οποία αναμείχθηκε με νερό σε διάφορες περιεκτικότητες με τη χρήση μεταλλικού αναδευτήρα που περιστρεφόταν με τη χρήση δράπανου. Το δοχείο ποσότητας 210 kg που περιέχει ΜΕΑ φαίνεται στο Σχήμα 7-9.



Σχήμα 7-9: Δοχείο καθαρής Μονοαιθανολαμίνης

### 7.2.1.7 Δεξαμενές υγρού

Για την αποθήκευση του αρχικού διαλύματος χρησιμοποιήθηκε πλαστικό δοχείο χωρητικότητας 200 L από το οποίο γινόταν η τροφοδοσία του κυκλοφορητή με διάλυμα αμίνης. Το πλούσιο διάλυμα ΜΕΑ αποθηκευόταν σε πλαστικά δοχεία με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του σε μελλοντικές εφαρμογές αναγέννησης.

### 7.2.1.8 Πηγή καυσαερίου

Η πηγή του καυσαερίου που χρησιμοποιήθηκε είναι η μηχανή Stirling που βρίσκεται εγκατεστημένη στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής. Η τροφοδοσία της συγκεκριμένης μονάδας συμπαραγωγής γίνεται με φυσικό αέριο και τα προϊόντα της είναι ηλεκτρισμός και θερμότητα. Σε μία εφαρμογή εμπορικής χρήσης, ο ηλεκτρισμός θα εντασσόταν στο δίκτυο του ρεύματος, ενώ η θερμότητα θα χρησιμοποιούνταν για τηλεθέρμανση/τηλεψύξη ή για βιομηχανικές εφαρμογές. Τα πειράματα διεξήχθησαν με λειτουργία της μηχανής υπό πιέσεις 80 bar. Η σύσταση του καυσαερίου και άλλες παράμετροι για αυτές τις συνθήκες λειτουργίας δίνονται στον Πίνακα 7-3. Εκτός από την περιεκτικότητα σε CO<sub>2</sub>, CO και O<sub>2</sub> υιοθετήθηκε η παραδοχή ότι το υπόλοιπο καυσαέριο αποτελείται από ρύπους NO<sub>x</sub>, κυρίως N<sub>2</sub>O, οι οποίοι δεν αντιδρούν με το διάλυμα.

Πίνακας 7.3: Χαρακτηριστικά μηχανής Stirling

Πίεση bar	80
Ηλεκτρική ισχύς	5.3 kW
Θερμοκρασία καυσαερίου C°	40-46

### 7.2.2 Στήλη διατομής 10 cm

Για την επίτευξη πιο ικανοποιητικού ποσοστού δέσμησης κατασκευάστηκε μία δεύτερη στήλη μικρότερης κλίμακας με σκοπό την επεξεργασία μικρότερης παροχής καυσαερίου και αντίστοιχα μειωμένης παροχής υγρού. Λόγω της συγκεκριμένης μέγιστης παροχής που επιτυγχάνεται από τον κυκλοφορητή, η οποία ήταν σχετικά χαμηλή για την διατομή της μεγάλης διάταξης, κρίθηκε ότι η μικρότερη διατομή στήλης είναι καταλληλότερη για την πιο αποδοτική διαβροχή του πληρωτικού υλικού.

Η στήλη του Σχήματος 7-2 κατασκευάστηκε από πλαστικό αδιαφανή σωλήνα και έχει συνολικό ύψος 2.1 m. Η διατομή της στήλης είναι ίση με 10 cm. Η διάταξη κατασκευάστηκε σύμφωνα με την κατασκευή της αρχικής στήλης χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες συνδέσεις και εξαρτήματα για μικρότερη διατομή. Το σύστημα διαβροχής, ο κυκλοφορητής, το ροόμετρο, και το πληρωτικό υλικό παρέμειναν τα ίδια ενώ τοποθετήθηκε ο αξονικός ανεμιστήρας του Σχήματος 7-10, συνδεδεμένος με αναλογικό ρυθμιστικό παροχής.



Σχήμα 7-10: Αξονικός ανεμιστήρας διατομής 10 cm

### 7.2.3 Μετρητικές διατάξεις

Για την αξιολόγηση της λειτουργίας των πειραματικών διατάξεων τοποθετήθηκαν ορισμένες μετρητικές διατάξεις και χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα όργανα μέτρησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής.

#### 7.2.3.1 Θερμοζεύγη

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας σε διάφορα ύψη κατά μήκος της στήλης τοποθετήθηκαν θερμοζεύγη τύπου K. Το εύρος μέτρησης θερμοκρασιών των θερμοζευγών που χρησιμοποιήθηκαν είναι  $-50-204\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ο τύπος θερμοζεύγους που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 7-11.



Σχήμα 7-11: Θερμοζεύγος τύπου K

#### 7.2.3.2 Ροόμετρο πλωτήρα

Η παροχή του υγρού παρακολουθείται από ένα πλαστικό ροόμετρο πλωτήρα το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 7-12. Το ροόμετρο έχει μέγιστη παροχή 1000 L/h και φέρει στο σημείο εισόδου και εξόδου εσωτερικό σπείρωμα ( $\frac{3}{4}''$ ) για την παρεμβολή του στη σωληνογραμμή.



Σχήμα 7-12: Ροόμετρο πλωτήρα

### 7.2.3.3 Καταγραφέας δεδομένων – Data logger

Για την καταγραφή των μετρήσεων θερμοκρασίας κατά μήκος της στήλης και την αποθήκευση των τιμών που προκύπτουν από τα θερμοζεύγη χρησιμοποιήθηκε ένα καταγραφικό δεδομένων της εταιρείας RESOL. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-13 το καταγραφικό διαθέτει υποδοχές σύνδεσης όπου και τοποθετήθηκαν τα θερμοζεύγη και συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Σχήμα 7-13: Καταγραφέας δεδομένων

#### 7.2.3.4 Αναλυτής καυσαερίων

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του καυσαερίου σε CO<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής καυσαερίων της εταιρείας TESTO τύπος 327, ο οποίος φαίνεται στο Σχήμα 7-14.



Σχήμα 7-14: Αναλυτής καυσαερίων

#### 7.2.3.5 Αγωγιμόμετρο

Για την εκτίμηση της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> που έχει δεσμευθεί από το υγρό διάλυμα επιλέχθηκε ένα ψηφιακό αγωγιμόμετρο ως μία οικονομική και εύκολη λύση. Από δεδομένα της βιβλιογραφίας προέκυψε συσχετισμός της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του πλούσιου διαλύματος. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 7-15 και είναι τύπου HI8733 της εταιρείας Hanna.



Σχήμα 7-15: Αγωγιμόμετρο

### 7.3 Πειραματική διαδικασία

Για την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας ακολουθήθηκαν κάθε φορά τα εξής βήματα.

**Βήμα 1:** Προετοιμασία του υδατικού διαλύματος αμίνης με ανάμειξη συγκεκριμένων αναλογιών όγκου νερού προερχόμενου από γεώτρηση του ΕΜΠ και καθαρής αμίνης ΜΕΑ στο δοχείο χωρητικότητας 200 L.

**Βήμα 2:** Ρύθμιση του θερμοστάτη της αντίστασης στην επιθυμητή θερμοκρασία έτσι ώστε να θερμανθεί το διάλυμα αμίνης.

**Βήμα 3:** Έναρξη λειτουργίας της μηχανής Stirling έως πίεση 80 bar.

**Βήμα 4:** Έναρξη λειτουργίας κυκλοφορητή και ενεργοποίηση αξονικού ανεμιστήρα, έναρξη λογισμικού καταγραφής μετρήσεων θερμοκρασίας.

**Βήμα 5:** Παραλαβή δειγμάτων ανά τακτά χρονικά διαστήματα πλούσιου διαλύματος που εξέρχεται από τον απορροφητή και μέτρηση της αγωγιμότητάς τους, ανάλυση σύστασης καυσαερίου που εξέρχεται από το άνω μέρος του απορροφητή.

Για την πειραματική διερεύνηση της διαδικασίας σχεδιάστηκε και εκτελέστηκε μία σειρά πειραμάτων. Για τη στήλη μεγαλύτερης διαμέτρου πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές του Πίνακα 7-4. Στα διαφορετικά σενάρια δοκιμών μεταβάλλεται η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος, η παροχή του καυσαερίου και η αρχική θερμοκρασία του υγρού, παράγοντες σημαντικής επίδρασης όπως έχει ήδη προκύψει από τις προσομοιώσεις και την ανάλυση ευαισθησίας. Το Σενάριο 1 θεωρήθηκε ως περίπτωση αναφοράς και για τα επόμενα πειράματα μεταβλήθηκαν οι παράμετροι του Πίνακα 7-4 οι οποίες επισημαίνονται με γκρι χρώμα. Αντίστοιχα, ο Πίνακας 7-5 περιλαμβάνει τις δοκιμές που εκτελέστηκαν στην μικρότερη στήλη με δύο σενάρια που αντιστοιχούν σε διαφορετική περιεκτικότητα του αρχικού διαλύματος αμίνης.

Πίνακας 7.4: Συνθήκες πειραματικών δοκιμών – Στήλη διαμέτρου 20 cm

Στήλη 20 cm	1	2	3	4
Παροχή υγρού (l/h)	650	650	650	650
Συγκέντρωση αμίνης (%wt)	15	20	15	15
Παροχή αερίου (m <sup>3</sup> /h)	92	92	74	92
Αρχική θερμοκρασία υγρού (K)	38.8	39.1	31	42
Αρχική θερμοκρασία καυσαερίων (K)	43.5	43.1	41.8	43.1

Στήλη 20 cm	1	2	3	4
Περιεκτικότητα καυσαερίου σε CO <sub>2</sub>	9.5%	9.4%	9.5%	9.5%

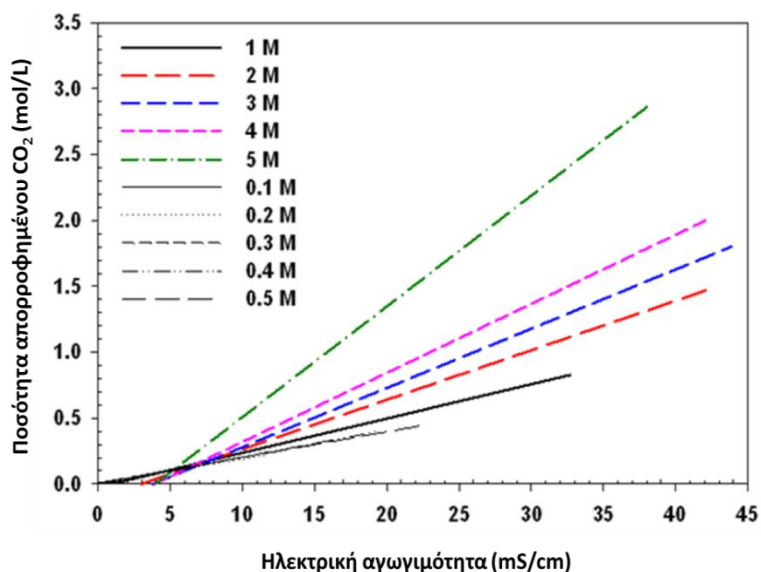
Πίνακας 7.5: Συνθήκες πειραματικών δοκιμών – Στήλη διαμέτρου 10 cm

Στήλη 10 cm	1	2
Παροχή υγρού (l/h)	310	300
Συγκέντρωση αμίνης (%wt)	30	15
Παροχή αερίου (m <sup>3</sup> /h)	28	28
Αρχική θερμοκρασία υγρού (K)	310.8	310.5
Αρχική θερμοκρασία καυσαερίων (K)	38	38
Περιεκτικότητα καυσαερίου σε CO <sub>2</sub>	6.7%	6.7%

#### 7.4 Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας

##### 7.4.1 Συσχέτιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας και λόγου απορρόφησης

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του πλούσιου διαλύματος επιλέχθηκε ως ένας εύκολος και οικονομικός τρόπος εκτίμησης του λόγου απορρόφησης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας του S.J Han [7.1] προκύπτει μία αναλογική σχέση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των διαλυμάτων MEA με το ποσό CO<sub>2</sub> που έχει απορροφηθεί από το διάλυμα. Η συσχέτιση των δύο μεγεθών φαίνεται στο Σχήμα 7-16 και δίνεται από την Εξίσωση (7.1), όπου EC η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε mS/cm και C η συγκέντρωση του διαλύματος. Ο τρόπος αυτός για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στο πλούσιο διάλυμα είναι προσεγγιστικός γιατί στην βιβλιογραφική πηγή πραγματοποιείται δέσμευση καθαρού CO<sub>2</sub> και όχι καυσαερίου. Θεωρητικά δεν δεσμεύεται άλλος ρύπος αλλά στην πράξη ίσως απορροφώνται με φυσική απορρόφηση μικρές ποσότητες NOx με αποτέλεσμα αποκλίσεις στο τελικό αποτέλεσμα.



Σχήμα 7-16: Πειραματική συσχέτιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας και απορροφημένου  $CO_2$

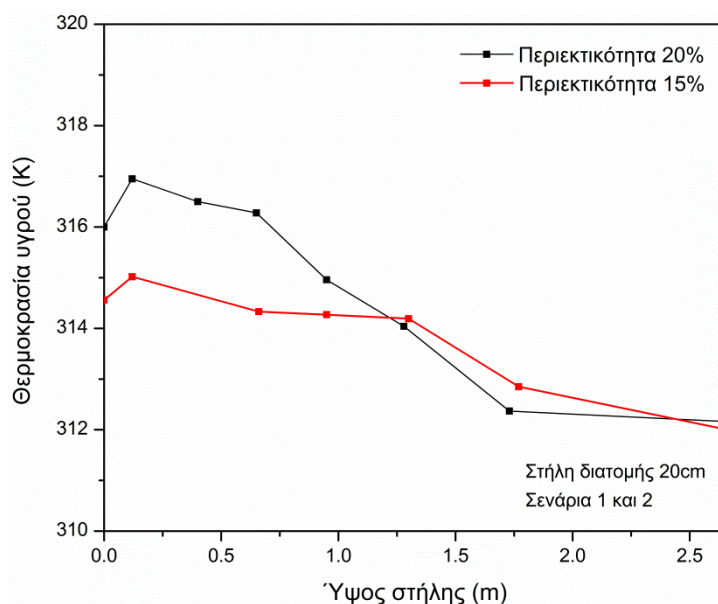
$$CO_2 \text{ (mmol } CO_2 L^{-1}) = (13.1 \cdot C + 7.79) \cdot EC - 79.3 \cdot C + 75.5 \quad (7.1)$$

#### 7.4.2 Πειραματικά αποτελέσματα

##### 7.4.2.1 Πειραματικά αποτελέσματα για την στήλη διατομής 20 cm

Στη στήλη διατομής 20 cm και ύψους 3 μέτρων (ύψος πληρωτικού υλικού 2.66 m) πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές του Πίνακα 7-4. Το Σχήμα 7-17 δείχνει την κατανομή των θερμοκρασιών κατά μήκος της στήλης για τα Σενάρια 1 και 2 τα οποία έχουν σχεδόν όμοιες συνθήκες με μόνη διαφορά στην περιεκτικότητα του διαλύματος με τιμές 15% και 20% κ.β. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι για μεγαλύτερη περιεκτικότητα η θερμοκρασία του υγρού αυξάνεται ελαφρώς, ιδιαίτερα στο κάτω μέρος της στήλης όπου πραγματοποιείται και το μεγαλύτερο τμήμα της δέσμησης. Η αγωγιμότητα του διαλύματος και το ποσοστό  $CO_2$  στο καυσαέριο εξόδου για τα Σενάρια 1 και 2 φαίνονται στον Πίνακα 7-6. Από τον πίνακα φαίνεται ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του πλούσιου διαλύματος παρουσίασε μικρή αύξηση για υψηλότερη αρχική συγκέντρωση του διαλύματος. Διαπιστώνουμε επίσης ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης από 15 σε 20% δεν επιδρά σημαντικά στο τελικό μοριακό κλάσμα στην έξοδο του καυσαερίου και συνεπώς στο ποσοστό δέσμησης αφού το τελικό ποσοστό αυξάνεται μόνο 2%.



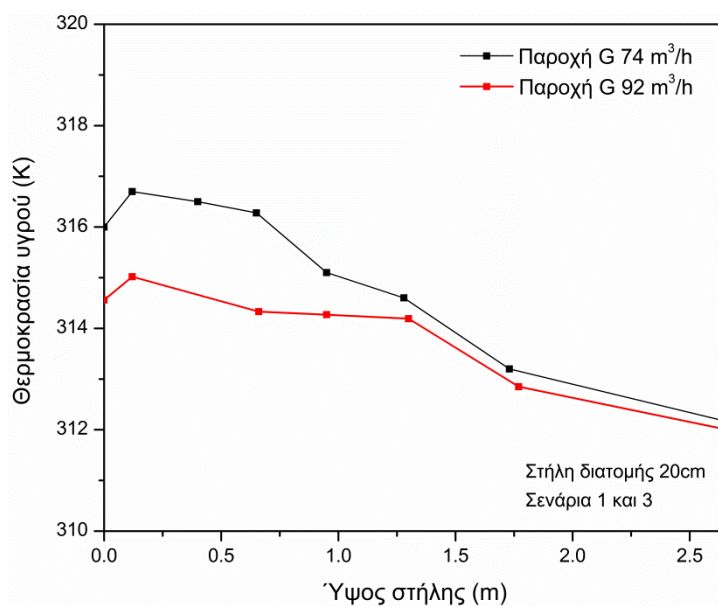


Σχήμα 7-17: Σενάρια 1 & 2 – Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ' ύψος της στήλης – Επίδραση περιεκτικότητας

Πίνακας 7.6: Στήλη Διατομής 20 cm - Πειραματικές μετρήσεις για τα Σενάρια 1 & 2

Πείραμα				
Συγκέντρωση ΜΕΑ % κ.β	Τιμή αγωγιμότητας (mS/cm)	Πειραματική τιμή απορροφημένου CO <sub>2</sub> (mol/L) *από Εξ. 7.1	Τελικό ποσοστό % CO <sub>2</sub> στο αέριο	Ποσοστό δέσμευσης CO <sub>2</sub> %
15 (Σενάριο 1)	6.2	0.13	3.9	59
20 (Σενάριο 2)	6.5	0.14	3.7	61

Στη συνέχεια, για να διαπιστωθεί η επίδραση της παροχής του καυσαερίου, μειώθηκε η παροχή του αερίου στα 74 m<sup>3</sup>/h (20%) διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες όμοιες με του Σεναρίου 1. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-18 η μείωση της παροχής του καυσαερίου διευκόλυνε την απορρόφηση και αυτό φαίνεται και στην κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος της στήλης, καθώς παρατηρούνται αυξημένες θερμοκρασίες σε σχέση με την περίπτωση αναφοράς. Ο Πίνακας 7-7 εμπεριέχει το ποσοστό δέσμευσης και την τιμή αγωγιμότητας του πλούσιου διαλύματος τα οποία επιβεβαιώνουν το αυξημένο ποσοστό δέσμευσης.

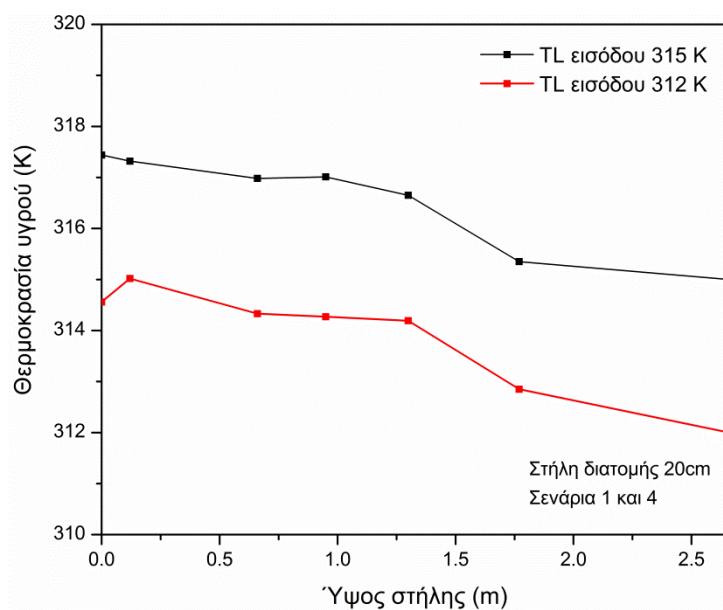


Σχήμα 7-18: Σενάρια 1& 3 – Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ'ύψος της στήλης –Επίδραση παροχής αερίου

Πίνακας 7.7: Στήλη Διατομής 20 cm - Πειραματικές μετρήσεις για τα Σενάρια 1 & 3

Πείραμα				
Παροχή αερίου	Τιμή αγωγιμότητας (mS/cm)	Πειραματική τιμή απορροφημένου CO <sub>2</sub> (mol/L) *από Εξ. 7.1	Τελικό ποσοστό % CO <sub>2</sub> στο αέριο	Ποσοστό δέσμευσης CO <sub>2</sub> %
92 m <sup>3</sup> /h (Σενάριο 1)	6.2	0.13	3.9	59
74 m <sup>3</sup> /h (Σενάριο 3)	8.9	0.25	2.9	69

Τέλος πραγματοποιήθηκε πειραματική δοκιμή με αυξημένη τιμή θερμοκρασίας εισόδου του υγρού (Σενάριο 4). Στο Σχήμα 7-19 συγκρίνεται το Σενάριο αναφοράς 1 με την περίπτωση αυξημένης αρχικής θερμοκρασίας υγρού. Το προφίλ θερμοκρασίας είναι σταθερά πάνω από το Σενάριο 1 και ακολουθείται από αντίστοιχα αυξημένη αγωγιμότητα και αυξημένο ποσοστό δέσμευσης όπως φαίνεται στον Πίνακα 7-8. Συγκεκριμένα, στο Σενάριο 4 πραγματοποιήθηκε δέσμευση κατά 63% ενώ για το Σενάριο 1 όπου υπήρχε χαμηλότερη αρχική θερμοκρασία του υγρού η δέσμευση ήταν 59%.



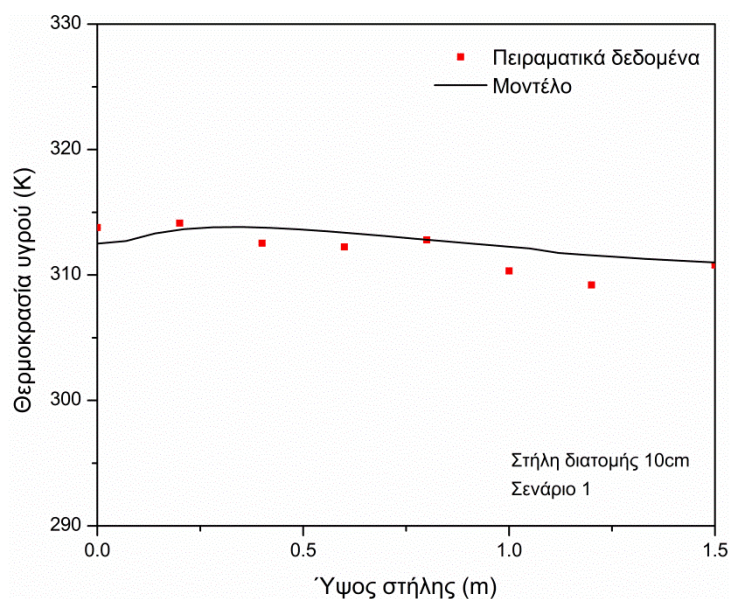
Σχήμα 7-19: Σενάριο 1 & 4– Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ'ύψος της στήλης – Επίδραση αρχικής θερμοκρασίας υγρού

Πίνακας 7.8: Στήλη Διατομής 20 cm - Πειραματικές μετρήσεις για τα Σενάρια 1 & 4

Πείραμα				
Αρχική θερμοκρασία υγρού	Τιμή αγωγιμότητας (mS/cm)	Πειραματική τιμή απορροφημένου CO <sub>2</sub> (mol/L) *από Εξ. 7.1	Τελικό ποσοστό % CO <sub>2</sub> στο αέριο	Ποσοστό δέσμευσης CO <sub>2</sub> %
312 K (Σενάριο 1)	6.2	0.13	3.9	59
315 K (Σενάριο 4)	8.1	0.21	3.5	63

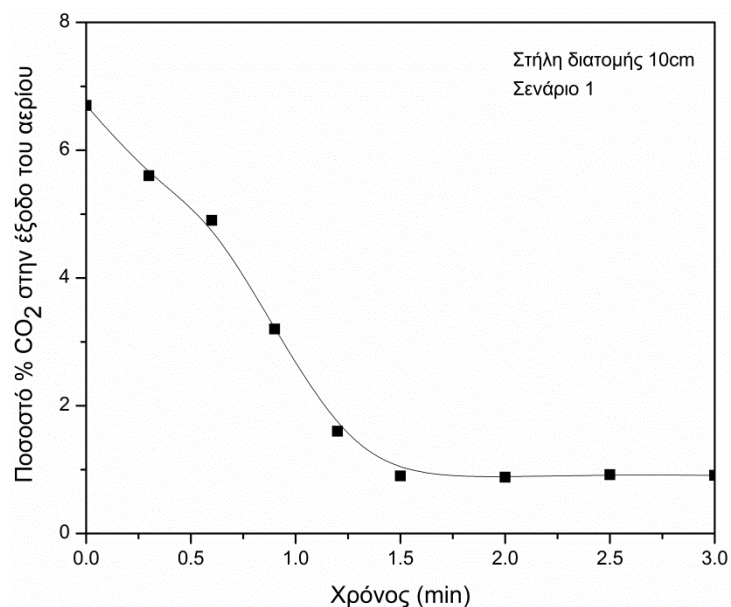
#### 7.4.2.2 Πειραματικά αποτελέσματα για την στήλη διατομής 10 cm και επικύρωση μοντέλου με χρήση πειραματικών δεδομένων

Στο Σχήμα 7-20 φαίνεται η επαλήθευση του μοντέλου που αναπτύχθηκε στην Ενότητα 4.1.1 χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά το Σενάριο 1 του Πίνακα 7-5. Οι πειραματικές τιμές έχουν προκύψει αφού αποκαταστάθηκε η μόνιμη κατάσταση του συστήματος μετά τα 2-3 λεπτά λειτουργίας. Από το διάγραμμα προκύπτει ικανοποιητική πρόβλεψη των θερμοκρασιών από το μοντέλο με μέγιστες αποκλίσεις ίσες με 1.3% στην κλίμακα Kelvin. Το προφίλ της θερμοκρασίας παρουσιάζει ένα μέγιστο προς το κάτω μέρος της στήλης όπου πραγματοποιείται και το μεγαλύτερο μέρος της δέσμευσης.



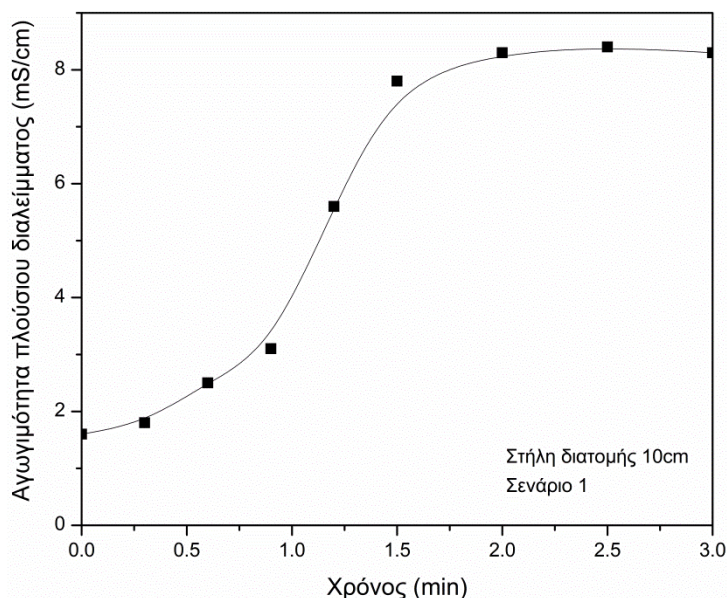
Σχήμα 7-20: Επαλήθευση στατικού μοντέλου με χρήση δεδομένων από την πειραματική διάταξη διατομής 10 cm – Σενάριο 1 – Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ' ύψος της στήλης

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η περιεκτικότητα επί τοις εκατό στο εξερχόμενο από τη στήλη καυσαέριο όπως μετρήθηκε με τον αναλυτή καυσαερίων για διάφορες χρονικές στιγμές έως τη σταθεροποίηση του φαινομένου. Στο σχήμα έχει χαραχθεί καμπύλη προσαρμογής των πειραματικών σημείων. Παρατηρούμε ότι για το πρώτο λεπτό δεν πραγματοποιείται σημαντική δέσμευση του ρύπου ενώ μετά το πρώτο λεπτό η συγκέντρωση στο εξερχόμενο ρεύμα αέρα μειώνεται δραματικά και φθάνει στο 0.6%. Η αντίστοιχη τελική περιεκτικότητα που προκύπτει από το στατικό μοντέλο είναι ίση με 0.8%. Με βάση την αρχική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο η οποία είναι ίση με 6.7 %, το τελικό ποσοστό δέσμευσης είναι 91%.



Σχήμα 7-21: Πειραματικά αποτελέσματα από τη διάταξη διατομής 10 cm - Σενάριο 1 - Ποσοστό CO<sub>2</sub> στο εξερχόμενο καυσαέριο

Αντίστοιχα μετρήθηκαν οι τιμές αγωγιμότητας στο εξερχόμενο από τη στήλη πλούσιο διάλυμα οι οποίες φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα. Παρατηρούμε ότι η αύξηση της αγωγιμότητας ακολουθεί το ποσοστό δέσμευσης του CO<sub>2</sub> και αυξάνεται σημαντικά μετά το πρώτο λεπτό λειτουργίας. Μετά τα δύο πρώτα λεπτά η λειτουργία φαίνεται να σταθεροποιείται.



Σχήμα 7-22: Πειραματικά αποτελέσματα από τη διάταξη διατομής 10 cm – Σενάριο 1 – Ποσοστό CO<sub>2</sub> στο εξερχόμενο καυσαέριο - Αγωγιμότητα πλούσιο διαλύματος

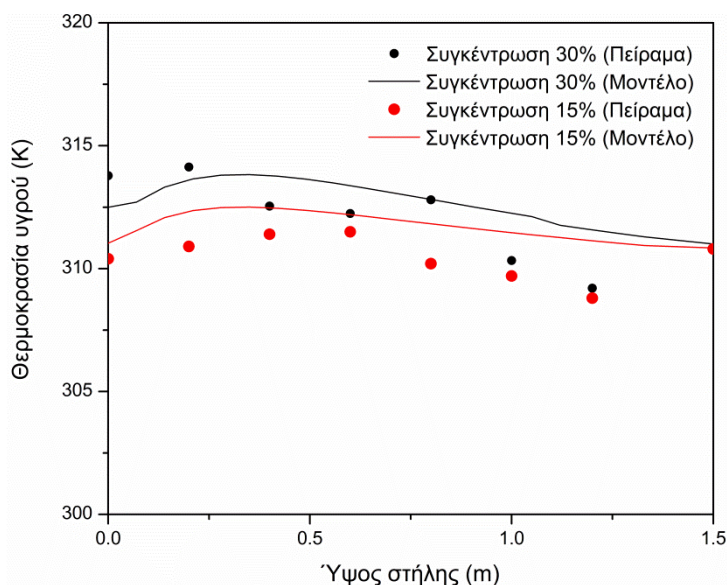
Στον παρακάτω πίνακα δίνεται η τιμή αγωγιμότητας η οποία «μεταφράστηκε» σε αντίστοιχες ποσότητες CO<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας την εξίσωση 7.1 και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα του μοντέλου. Η πειραματική τιμή της περιεκτικότητας CO<sub>2</sub> (mol/L) έχει απόκλιση 13% από την τιμή που προέκυψε από το μοντέλο.

Πίνακας 7.9: Σύγκριση πειραματικών τιμών απορροφημένης ποσότητας CO<sub>2</sub> με αποτελέσματα προσομοίωσης - Πειραματικά αποτελέσματα από τη διάταξη διατομής 10 cm – Σενάριο 1

Πείραμα		Προσομοίωση	
Τιμή αγωγιμότητας (mS/cm)	Πειραματική τιμή απορροφημένου CO <sub>2</sub> (mol/L)	Τιμή προσομοίωσης απορροφημένου CO <sub>2</sub> (mol/L)	Αντίστοιχη τιμή αγωγιμότητας (mS/cm)
8.3	0.30	0.26	7.8

Τα Σενάρια 1 και 2 εξετάζουν την επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος σε MEA στην θερμοκρασία του υγρού και στον τελικό λόγο απορρόφησης. Μελετήθηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις 15 και 30 % κ.β διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες σταθερές. Η επίδραση της συγκέντρωσης αμίνης στο επίπεδο απορρόφησης CO<sub>2</sub> συνεπάγεται διαφορές στην κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος της στήλης. Οι κατανομές των θερμοκρασιών για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 7-23. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η σύγκριση των πειραματικών σημείων με τα αποτελέσματα του μοντέλου. Παρατηρούμε ότι οι θερμοκρασίες στο υγρό διάλυμα κατά μήκος της στήλης είναι ελαφρώς χαμηλότερες για το διάλυμα μικρότερης

συγκέντρωση λόγω της μικρότερης ποσότητας CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται από την αμίνη μέσω εξώθερμης αντίδρασης.



Σχήμα 7-23: Σενάριο 1 & 2 – Κατανομή θερμοκρασίας υγρού καθ' ύψος της στήλης

Αντίστοιχα, οι τιμές αγωγιμότητας των δειγμάτων πλούσιου διαλύματος και το μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στο αέριο φαίνονται στον Πίνακα 7-10. Η αγωγιμότητα του πλούσιου διαλύματος μετά την παρέλευση του απαραίτητου χρόνου ώστε να αποκατασταθεί σταθερή λειτουργία φαίνεται να είναι μειωμένη για το διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης με αντίστοιχα αυξημένο ποσοστό CO<sub>2</sub> στο αέριο που φθάνει μόνο το 63%.

Πίνακας 7.10: Πειραματικές μετρήσεις για τα Σενάρια 1 & 2

Πείραμα				
Συγκέντρωση ΜΕΑ % κ.β	Τιμή αγωγιμότητας (mS/cm)	Πειραματική τιμή απορροφημένου CO <sub>2</sub> (mol/L)	Τελικό ποσοστό % CO <sub>2</sub> στο αέριο	Ποσοστό δέσμευσης CO <sub>2</sub> %
30 (Σενάριο 1)	8.3	0.30	0.6	91
15 (Σενάριο 2)	6.7	0.19	2.5	63

### 7.4.3 Υπολογισμός σφαλμάτων μετρήσεων

#### 7.4.3.1 Η έννοια του σφάλματος

Ως σφάλμα ορίζεται η διαφορά μεταξύ της μετρούμενης τιμής ενός μεγέθους από την “πραγματική” του τιμή. Η αληθινή αυτή τιμή δεν είναι σχεδόν ποτέ γνωστή και για το λόγο αυτό συνήθως συνοδεύουμε τα αποτελέσματά μας με μία εκτίμηση του σφάλματος που ονομάζεται και αβεβαιότητα. Δύο ειδών σφάλματα υπεισέρχονται σε μια μέτρηση, τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα [7.2].

**Συστηματικό σφάλμα** ή αλλιώς σταθερό σφάλμα είναι το σφάλμα μέτρησης που οφείλεται σε συστηματικές μεταβολές και παραμένει σταθερό σε μία σειρά μετρήσεων. Τα

συστηματικά σφάλματα μπορεί να οφείλονται στην ατελή βαθμονόμηση του οργάνου, στη λανθασμένη χρήση του, στο υποκειμενικό σφάλμα του παρατηρητή όταν πρόκειται για αναλογικό όργανο, σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες από τις συνθήκες βαθμονόμησης, σε κακή τοποθέτηση του οργάνου κ.α. Τα συστηματικά σφάλματα τείνουν να μετατοπίσουν όλες τις μετρήσεις με συστηματικό τρόπο, έτσι ώστε η μέση τιμή να είναι μετατοπισμένη προς μία διεύθυνση π.χ. εάν ένας χάρακας είναι φθαρμένος, η μέτρηση κάθε μήκους θα έχει σταθερό συστηματικό σφάλμα που είναι ανεπηρέαστο από την επαναληψιμότητα της μέτρησης. Ο μόνος τρόπος να ποσοτικοποιηθεί το σφάλμα, δηλαδή να εκτιμηθεί σωστά η τάξη μεγέθους του, είναι να συγκριθεί το χρησιμοποιούμενο όργανο με άλλο, που θεωρείται πρότυπο.

**Τυχαίο σφάλμα** ή πειραματικό σφάλμα ονομάζεται το σφάλμα που οφείλεται σε τυχαίες μεταβολές και ποικίλει από μέτρηση σε μέτρηση. Το τυχαίο σφάλμα μπορεί να οφείλεται σε διακυμάνσεις των πειραματικών συνθηκών, σε ανεπαρκή ανάγνωση του οργάνου, σε στιγμιαίες διαταραχές που συμβαίνουν σε ακαθόριστα χρονικά διαστήματα κ.α.

Τα μεγέθη που συντελούν στον υπολογισμό των εξαρτημένων μεγεθών του πειράματος αποτελούν συναρτήσεις των ανεξάρτητων παραμέτρων του εκάστοτε πειράματος. Έτσι κρίνεται απαραίτητο να υπολογιστεί το **σφάλμα διάδοσης** σε κάθε μέγεθος το οποίο προέκυψε από μαθηματικές σχέσεις. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας υπολογίστηκαν ως εξαρτημένες μεταβλητές το απορροφημένο CO<sub>2</sub>, ως συνάρτηση της αγωγιμότητας, και το ποσοστό δέσμευσης του CO<sub>2</sub> από το αρχικό και τελικό μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στο καυσάεριο. Για το υπολογισμό του σφάλματος αυτών των παραμέτρων είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του σφάλματος γραμμικής συνάρτησης (Εξίσωση 7.1) και πηλίκου (ποσοστό δέσμευσης).

Η σχέση 7.1 μπορεί να θεωρηθεί σχέση της μορφής  $ax+b$  και το σφάλμα που προκύπτει είναι ίσο με το γινόμενο του σφάλματος της ανεξάρτητης μεταβλητής  $x$ , δηλαδή της αγωγιμότητας  $EC$  και της σταθεράς  $a$ , θεωρώντας την περιεκτικότητα σταθερή.

Για το πηλίκο 2 ανεξάρτητων μεταβλητών  $\alpha$  και  $\beta$ , το σφάλμα διάδοσης υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$C_{πηλ} = \sqrt{C_{\alpha}^2 + C_{\beta}^2} \quad (7.2)$$

,όπου  $C$  το σχετικό σφάλμα κάθε παραμέτρου από το οποίο υπολογίζεται το σφάλμα της μέτρησης.

Στην παρούσα έρευνα διενεργήθηκαν μετρήσεις για διαφορετικά σενάρια λειτουργίας. Επειδή οι συνθήκες κάθε πειράματος διαφέρουν το σφάλμα που είναι δυνατό να υπολογιστεί είναι το συστηματικό σφάλμα ή αβεβαιότητα που οφείλεται στη βαθμονόμηση του οργάνου όπως αυτό δίνεται από τον κατασκευαστή. Για τις θερμοκρασίες που λήφθηκαν για τις οποίες η λήψη μετρήσεων ήταν αυτοματοποιημένη ανά 5 sec και όχι χειροκίνητη λήφθηκε η μέση τιμή των θερμοκρασιών αφού θεωρήθηκε ότι αποκαταστάθηκε η σταθερή λειτουργία της διάταξης.

#### 7.4.3.2 Υπολογισμός αβεβαιότητας οργάνων μέτρησης

Για τον υπολογισμό των αβεβαιότητων των μετρήσεων που λήφθηκαν είναι απαραίτητη η γνώση της ακρίβειας μέτρησης που δίνεται από τον κατασκευαστή του κάθε οργάνου.

##### Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (EC)

Βάση των προδιαγραφών του οργάνου στη μέτρηση της αγωγιμότητας παρουσιάζεται συστηματικό σφάλμα ίσο με  $\pm 1\%$  της μετρούμενης ένδειξης.

##### Θερμοκρασία διαλύματος και καυσαερίου

Η μέτρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος πραγματοποιήθηκε με θερμοζεύγη τύπου K τοποθετημένα κατά μήκος της στήλης και στον αγωγό που συνδέει την καμινάδα με τον απορροφητή. Το συστηματικό του σφάλμα ισούται  $\pm 0,5$  °C.

##### Ποσοστό CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο

Το ποσοστό CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο υπολογίζεται από το όργανο, σύμφωνα με το εγχειρίδιο χρήσης, έμμεσα από το ποσοστό O<sub>2</sub> στο καυσαέριο και το είδος καυσίμου. Για την περίπτωση του φυσικού αερίου το ποσοστό % CO<sub>2</sub> υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση.

$$CO_2 = \frac{CO_{2max}(21-O_2)}{21} \quad (7.3)$$

Όπου O<sub>2</sub> το ποσοστό οξυγόνου % στο μετρούμενο καυσαέριο και CO<sub>2max</sub> σταθερά που δίνεται από τον κατασκευαστή ανάλογα με το καύσιμο η οποία για την περίπτωση του φυσικού αερίου είναι ίση με 11.8 %. Η αβεβαιότητα μέτρησης του οξυγόνου δίνεται ίση με  $\pm 0.2\%$ . Συνεπώς, η αβεβαιότητα υπολογισμού του ποσοστού CO<sub>2</sub> υπολογίζεται ως εξής:

$$|\varepsilon_{CO_2}| = \frac{CO_{2max}}{21} |\varepsilon_{O_2}| = 0.6 |\varepsilon_{O_2}| = 0.6 \cdot 0.002 \cdot O_2 = 0.0012 \cdot O_2 \quad (7.4)$$

#### 7.4.3.3 Υπολογισμός σφαλμάτων ανεξάρτητων και εξαρτημένων μεταβλητών

Στα πλαίσια των πειραματικών μετρήσεων μετρήθηκαν άμεσα η θερμοκρασία του υγρού, η τελική αγωγιμότητα εξόδου και το ποσοστό CO<sub>2</sub> στην είσοδο και στην έξοδο της στήλης. Από τα μεγέθη αυτά υπολογίστηκαν ως εξαρτημένες μεταβλητές το ποσοστό δέσμευσης του CO<sub>2</sub> και η περιεκτικότητα του διαλύματος σε CO<sub>2</sub> μέσω της Εξίσωσης (7.1.). Από τη μέτρηση των θερμοκρασιών είναι διαθέσιμα δεδομένα ανά 5 sec και έτσι είναι δυνατόν να υπολογιστεί με ακρίβεια και το τυχαίο σφάλμα των μετρήσεων με την παραδοχή ότι οι συνθήκες του πειράματος παρέμειναν σταθερές κατά τη διάρκεια λήψης μετρήσεων. Η αγωγιμότητα και το ποσοστό CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο μετρήθηκαν με όργανα χειρός και λήφθηκε μία μέτρηση, συνεπώς υπολογίστηκε το συστηματικό σφάλμα από τις προδιαγραφές του οργάνου.

##### Θερμοκρασία διαλύματος

Όπως προαναφέρθηκε οι τιμές της θερμοκρασίας του υγρού διαλύματος λήφθηκαν με αυτοματοποιημένο τρόπο μέσω του καταγραφέα δεδομένων ανά 5 sec και υπολογίστηκε η μέση τιμή των θερμοκρασιών αφού αποκαταστάθηκε η σταθερή λειτουργία. Το



συστηματικό σφάλμα μέτρησης των θερμοκρασιών είναι  $|\varepsilon_{T_{\text{συστ.}}}| = \overline{TL} \pm 0.5$ , ενώ το ολικό σφάλμα των θερμοκρασιών μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\varepsilon_{\text{ολτ}} = \sqrt{\varepsilon_{T_{\text{συστ.}}} + \varepsilon_{T_{\text{τυχ.}}}} \quad (7.5)$$

Όπου  $\varepsilon_{T_{\text{τυχ.}}}$  το τυχαίο σφάλμα που υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$\varepsilon_{T_{\text{τυχ.}}} = 3\sigma \quad (7.6)$$

Η ισοδυναμία του τυχαίου σφάλματος με τρεις τυπικές αποκλίσεις βασίζεται στη παραδοχή στατιστικών ερευνών.

### **Ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub>**

Το ποσοστό δέσμευσης του CO<sub>2</sub> υπολογίζεται ως εξής:

$$\eta = \frac{\text{CO}_{2\text{εισ}} - \text{CO}_{2\text{εξ}}}{\text{CO}_{2\text{εισ}}} \quad (7.7)$$

Συνεπώς, η αβεβαιότητα υπολογισμού του ποσοστού δέσμευσης είναι ίση με:

$$|\varepsilon_{\sigma_{\text{χετ.}\eta}}| = \sqrt{\varepsilon_{\sigma_{\text{χετ.CO}_2\text{αρχ}}}^2 + \varepsilon_{\sigma_{\text{χετ.CO}_2\text{τελ}}}^2} \quad (7.8)$$

### **Περιεκτικότητα CO<sub>2</sub> στο διάλυμα (mol/L)**

Η περιεκτικότητα του CO<sub>2</sub> υπό μοριακή μορφή ή μορφή των παραγόμενων προϊόντων εκτιμήθηκε μέσω της Εξίσωσης (7.1). Συνεπώς, η αβεβαιότητα του υπολογισμού της βρίσκεται από την παρακάτω εξίσωση. Στην εξίσωση υπεισέρχεται και η συγκέντρωση C του διαλύματος σε ΜΕΑ η αβεβαιότητα της οποίας δεν είναι δυνατό να εκτιμηθεί αφού η ανάμειξη του διαλύματος έγινε με δοχεία συγκεκριμένου όγκου.

$$|\varepsilon_{C_{\text{CO}_2}}| = (13.1 \cdot C + 7.79) \cdot |\varepsilon_{EC}| \quad (7.9)$$

Με βάση τα παραπάνω υπολογίζονται οι αβεβαιότητες για κάθε Σενάριο και δίνονται στους παρακάτω Πίνακες.

Πίνακας 7.11: Τυπικές αποκλίσεις θερμοκρασιών

Στήλη διατομής 20 cm								
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
	Είσοδος Z=0	Z= 0.12	Z=0.4	Z=0.66	Z=0.95	Z=1.28	Z=1.77	Έξοδος Z=2.66
<b>Σενάριο 1</b>	0.324	0.397	-	0.282	0.583	0.732	0.851	0.462
<b>Σενάριο 2</b>	1.193	0.603	0.728	0.5612	0.752	0.952	0.235	0.458
<b>Σενάριο 3</b>	0.895	0.401	0.584	0.952	0.152	0.953	0.857	0.647
<b>Σενάριο 4</b>	1.021	0.542	0.952	0.579	0.685	0.158	0.658	0.731
Διατομή στήλης 10 cm								
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
	Είσοδος Z=0	Z= 0.20	Z=0.40	Z=0.60	Z=0.80	Z=1.00	Z=1.20	Έξοδος Z=1.5
<b>Σενάριο 1</b>	0.264	0.335	0.507	0.255	2.251	0.951	0.357	0.496
<b>Σενάριο 2</b>	0.485	0.684	0.368	0.249	0.831	0.745	0.856	1.241

Πίνακας 7.12: Ολικά σφάλματα θερμοκρασιών

Στήλη διατομής 20 cm								
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
	Είσοδος Z=0	Z= 0.12	Z=0.4	Z=0.66	Z=0.95	Z=1.28	Z=1.77	Έξοδος Z=2.66
<b>Σενάριο 1</b>	1.093	1.292		0.983	1.819	2.252	2.602	1.473
<b>Σενάριο 2</b>	3.614	1.877	2.241	1.756	2.311	2.899	0.864	1.462
<b>Σενάριο 3</b>	2.731	1.303	1.822	2.899	0.677	2.902	2.619	2.004
<b>Σενάριο 4</b>	3.104	1.701	2.899	1.808	2.115	0.689	2.036	2.249

Διατομή στήλης 10 cm								
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
	Είσοδος Z=0	Z= 0.20	Z=0.40	Z=0.60	Z=0.80	Z=1.00	Z=1.20	Έξοδος Z=1.5
<b>Σενάριο 1</b>	0.937	1.123	1.601	0.914	6.771	2.896	1.182	1.570
<b>Σενάριο 2</b>	1.539	2.112	1.212	0.899	2.543	2.290	2.616	3.756

Πίνακας 7.13: Αβεβαιότητα μέτρησης ανεξάρτητων και εξαρτημένων μεταβλητών

Πειραματικές δοκιμές	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Απορροφημένο CO <sub>2</sub> (mol/L)	Τελικό ποσοστό % CO <sub>2</sub> στο αέριο	Ποσοστό δέσμευσης CO <sub>2</sub> %
<b>Στήλη 20 cm</b>				
<b>Σενάριο 1</b>	0.0620	0.0028	0.0013	0.0844
<b>Σενάριο 2</b>	0.0650	0.0037	0.0015	0.0956
<b>Σενάριο 3</b>	0.0250	0.0011	0.0005	0.0022
<b>Σενάριο 4</b>	0.0810	0.0036	0.0015	0.0954
<b>Στήλη 10 cm</b>				
<b>Σενάριο 1</b>	0.0830	0.0037	0.0196	1.7897
<b>Σενάριο 2</b>	0.0670	0.0039	0.0046	0.3050

## 7.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 7

Στο Κεφάλαιο 7 περιγράφεται η εγκατάσταση δύο στηλών χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών. Εγκαταστάθηκε μία στήλη απορρόφησης με πληρωτικό υλικό, διατομής 20 cm και συνολικού ύψους 3 m και μία μικρότερη διατομής 10 cm και συνολικού ύψους 2 m. Οι διατάξεις κατασκευάστηκαν εξ' ολοκλήρου στο εργαστήριο με υλικά χαμηλού κόστους και λειτουργούν με διάλυμα MEA και τυχαία κατανεμημένο πληρωτικό υλικό Pall Rings.

Αρχικά, αξιολογήθηκε η μεγαλύτερη στήλη διατομής 20 cm, εξετάζοντας την επίδραση της αρχικής περιεκτικότητας του διαλύματος της αμίνης, της αρχικής θερμοκρασίας του υγρού και της παροχής καυσαερίου στην απόδοση του συστήματος. Διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό δέσμευσης για όλα τα εξεταζόμενα σενάρια κυμαίνεται μεταξύ 59-69%. Η αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος από 15% κ.β σε 20% επιφέρει αύξηση του ποσοστού απορρόφησης από 59% σε 61% και αντίστοιχα αυξημένες θερμοκρασίες όπως φαίνεται και από την κατανομή των θερμοκρασιών κατά μήκος της στήλης. Αντίστοιχα, η αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου του υγρού στη στήλη οδήγησε σε αύξηση του ποσοστού δέσμευσης CO<sub>2</sub> από 59% για την περίπτωση αναφοράς σε 63%. Η μείωση της παροχής του καυσαερίου επέφερε τη μεγαλύτερη βελτίωση με το ποσοστό δέσμευσης να φθάνει το 69%. Παρά τη μεταβολή των παραμέτρων και το ικανοποιητικό ύψος της στήλης, παρατηρήθηκε ότι για κανένα σενάριο δεν βελτιώθηκε σημαντικά η απόδοση του απορροφητή ως προς το ποσοστό δέσμευσης. Πιθανόν, το γεγονός αυτό να οφείλεται στις παροχές των ρευστών οι οποίες είναι μικρές για τη διατομή της στήλης με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται σωστή διαβροχή του πληρωτικού υλικού.

Για το λόγο αυτό, κατασκευάστηκε και μία δεύτερη στήλη μικρότερης διατομής 10 cm και συνολικού ύψους 2 m, στην οποία διοχετεύτηκαν μικρότερες παροχές υγρού και αερίου αλλά και καυσαέριο χαμηλότερης περιεκτικότητας σε CO<sub>2</sub>. Η δέσμευση σε αυτήν την περίπτωση έφθασε το ποσοστό 91 % για διάλυμα περιεκτικότητας 30% κ.β. ενώ για την περίπτωση διαλύματος περιεκτικότητας 15% κ.β. δεσμεύθηκε μόνο το 63% του διαθέσιμου CO<sub>2</sub>. Όπως διαπιστώθηκε, από τα πειραματικά δεδομένα, η διάταξη σταθεροποιήθηκε σε σταθερή λειτουργία περίπου 3 λεπτά μετά την έναρξη της διαδικασίας.

Γενικά, και για τις δύο διατάξεις η αύξηση του ποσοστού δέσμευσης συνοδεύεται από αντίστοιχα αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα του πλούσιου διαλύματος.

### **7.6 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7**

- [7.1] Han J S., Wee J H. Estimation of the Amount of CO<sub>2</sub> Absorbed by Measuring the Variation of Electrical Conductivity in Highly Concentrated Monoethanolamine Solvent Systems. *Journal of Chemical Engineering data*. 2016;61(2):712-720
- [7.2] Σμόπουλος Σ.Ε. Μετρήσεις Τεχνικών Μεγεθών. Αθήνα; 1989



## **8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

## 8.1 Επισκόπηση της Διατριβής

### 8.1.1 Επισκόπηση της βιβλιογραφίας

Οι τεχνολογίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα έχουν προταθεί ως μία ελκυστική και άμεση λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος της αύξησης των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα λόγω της εκτεταμένης χρήσης συμβατικών καυσίμων, τα οποία προβλέπεται ότι θα παραμείνουν στο ενεργειακό μείγμα τουλάχιστον έως το 2050. Πραγματοποιήθηκε επισκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με τις διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Οι πιο ώριμες τεχνολογικά μέθοδοι δέσμευσης CO<sub>2</sub> είναι η απορρόφηση και η προσρόφηση, παρόλα αυτά οι ερευνητές διερευνούν την αντιμετώπιση προβλημάτων που καθυστερούν την ευρεία εφαρμογή τους και σχετίζονται κυρίως με το σημαντικό ενεργειακό κόστος που συνοδεύει τη λειτουργία τους. Η τεχνολογία της χημικής απορρόφησης εξελίσσεται συνεχώς με τη δημιουργία καινοτόμων διαλυμάτων που συνδυάζουν υψηλή απόδοση και χαμηλή ενέργεια αναγέννησης αλλά και εναλλακτικών διατάξεων για την εντατικοποίηση της διεργασίας. Από την άλλη, η απόδοση των φυσικών προσροφητών ενισχύεται με τον εμποτισμό τους με χημικά διαλύματα, όπως είναι οι αμίνες. Μία ακόμα πολύ αποδοτική κατηγορία προσροφητών που εξελίσσεται συνεχώς είναι οι μεταλλικές οργανικές δομές οι οποίες μελετώνται στην παρούσα φάση με σκοπό την ωρίμανση της τεχνολογίας.

### 8.1.2 Ανάπτυξη στατικού μοντέλου χημικής απορρόφησης και ανάλυση ευαισθησίας

Η στατική λειτουργία μιας τυπικής διάταξης χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα προσομοιώθηκε μέσω υπολογιστικού κώδικα που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της έρευνας στο λογισμικό Matlab. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε προσομοιώνει την λειτουργία του απορροφητή και του τμήματος αναγέννησης της διάταξης, δηλαδή τον εκροφητή και τον αναβραστήρα. Το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για να προσομοιώσει τη λειτουργία της διάταξης με δύο διαλύματα αμινών της MEA και της AMP. Το μοντέλο του απορροφητή επικυρώθηκε και για τους δύο τύπους διαλυμάτων προσομοιώνοντας πιλοτικές εγκαταστάσεις από τη βιβλιογραφία ενώ το μοντέλο του αναγεννητή επικυρώθηκε για διάλυμα MEA. Η ακρίβεια των προβλέψεων των διαφόρων παραμέτρων κρίθηκε ικανοποιητική συγκρινόμενες με τα πειραματικά δεδομένα.

Για το διάλυμα AMP πραγματοποιήθηκε εκτενής παραμετρική ανάλυση στον απορροφητή, μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους λειτουργίας. Για την παραμετρική ανάλυση στον αναβραστήρα χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη μεγάλης κλίμακας από τη βιβλιογραφία που χρησιμοποιεί MEA ώστε να υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα και για τις δύο στήλες. Από την παραμετρική διερεύνηση και την μελέτη ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε για τον απορροφητή και τον εκροφητή, προκύπτουν τα εξής:

- Η αρχική παροχή εισόδου του καυσαερίου στον απορροφητή αποτελεί την παράμετρο με τη μεγαλύτερη επιρροή στην απόδοση του συστήματος, δηλαδή στο τελικό ποσοστό απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Η αύξηση της παροχής του αερίου, με σταθερή την παροχή του υγρού διαλύματος, δυσχεραίνει την απορρόφηση καθώς υπάρχει



μεγαλύτερη διαθέσιμη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα προς δέσμευση. Η αύξηση της παροχής του αερίου επηρεάζει επίσης σημαντικά την θερμοκρασία εξόδου του υγρού διαλύματος από τον απορροφητή καθώς μείωση του επιπέδου δέσμευσης συνεπάγεται και μειωμένη θερμοκρασία εξόδου λόγω του έντονα εξώθερμου χαρακτήρα του φαινομένου της χημικής απορρόφησης.

- Η δεύτερη σημαντική παράμετρος που φαίνεται να επιδρά στην απόδοση της δέσμευσης στον απορροφητή είναι η αρχική θερμοκρασία εισόδου του υγρού διαλύματος. Η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ της αμίνης και του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνοντας το ποσοστό δέσμευσης. Η θετική αυτή επίδραση της θερμοκρασίας οφείλεται στην ιδιαίτερη φύση της κινητικής των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Μιας και πρόκειται για αντιστρεπτές αντιδράσεις, οι προς τα εμπρός αντιδράσεις είναι κυρίαρχες σε συγκεκριμένες χαμηλές θερμοκρασίες ενώ οι αντίστροφες ευνοούνται από υψηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς, έχει παρατηρηθεί ότι η θετική αυτή επίδραση υφίσταται έως ένα συγκεκριμένο όριο θερμοκρασίας.
- Μία ακόμα σημαντική παράμετρος που επιδρά στο ποσοστό απορρόφησης είναι ο τύπος του πληρωτικού υλικού. Μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια εξασφαλίζει αποδοτικότερη διαβροχή και ευνοεί τη διαδικασία απορρόφησης. Επιπλέον, τα δομημένα υλικά είναι πιο αποδοτικά από τα τυχαία καταναμημένα.
- Η αρχική θερμοκρασία του αερίου και ο αρχικός λόγος απορρόφησης έχουν μικρότερη επίδραση στις εξαρτημένες μεταβλητές που εξετάστηκαν, δηλαδή το ποσοστό δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα και την θερμοκρασία εξόδου του υγρού στον απορροφητή.
- Η απαιτούμενη ενέργεια στο τμήμα αναγέννησης μειώνεται για μειωμένες παροχές αερίου. Μειωμένες παροχές αερίου σημαίνει μικρότερη δεσμευμένη ποσότητα CO<sub>2</sub> και συνεπώς λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια για την αναγέννηση του διαλύματος. Γενικά, η απαιτούμενη ενέργεια αναγέννησης ακολουθεί το ποσοστό απορρόφησης και είναι αυξημένη για υψηλότερες αποδόσεις δέσμευσης. Η θερμοκρασία κατά μήκος του αναγεννητή παραμένει σχετικά ανεπηρέαστη από μεταβολές στην παροχή του αερίου.

Από την προσομοίωση της ολοκληρωμένης διάταξης προέκυψε ότι το ενεργειακό κόστος του συστήματος είναι 7.6 MJ/kg δεσμευόμενου CO<sub>2</sub>.

### 8.1.3 Θερμοδυναμική ανάλυση συστήματος χημικής απορρόφησης και σύγκριση δύο διαλυμάτων

Η χρήση επτά υδατικών διαλυμάτων προσομοιώθηκε στο Aspen Plus και διαπιστώθηκε ότι η MEA και το μείγμα MDEA/PZ ή αλλιώς a-MDEA παρουσιάζουν μεγαλύτερη απορροφητικότητα από άλλα διαλύματα. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε με κριτήριο το ποσοστό απορρόφησης στον απορροφητή. Για τα δύο αυτά χημικά διαλύματα μοντελοποιήθηκε ολοκληρωμένη διάταξη χημικής απορρόφησης με σκοπό να συγκριθούν οι δύο περιπτώσεις με όρους της θερμοδυναμικής και συγκεκριμένα με κριτήριο τους ολικούς και επιμέρους εξεργειακούς βαθμούς απόδοσης καθώς και την απαιτούμενη για την αναγέννηση ενέργεια στον αναβραστήρα. Από τις προσομοιώσεις προέκυψε ότι το σύστημα που λειτουργεί με το διάλυμα a-MDEA παρουσιάζει υψηλότερους εξεργειακούς

βαθμούς απόδοσης τόσο μακροσκοπικά για όλο το σύστημα αλλά και για τις δύο επιμέρους στήλες. Συγκεκριμένα, ο ολικός εξεργειακός βαθμός απόδοσης του συστήματος MEA είναι ίσος με 22.2 % ενώ για το σύστημα α-MDEA φθάνει το 25.4%. Οι εξεργειακοί βαθμοί απόδοσης για τις στήλες είναι για τον απορροφητή 16.3% και 22.6% για την MEA και α-MDEA αντίστοιχα ενώ για τον αναγεννητή 27.8% και 34.3%. Συγκρίνοντας τις δύο περιπτώσεις ως προς την ενέργεια αναγέννησης η διάταξη που χρησιμοποιεί α-MDEA απαιτεί λιγότερη ενέργεια στον αναβραστήρα ίση με 151 kW, 5% χαμηλότερη σε σχέση με την περίπτωση της MEA.

#### 8.1.4 Διερεύνηση επιλεκτικότητας MEA και MDEA κατά την ταυτόχρονη δέσμευση CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S

Στα πλαίσια της έρευνας διερευνήθηκε μία ακόμα διαδεδομένη εφαρμογή της χημικής απορρόφησης κατά την οποία πραγματοποιείται ταυτόχρονη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα και υδρόθειου από ρεύματα φυσικού αερίου, υπό υψηλή πίεση. Η αμίνη MDEA μελετήθηκε συγκριτικά με την MEA ως μία αμίνη ιδιαίτερα επιλεκτική ως προς το υδρόθειο σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα. Προσομοιώθηκαν διάφοροι λόγοι παροχών L/G με σκοπό να διαπιστωθεί η επίδρασή του λόγου στο επίπεδο δέσμευσης κάθε ρύπου. Διαπιστώθηκε ότι η MEA για αυξημένους λόγους παροχών αυξάνει ελαφρώς την επιλεκτικότητά της ως προς το υδρόθειο. Από τη διερεύνηση για το διάλυμα MDEA προέκυψε ότι η αύξηση της παροχής καυσαερίου για σταθερή παροχή υγρού διαλύματος επιδρά αρνητικά στην απορρόφηση του CO<sub>2</sub> ενώ έχει αμελητέα επίδραση στην δέσμευση του H<sub>2</sub>S.

#### 8.1.5 Ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου χημικής απορρόφησης και ανάλυση ευαισθησίας στον απορροφητή

Η μεταβατική λειτουργία του φαινομένου της χημικής απορρόφησης μελετήθηκε με την ανάπτυξη, επίλυση και επικύρωση μερικών διαφορικών εξισώσεων στις οποίες υπεισέρχεται η παράμετρος του χρόνου. Η επικύρωση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με σύγκριση με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία και προέκυψε άριστη πρόβλεψη με αποκλίσεις της τάξης του 3%. Σε δεύτερο επίπεδο, συγκεκριμένες χρονικές στιγμές που προέκυψαν από το δυναμικό μοντέλο συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα του στατικού μοντέλου για τις ίδιες συνθήκες με αμελητέες διαφορές.

Στη συνέχεια, διερευνήθηκε ο χρόνος απόκρισης του συστήματος σε διάφορες διακυμάνσεις λειτουργίας, σταδιακές ή στιγμιαίες. Αρχικά, επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας της στατικής λειτουργίας και κατά τη δυναμική λειτουργία αφού προέκυψαν οι ίδιες στατιστικά σημαντικές παράμετροι που επιδρούν στις καθορισμένες εξαρτημένες μεταβλητές. Εξετάζοντας το μεταβατικό φαινόμενο, η απόκριση του συστήματος σε μεταβολές της παροχής αερίου είναι άμεση ενώ στην περίπτωση μεταβολών της υγρής παροχής το σύστημα χρειάζεται χρόνο περίπου δύο λεπτών μέχρι να σταθεροποιηθεί σε νέα σταθερή λειτουργία για την εξεταζόμενη περίπτωση. Επιπρόσθετα, οι μεταβολές της θερμοκρασίας του υγρού φαίνεται να επιδρούν στο σύστημα για περισσότερο χρόνο ακόμα και μετά την σταθεροποίηση της νέας τιμής. Μεταβολές της

συγκέντρωσης που πραγματοποιήθηκαν στιγμιαία σε ένα χρονικό βήμα συνεπάγονται χρόνο αντίδρασης 4-5 λεπτών μέχρι την σταθεροποίηση του συστήματος.

#### 8.1.6 Ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου φυσικής προσρόφησης CO<sub>2</sub>

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε για την προσομοίωση της φυσικής προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από στέρεα προσροφητικά μέσα βασίζεται στην παραδοχή της γραμμικής κινητήριας δύναμης. Ο κώδικας που αναπτύχθηκε βασίζεται στις ημι-εμπειρικές ισόθερμες προσρόφησης των Toth και Langmuir ανάλογα με το υλικό που προσομοιώνει. Το μοντέλο επιλύθηκε στο λογισμικό Matlab και επικυρώθηκε με σύγκριση με πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τη βιβλιογραφία για σύστημα ζεόλιθου 13X. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης προβλέπουν ικανοποιητικά την πραγματική κατάσταση με μέγιστες αποκλίσεις 10%. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν παραμετρικές προσομοιώσεις για τον ζεόλιθο 13X μεταβάλλοντας τις βασικές παραμέτρους λειτουργίας (ταχύτητα, θερμοκρασία, ολική πίεση της κλίνης). Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η θερμοκρασία εισόδου του αερίου στην προσροφητική κλίνη έχει πολύ σημαντική επίδραση στην προσροφητική ικανότητα του υλικού και συγκεκριμένα το φαινόμενο της προσρόφησης ευνοείται από χαμηλές θερμοκρασίες. Για αυξημένες θερμοκρασίες επιβραδύνεται ο ρυθμός προσρόφησης και μειώνεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού με αποτέλεσμα να παρατηρείται έξοδος του αερίου από το υλικό νωρίτερα, παρατηρούνται δηλαδή μικρότεροι χρόνοι διάσπασης. Η αύξηση της ταχύτητας του αερίου επιδρά θετικά στο χρόνο προσρόφησης μειώνοντας ως ένα βαθμό το χρόνο προσρόφησης. Τέλος, η αύξηση της πίεσης επιδρά θετικά στην προσροφητική ικανότητα του στερεού αφού μετακινεί δεξιότερα το χρόνο προσρόφησης και κατά συνέπεια το χρόνο διάσπασης. Παρόλα αυτά, η περαιτέρω συμπίεση του αερίου επιφέρει επιπλέον ενεργειακό κόστος στη διαδικασία. Η αυξημένη πίεση κατά το στάδιο της προσρόφησης διευκολύνει επίσης το στάδιο αναγέννησης αφού μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολη αποσυμπίεση του υλικού στην ατμοσφαιρική πίεση. Στην περίπτωση αυτή το ενεργειακό κόστος που θα απαιτούσε η αντλία κενού μεταφέρεται στο συμπιεστή του αερίου πριν την προσρόφηση. Τέλος, η μεταλλική οργανική δομή Mg-MOF-74 που μελετήθηκε παρουσιάζει εξαιρετική απόδοση σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά με τα οποία πραγματοποιήθηκε σύγκριση, αφού προσροφά CO<sub>2</sub> για περίπου διπλάσιο χρόνο σε σχέση με τον ζεόλιθο 13X. Αντίστοιχες διαφορές προκύπτουν για τις θερμοκρασίες εξόδου του αερίου από την κλίνη.

#### 8.1.7 Πειραματική διερεύνηση χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub>

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν δύο στήλες απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα. Οι απορροφητές κατασκευάστηκαν από απλά υλικά στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ. Στις στήλες διοχετεύτηκε καυσαέριο από μηχανή Stirling που είναι εγκατεστημένη στο Εργαστήριο με σκοπό τον καθαρισμό του από CO<sub>2</sub> από υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. Σε πρώτο επίπεδο, κατασκευάστηκε μία στήλη διαμέτρου 20 cm και συνολικού ύψους 3 μέτρα. Στη στήλη αυτή εξετάστηκαν τέσσερα σενάρια λειτουργίας μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος, την αρχική θερμοκρασία του διαλύματος και την παροχή του καυσαερίου. Διαπιστώθηκε ότι για όλες τις δοκιμές το ποσοστό δέσμευσης δεν ήταν ικανοποιητικό και κυμαίνεται μεταξύ 59-69%. Παρά το μικρό ποσοστό δέσμευσης

επιβεβαιώθηκαν οι παρατηρήσεις των προσομοιώσεων καθώς από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η αυξημένη συγκέντρωση και θερμοκρασία του διαλύματος επιδρούν ελαφρώς θετικά στην απορροφητικότητα του ενώ η μείωση της παροχής του καυσαερίου κατά 20% οδήγησε σε αύξηση του ποσοστού δέσμευσης το οποίο ήταν ίσο με 69%. Η μη αποδοτική δέσμευση πιθανόν οφείλεται στη μεγάλη διατομή της στήλης η οποία είναι ακατάλληλη για την μέγιστη παροχή υγρού που μπορεί να επιτευχθεί με τον κυκλοφορητή της διάταξης. Εκτός από το ποσοστό CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο μετρήθηκε και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του πλούσιου διαλύματος MEA και υπολογίστηκε έμμεσα από εμπειρική σχέση της βιβλιογραφίας η απορροφημένη ποσότητα CO<sub>2</sub>. Παρατηρήθηκε ότι η αυξημένη δέσμευση CO<sub>2</sub> συνοδεύεται από αντίστοιχα αυξημένες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο πλούσιο διάλυμα.

Με σκοπό να επιτευχθεί μεγαλύτερο ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα κατασκευάστηκε απορροφητής μικρότερης διατομής 10 cm και συνολικού ύψους 2 μέτρων. Στην περίπτωση αυτή διοχετεύτηκαν μειωμένες παροχές αερίου και υγρού και παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης δέσμευση του ρύπου (91%). Για την στήλη αυτή πραγματοποιήθηκε επαλήθευση του μοντέλου που έχει αναπτυχθεί ως προς την κατανομή της θερμοκρασίας του υγρού κατά μήκος της στήλης, του τελικού ποσοστού δέσμευσης και της ποσότητας απορροφημένου CO<sub>2</sub>. Οι προβλέψεις του μοντέλου προσομοίωσαν πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα με αποκλίσεις στην πρόβλεψη της θερμοκρασίας ίσες με 2-5% και του απορροφημένου CO<sub>2</sub> ίσες με 13%. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το σύστημα έφθασε σε μόνιμη κατάσταση μετά την παρέλευση 3 λεπτών από την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε δοκιμή με μειωμένη αρχική περιεκτικότητα MEA κατά 50% (15% κ.β από 30% κ.β.) και διαπιστώθηκε ότι το τελικό ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> μειώθηκε στο 63%.

## 8.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Με έναυσμα την παρούσα έρευνα προκύπτουν νέα πεδία έρευνας για μελλοντική εργασία. Μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα προτείνονται στις ενότητες που ακολουθούν.

### 8.2.1 Προσομοίωση διάταξης χημικής απορρόφησης που χρησιμοποιεί τεχνικές ανάκτησης θερμότητας και ΑΠΕ

Το βασικότερο μειονέκτημα της τεχνολογίας της χημικής απορρόφησης είναι οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις κατά το στάδιο της αναγέννησης των διαλυμάτων. Στην παρούσα έρευνα θεωρήθηκε ότι η ενέργεια αυτή προσδίδεται με τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας στο σύστημα επιφέροντας ένα πολύ σημαντικό ενεργειακό φορτίο στη διαδικασία. Στα πλαίσια μελλοντικής έρευνας, προτείνεται να μελετηθεί η διάταξη σε συνδυασμό με διάφορες τεχνολογίες που έχουν ως στόχο την εξοικονόμηση ενέργειας. Για παράδειγμα, μπορεί να μελετηθεί διάταξη συνδεδεμένη με το κύκλωμα ατμού μονάδας παραγωγής ενέργειας, χρησιμοποιώντας απομάστευση ατμού για την αναγέννηση. Μία άλλη περίπτωση είναι η μελέτη κάλυψης τμήματος των ενεργειακών απαιτήσεων από ΑΠΕ ή η εγκατάσταση διάταξης ανάκτησης θερμότητας, για παράδειγμα από θερμότητα καυσαερίων.

### 8.2.2 Διερεύνηση άλλων μεθόδων δέσμησης CO<sub>2</sub> και σύγκριση με την παρούσα έρευνα

Η μελέτη άλλων μεθόδων δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα όπως για παράδειγμα οι κρυογενικές μέθοδοι ή η χρήση μεμβρανών καθιστά δυνατή τη σύγκριση διαφορετικών μεθόδων με κριτήρια την απόδοση δέσμησης, την ενεργειακή απόδοση και το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Η θεώρηση μιας περίπτωσης αναφοράς για καυσαέριο συγκεκριμένων συνθηκών και η προσομοίωση δύο μεθόδων για την επίτευξη συγκεκριμένου επιπέδου δέσμησης και προκαθορισμένης καθαρότητας τελικού προϊόντος, μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με τη βιωσιμότητα κάθε επένδυσης.

### 8.2.3 Προσομοίωση διάταξης χημικής απορρόφησης που λειτουργεί με καινοτόμα διαλύματα

Η έρευνα σχετικά με τη χημική απορρόφηση CO<sub>2</sub> προσανατολίζεται σε νέα διαλύματα που προκύπτουν από ανάμειξη διαφορετικών αμινών με σκοπό την επίτευξη του βέλτιστου συνδυασμού απόδοσης και μειωμένης θερμότητας αναγέννησης. Αναζητώντας πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία σχετικά με τη θερμοδυναμική ισορροπία για καινοτόμους τύπους διαλυμάτων είναι δυνατή η μοντελοποίηση εναλλακτικών και πιο αποδοτικών διατάξεων.

### 8.2.4 Προσομοίωση περιστρεφόμενης κλίνης με πληρωτικό υλικό

Μία παραλλαγή των ευρέως διαδεδομένων στηλών απορρόφησης με πληρωτικό υλικό είναι οι περιστρεφόμενες στήλες. Οι διατάξεις αυτές εκμεταλλεύονται τις φυγόκεντρες δυνάμεις με σκοπό την βελτίωση της απόδοσης. Στα πλεονεκτήματα των περιστρεφόμενων

κλινών είναι και το μειωμένο απαιτούμενο μέγεθος της διάταξης. Στα πλαίσια μελλοντικής έρευνας μπορούν να αναπτυχθούν και να επιλυθούν κατάλληλα μαθηματικά μοντέλα για διάφορες γεωμετρίες περιστρεφόμενων κλινών. Οι εξισώσεις που θα αναπτυχθούν περιλαμβάνουν τη γεωμετρία της κλίνης και την ταχύτητα περιστροφής της. Μία τέτοια διάταξη θα μπορούσε να διερευνηθεί και πειραματικά με την κατασκευή στο Εργαστήριο περιστρεφόμενης κλίνης.

## 9 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### 9.1 Δημοσιεύσεις συγγραφέα

1. L. Prentza, I.P. Koronaki, E.G. Papoutsis. Dynamic modeling and parametric analysis of a fixed-bed adsorption of carbon dioxide-nitrogen mixture on different adsorbents. ECOS conference 2018, Guimaraes, Portugal
2. L. Prentza, I.P. Koronaki, M.T. Nitsas. Investigating the performance and thermodynamic efficiency of CO<sub>2</sub> reactive absorption – A solvent comparison study. Thermal Science and Engineering Progress. 2018;7:33-44
3. L. Prentza, I.P. Koronaki, E.G. Papoutsis. Dynamic simulation and parametric sensitivity study in reactive CO<sub>2</sub> capture systems - A solvent comparison study. Thermal Science and Engineering Progress. 2018;5:555-567
4. Koronaki I P., Prentza L, Papaefthimiou V D. Parametric analysis using AMP and MEA as aqueous solvents for CO<sub>2</sub> absorption. Applied Thermal Engineering. 2019;110: 126-135
5. Koronaki I P, Prentza L, Papaefthimiou V D. Modeling of CO<sub>2</sub> capture via chemical absorption processes – An extensive literature review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013;50:547-566

### 9.2 Αναφορές στις δημοσιεύσεις του συγγραφέα

1. Yan B, Yu S, Zeng C, Yu L, Wang C, Zhang L. Binderless zeolite NaX microspheres with enhanced CO<sub>2</sub> adsorption selectivity. Microporous Mesoporous Mater. 2019:267-74.
2. Khakpoor N, Mostafavi E, Mahinpey N, De la Hoz Siegler H. Oxygen transport capacity and kinetic study of ilmenite ores for methane chemical-looping combustion. Energy. 2019;169:329-37.
3. Hemmati A, Rashidi H, Hemmati A, Kazemi A. Using rate based simulation, sensitivity analysis and response surface methodology for optimization of an industrial CO<sub>2</sub> capture plant. J Nat Gas Sci Eng. 2019:101-12.
4. Sahraie S, Rashidi H, Valeh-e-Sheyda P. An optimization framework to investigate the CO<sub>2</sub> capture performance by MEA: Experimental and statistical studies using box-behnken design. Process Saf Environ Prot. 2019:161-8.
5. Hemmati A, Rashidi H, Behradfar K, Kazemi A. A comparative study of different mass transfer and liquid hold-up correlations in modeling CO<sub>2</sub> absorption with MEA. J Nat Gas Sci Eng. 2019:92-100.

6. Grimekis D, Giannoulidis S, Manou K, Panopoulos KD, Karellas S. Experimental investigation of CO<sub>2</sub> solubility and its absorption rate into promoted aqueous potassium carbonate solutions at elevated temperatures. *Int J Greenh Gas Control*. 2019;83-92.
7. Yin Y, Yang Q, Wang S, Gao H, He Y, Li X. Formation of CO<sub>2</sub> bubbles in epoxy resin coatings: A DFT study. *J Mol Graph Model*. 2019;86:192-8.
8. Lee J, Kim J, Kim H, Lee KS, Won W. A new modeling approach for a CO<sub>2</sub> capture process based on a blended amine solvent. *J Nat Gas Sci Eng*. 2019:206-14.
9. Li H, Tang Z, Xing X, Guo D, Cui L, Mao X-. Study of CO<sub>2</sub> capture by seawater and its reinforcement. *Energy*. 2018;164:1135-44.
10. Hu Y, Gao Y, Lv H, Xu G, Dong S. A new integration system for natural gas combined cycle power plants with CO<sub>2</sub> capture and heat supply. *Energies*. 2018;11(11).
11. Mirzaei F, Ghaemi A. An experimental correlation for mass transfer flux of CO<sub>2</sub> reactive absorption into aqueous MEA-PZ blended solution. *Asia-Pac J Chem Eng*. 2018;13(6).
12. Wu Y, Wu F, Hu G, Mirza NR, Stevens GW, Mumford KA. Modelling of a post-combustion carbon dioxide capture absorber using potassium carbonate solvent in aspen custom modeller. *Chin J Chem Eng*. 2018;26(11):2327-36.
13. Nwaoha C, Smith DW, Idem R, Tontiwachwuthikul P. Process simulation and parametric sensitivity study of CO<sub>2</sub> capture from 115 MW coal-fired power plant using MEA-DEA blend. *Int J Greenh Gas Control*. 2018;76:1-11.
14. Isa F, Zabiri H, Ng NKS, Shariff AM. Purification of CO<sub>2</sub> removal via promoted potassium carbonate: A review on modelling & simulation techniques. *Int J Greenh Gas Control*. 2018;76:236-65.
15. Harja M, Ciobanu G, Rusu L, Lazăr L. Effectiveness factor approach for chemical absorption process. *Environ Eng Manage J*. 2018;17(4):813-20.
16. Chen Y, He L, Li J, Zhang S. Multi-criteria design of shale-gas-water supply chains and production systems towards optimal life cycle economics and greenhouse gas emissions under uncertainty. *Comput Chem Eng* 2018;109:216-35.
17. Han B. Absorption and activation of carbon dioxide by functionalized ionic liquid for the preparation of formic acid. *Wuli Huaxue Xuebao Acta Phys Chim Sin*. 2018;34(4):327-8.
18. Jung H, Im D, Kim SH, Lee JH. Dynamic modeling and analysis of amine-based carbon capture systems. *IFAC-PapersOnLine*. 2018;51(18):91-6.



19. Hemmati A, Rashidi H. Mass transfer investigation and operational sensitivity analysis of amine-based industrial CO<sub>2</sub> capture plant. *Chin J Chem Eng.* 2018.
20. Zhao R, Deng S, Wang S, Zhao L, Zhang Y, Liu B, Li H, Yu Z. Thermodynamic research of adsorbent materials on energy efficiency of vacuum-pressure swing adsorption cycle for CO<sub>2</sub> capture. *Appl Therm Eng.* 2018;128:818-29.
21. Nwaoha C, Odoh K, Ikpatt E, Orji R, Idem R. Process simulation, parametric sensitivity analysis and ANFIS modeling of CO<sub>2</sub> capture from natural gas using aqueous MDEA-PZ blend solution. *J Environ Chem Eng.* 2017;5(6):5588-98.
22. Afkhamipour M, Mofarahi M. Rate-based modeling and sensitivity analysis of a packed column for post-combustion CO<sub>2</sub> capture into a novel reactive 1-dimethylamino-2-propanol (1DMA2P) solution. *Int J Greenh Gas Control.* 2017;65:137-48.
23. Zhang Z, Borhani TNG, El-Naas MH. Carbon capture. In: *Exergetic, energetic and environmental dimensions.* Book chapter; 2017: 997-1016.
24. Gaspar J, Sandoval L R, Jorgensen J B, Fosbol PL. Design, economics and parameter uncertainty in dynamic operation of post-combustion CO<sub>2</sub> capture using piperazine (PZ) and MEA. *Energy procedia.* 2017; 114:1444-1452.
25. Jin SW, Li YP, Nie S, Sun J. The potential role of carbon capture and storage technology in sustainable electric-power systems under multiple uncertainties. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2017;80:467-80.
26. Putta KR, Svendsen HF, Knuutila HK. CO<sub>2</sub> absorption into loaded aqueous MEA solutions: Impact of different model parameter correlations and thermodynamic models on the absorption rate model predictions. *Chem Eng J.* 2017;327:868-80.
27. Sreedhar I, Nahar T, Venugopal A, Srinivas B. Carbon capture by absorption – path covered and ahead. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017;76:1080-107.
28. Gao J, Yin J, Zhu F, Chen X, Tong M, Kang W, Zhou Y, Lu J. Study on CO<sub>2</sub> absorption by aqueous benzylamine and its formulations with monoethanolamine as a component for post-combustion capture process. *China Pet Process Petrochem Technol.* 2016;18(3):7-14.
29. Hong B, Simoni LD, Bennett JE, Brennecke JF, Stadtherr MA. Simultaneous process and material design for aprotic N-heterocyclic anion ionic liquids in postcombustion CO<sub>2</sub> capture. *Ind Eng Chem Res.* 2016;55(30):8432-49.
30. Isa F, Suleman H, Zabiri H, Maulud AS, Ramasamy M, Tufa LD, Shariff AM. An overview on CO<sub>2</sub> removal via absorption: Effect of elevated pressures in counter-current packed column. *J Nat Gas Sci Eng.* 2016;33:666-77.

31. Tan Y, Nookuea W, Li H, Thorin E, Yan J. Property impacts on carbon capture and storage (CCS) processes: A review. *Energy Convers Manage.* 2016;118:204-22.
32. Arias AM, Mores PL, Scenna NJ, Mussati SF. Optimal design and sensitivity analysis of post-combustion CO<sub>2</sub> capture process by chemical absorption with amines. *J Clean Prod.* 2016;115:315-31.
33. Raksajati A, Ho MT, Wiley DE. Understanding the impact of process design on the cost of CO<sub>2</sub> capture for precipitating solvent absorption. *Ind Eng Chem Res.* 2016;55(7):1980-94.
34. Teng Y, Li L, Xu G, Zhang K, Li K. Promoting effect of inorganic alkali on carbon dioxide adsorption in amine-modified MCM-41. *Energies.* 2016;9(9).
35. Vummaleti SVC, Talarico G, Nolan SP, Cavallo L, Poater A. How easy is CO<sub>2</sub> fixation by M-C bond containing complexes (M = cu, ni, co, rh, ir)? *Org Chem Front.* 2016;3(1):19-23.

