



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας II: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

*Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς*

## **Προσομοίωση της διεργασίας απομάκρυνσης όξινων αερίων από φυσικό αέριο και απαέρια καύσης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Πλακιά Δημοσθένη

Επιβλέπων καθηγητής: κ. Επαμεινώνδας Βουτσάς, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούνιος 2019

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Μετά το πέρας της συγγραφής της, θα ήθελα να ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή, κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος αλλά και την πολύτιμη καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Ανθούλα Πλακιά για την πολύτιμη βοήθειά και τις συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου που μου παρείχαν οτιδήποτε χρειάστηκε.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την αμέριστη ψυχολογική υποστήριξη.

## Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	2
Ευρετήριο εικόνων .....	5
Ευρετήριο διαγραμμάτων .....	6
Ευρετήριο πινάκων .....	8
Περίληψη.....	9
Abstract .....	10
Εισαγωγή .....	11
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος .....	14
1.1 Επιπτώσεις συσσώρευσης διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.....	14
1.2 Σύσταση απαερίων.....	17
1.3 Σύσταση φυσικού αερίου.....	18
1.3.1 Κίνητρα δέσμευσης όξινων αερίων φυσικού αερίου .....	18
1.4 Τεχνολογίες δέσμευσης ρύπων.....	19
1.4.1 Κοινές τεχνολογίες δέσμευσης για τις δύο διεργασίες .....	19
1.4.2 Τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια (πριν ή κατά την καύση) .....	20
1.5 Χημική απορρόφηση $CO_2$ από απαέρια.....	21
1.6 Χημική απορρόφηση όξινων αερίων από φυσικό αέριο .....	23
1.7 Κριτήρια επιλογής διαλύτη στη διεργασία απορρόφησης.....	23
1.8 Αλκανολαμίνες .....	24
1.8.1 Χαρακτηριστικά συνηθέστερων εμπορικά αμινών.....	24
Κεφάλαιο 2: Θερμοδυναμικά μοντέλα για απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα .....	28
2.1 Θερμοδυναμικά μοντέλα περιγραφής ισορροπίας φάσεων ατμών υγρού παρουσία αμινών .....	28
2.1.1 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU .....	29
2.1.2 Το θερμοδυναμικό μοντέλο electrolyte-Nrtl .....	35
2.2 Θερμοδυναμικά μοντέλα σε εμπορικούς προσομοιωτές.....	39
2.2.1 Μεθοδολογίες για την επίλυση αποστακτικών στηλών .....	39
2.2.2 Amine Package (Unisim).....	42
2.2.3 Acid Gas for Amine solvents (Aspen HYSYS).....	45
Κεφάλαιο 3 : Αξιολόγηση θερμοδυναμικού πακέτου ιδιοτήτων Acid gas .....	48
3.1 Αξιολόγηση Acid gas για διεργασία δέσμευσης $CO_2$ .....	48

3.2 Σύγκριση στηλών απορρόφησης με διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα .....	53
Κεφάλαιο 4: Προσομοίωση διεργασίας απορρόφησης $CO_2$ από απαέρια .....	59
4.1 Επιλογή μεθόδου επίλυσης στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης (efficiency ή advanced μοντέλο) .....	59
4.2 Υπολογισμός πτώσης πίεσης.....	61
4.3 Διάγραμμα ροής διεργασίας.....	63
4.3.1 Παρατηρήσεις για την επίτευξη σύγκλησης .....	66
4.3.2 Τελικό ρεύμα απαερίου προσομοίωσης (Vent gas) .....	68
4.4 Ανάλυση ευαισθησίας.....	68
Κεφάλαιο 5 : Εξαγωγή παραμέτρων με το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU.....	83
5.1 Προσδιορισμός παραμέτρων για τα μίγματα $CH_4 - MDEA - H_2O$ , $CO_2 - CH_4 - MDEA - H_2O$ και επεξήγηση salting-out effect .....	84
5.2 Προσδιορισμός παραμέτρων για το μίγμα $C_2H_6 - MDEA - H_2O$ .....	93
5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU με εμπορικά θερμοδυναμικά πακέτα ιδιοτήτων για συστήματα MDEA με ελαφριούς υδρογονάνθρακες.....	95
5.4 Προσδιορισμός παραμέτρων για το δυαδικό μίγμα $MDEA - N_2$ .....	96
5.5 Προσδιορισμός παραμέτρων για το μίγμα $CH_4 - MEA - H_2O$ .....	97
5.6 Προσδιορισμός παραμέτρων για το μίγμα $C_2H_6 - MEA - H_2O$ .....	99
5.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU με εμπορικά θερμοδυναμικά πακέτα ιδιοτήτων για συστήματα της MEA με ελαφριούς υδρογονάνθρακες.....	101
5.8 Προσδιορισμός παραμέτρων για το δυαδικό μίγμα $MEA - N_2$ .....	102
Κεφάλαιο 6: Εισαγωγή UMR-PRU στον εμπορικό προσομοιωτή Aspen HYSYS .....	104
6.1 Χρήση μοντέλου UMR-PRU από το περιβάλλον του HYSYS .....	104
6.2 Υπολογισμοί με το UMR-PRU στο HYSYS .....	106
Συμπεράσματα .....	108
Προτάσεις για μελλοντική εργασία .....	110
Βιβλιογραφία .....	111
Παράρτημα Α : Υπολογισμός παραγώγων .....	115
Παράρτημα Β: Φυσικό αέριο .....	137
Παράρτημα Γ : Υπολογισμένες παράμετροι .....	140

## Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Συμβολή ανθρωπίνων δραστηριοτήτων στην αποβολή διοξειδίου ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα.....	15
Εικόνα 2: Κατανομή απορριπτόμενων αερίων στον ατμοσφαιρικό αέρα .....	16
Εικόνα 3: Τυπική διάταξη διεργασίας χημικής απορρόφησης.....	21
Εικόνα 4: Χαρακτηριστικά συνηθέστερων διαλυτών .....	27
Εικόνα 5: Βαθμίδα ισορροπίας .....	40
Εικόνα 6: Βαθμίδα με μοντέλο ρυθμού .....	42
Εικόνα 7: Διαθέσιμα συστατικά στο Acid Gas Package .....	46
Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής διεργασίας από το HYSYS.....	63
Εικόνα 9: Επιλογή adaptive solver .....	66
Εικόνα 10: Επιλογή κατάλληλης προδιαγραφής (component ratio) .....	67
Εικόνα 11:Επιλογή μοντέλου με Cape-Open .....	105
Εικόνα 12:Επιλογή database συστατικών .....	105
Εικόνα 13:Απεικόνιση συστατικών μιας database.....	106
Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής καθαρισμού φυσικού αερίου με Unisim .....	137

## Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO <sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 30% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Jou et.al (Jou, Mather, & Otto, 1995) .....	49
Διάγραμμα 2: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO <sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 15% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Aronu et.al (Aronu, et al., 2011) .....	50
Διάγραμμα 3: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO <sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 6% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Lee et.al (Lee, Otto, & Mather, 1976).....	51
Διάγραμμα 4: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO <sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 45% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Aronu et.al (Aronu, et al., 2011).....	52
Διάγραμμα 5: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO <sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 60% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Aronu et.al (Aronu, et al., 2011).....	52
Διάγραμμα 6: Υπολογισμός σημείου φυσαλίδας με τροποποιημένη-enrtl και acid gas .....	57
Διάγραμμα 7: Μεταβολή απόλυτου φορτίου ψυκτήρα συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης τροφοδοσίας διαλύτη .....	70
Διάγραμμα 8: Μεταβολή απόλυτων φορτίων αναβραστήρα-συμπυκνωτήρα συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης τροφοδοσίας διαλύτη .....	71
Διάγραμμα 9: Μεταβολή συνολικών απαιτήσεων θερμικών φορτίων συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης τροφοδοσίας διαλύτη .....	72
Διάγραμμα 10: Μεταβολή στην κατανάλωση νερού συναρτήσει του αριθμού θεωρητικών βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.....	74
Διάγραμμα 11: Μεταβολή απόλυτων φορτίων συμπυκνωτήρα-αναβραστήρα συναρτήσει των θεωρητικών βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης .....	75
Διάγραμμα 12: Μεταβολή απόλυτων θερμικών φορτίων συναρτήσει της θερμοκρασίας του συμπυκνωτήρα.....	77
Διάγραμμα 13: Μεταβολή ροής νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας του συμπυκνωτήρα.....	77
Διάγραμμα 14: Μεταβολή απόλυτων θερμικών φορτίων συναρτήσει του ποσοστού απορρόφησης.....	79
Διάγραμμα 15: Μεταβολή ροής διαλύτη συναρτήσει του ποσοστού απορρόφησης .....	79
Διάγραμμα 16: Μεταβολή απόλυτων φορτίων αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα .....	81
Διάγραμμα 17: Μεταβολή έργου αντλίας συναρτήσει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα ...	82
Διάγραμμα 18: Μεταβολή πίεσης στήλης απογύμνωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα .....	82
Διάγραμμα 19: Προσαρμογή με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του τριαδικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο (T=343,15 K, 35%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα: Jou et.al (Jou, Carroll, Mather, & Otto, 1998) .....	89
Διάγραμμα 20: Αποτελέσματα προσαρμογής με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο-CO <sub>2</sub> (T=353.15K,50%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα : (o) Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002).....	90

Διάγραμμα 21: Αποτελέσματα προσαρμογής με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο- $CO_2$ (T=313.15K,50%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα : ( ο ) Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002) .....	90
Διάγραμμα 22: Αποτελέσματα προσαρμογής με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο- $CO_2$ (T=353.15K,30%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα : ( ο ) Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002) .....	91
Διάγραμμα 23: Αποτελέσματα προσαρμογής με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο- $CO_2$ (T=313.15K,30%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα : ( ο ) Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002) .....	91
Διάγραμμα 24: Απεικόνιση μεταβολής συνολικού σφάλματος συναρτήσεως του $Pol(MDEA+CH_4)$ .....	92
Διάγραμμα 25: Μεταβολή $x_{CH_4}$ συναρτήσεως του λόγου ανθράκωσης (salting-out effect) .....	93
Διάγραμμα 26: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του τριαδικού μίγματος MDEA-νερό-αιθάνιο (T=343,15 K, 35%w/w MDEA ). Πειραματικά δεδομένα: Jou et.al (Jou, Carroll, Mather, & Otto, 1998) .....	94
Διάγραμμα 27: Σύγκριση UMR-PRU και διαθέσιμων εμπορικών θερμοδυναμικών μοντέλων στα δεδομένα των Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002) .....	96
Διάγραμμα 28: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του μίγματος MDEA- $N_2$ (T=343,15 K).....	97
Διάγραμμα 29: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του τριαδικού μίγματος MEA-νερό-μεθάνιο (T=348,15 K, 18.35% w/w MEA). Πειραματικά δεδομένα: Carroll et.al (Carroll, Jou, Mather, & Otto, 1998) .....	98
Διάγραμμα 30: Προσαρμογή UMR-PRU σε δεδομένα μερικών πιέσεων του τριαδικού μίγματος MEA-νερό-μεθάνιο (T=338,7 K). Πειραματικά δεδομένα: Lawson et.al (Lawson & Garst, 1976) .....	99
Διάγραμμα 31: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων τριαδικού μίγματος MEA-νερό-αιθάνιο (T=348,15K, 18.35% w/w MEA). Πειραματικά δεδομένα: Jou et.al (Jou & Mather, Solubility of Ethane in Aqueous Solutions of Monoethanolamine and Diethanolamine, 2006).....	100
Διάγραμμα 32: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα μερικών πιέσεων τριαδικού μίγματος MEA-νερό-αιθάνιο (T=338,7K). Πειραματικά δεδομένα : Lawson et.al (Lawson & Garst, 1976) .....	101
Διάγραμμα 33: : Σύγκριση UMR-PRU και εμπορικών θερμοδυναμικών μοντέλων σε δεδομένα πιέσεων του τριαδικού μίγματος MEA-νερό-μεθάνιο.....	102
Διάγραμμα 34: Προσαρμογή του UMR-PRU σε δεδομένα πιέσεων δυαδικού μίγματος MEA- $N_2$ (T=343,15 K) .....	103

## Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Ενθαλπίες αντιδράσεων εμπορικών αμινών .....	27
Πίνακας 2: Σφάλματα μερικής πίεσης CO <sub>2</sub> με χρήση του Acid Gas για διάφορες κατά βάρος συστάσεις ΜΕΑ .....	53
Πίνακας 3: Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων απορρόφησης CO <sub>2</sub> από ΜΕΑ.....	54
Πίνακας 4: Προτεινόμενες παράμετροι από τον Freguia .....	55
Πίνακας 5: Θερμοδυναμικά δεδομένα αντίδρασης (iv) .....	58
Πίνακας 6: Θερμοδυναμικά δεδομένα αντίδρασης (v) .....	58
Πίνακας 7: Ρεύμα εισόδου διαλύτη (τυχαία παροχή) .....	59
Πίνακας 8: Σύγκριση efficiency και advanced model- Ρεύμα πυθμένα απορροφητήρα .....	60
Πίνακας 9: Σύγκριση efficiency και advanced model- Ρεύμα κορυφής απορροφητήρα .....	61
Πίνακας 10: Είσοδος απαερίου στη διεργασία.....	63
Πίνακας 11: Είσοδος ρεύματος διαλύτη στη διεργασία.....	64
Πίνακας 12: Χαρακτηριστικά στήλης απορρόφησης διεργασίας.....	64
Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά στήλης απογύμνωσης διεργασίας .....	65
Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά στήλης έκπλυσης διεργασίας.....	65
Πίνακας 15: Τελικό <<καθαρισμένο>> ρεύμα απαερίου (ρεύμα εξόδου από στήλη έκπλυσης) 68	
Πίνακας 16: Αποτελέσματα μεταβολής λόγου ανθράκωσης διαλύτη τροφοδοσίας.....	69
Πίνακας 17: Αποτελέσματα μεταβολής αριθμού θεωρητικών βαθμίδων στήλης απορρόφησης72	
Πίνακας 18: Αποτελέσματα μεταβολής αριθμού θεωρητικών βαθμίδων στήλης απογύμνωσης74	
Πίνακας 19: Αποτελέσματα μεταβολής θερμοκρασίας συμπυκνωτήρα.....	76
Πίνακας 20: Αποτελέσματα μεταβολής ποσοστού απορρόφησης.....	78
Πίνακας 21: Αποτελέσματα μεταβολής θερμοκρασίας αναβραστήρα .....	80
Πίνακας 22: Αποτελέσματα μεταβολής ΡοΙ (MDEA+,CH <sub>4</sub> ).....	92
Πίνακας 23: Τυπική σύσταση φυσικού αερίου στην είσοδο της διεργασίας.....	138
Πίνακας 24: Τροφοδοσία διαλύτη διεργασίας γλύκανσης αερίου .....	138
Πίνακας 25 : Ρεύμα εξόδου φυσικού αερίου (εξέρχεται από τη στήλη έκπλυσης) .....	139
Πίνακας 26: Υπολογισμένες παράμετροι με το UMR-PRU .....	140



## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη αύξηση του ποσοστού CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα που οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς βιομηχανικές δραστηριότητες, με κυριότερη αυτών την παραγωγή απαερίων από ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες. Οι επιπτώσεις για το περιβάλλον είναι καταστροφικές με την εντατικοποίηση του φαινομένου του θερμοκηπίου και τις συνέπειές της να πλήττουν τον πλανήτη, φανερώνοντας την ανάγκη δέσμευσης μεγάλου ποσοστού του απορριπτόμενου CO<sub>2</sub>. Από την άλλη, διοξείδιο του άνθρακα υπάρχει τις περισσότερες φορές φυσικά στα κοιτάσματα φυσικού αερίου και η αφαίρεσή του σε μεγάλο βαθμό είναι αναγκαία, αφού το διοξείδιο μειώνει το ενεργειακό περιεχόμενο του αερίου αλλά και προξενεί κινδύνους διάβρωσης του εξοπλισμού. Για τους παραπάνω λόγους είναι απαραίτητη η ελάττωση του ποσοστού διοξειδίου του άνθρακα σε απαέρια και φυσικό αέριο.

Μια από τις πιο δημοφιλείς, συχνά εφαρμοζόμενες τα τελευταία 60 χρόνια και αποτελεσματικές διεργασίες που έχει προταθεί για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια και φυσικό αέριο είναι η χημική απορρόφηση CO<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών, παρά τις ενστάσεις που υπάρχουν για το λειτουργικό της κόστος κατά την αναγέννηση του διαλύτη.

Στην παρούσα εργασία γίνεται αρχικά η μελέτη των δυο αυτών διεργασιών (καθαρισμού απαερίων και φυσικού αερίου) με προτεινόμενα πακέτα ιδιοτήτων στους εμπορικούς προσομοιωτές Aspen HYSYS V8.8 (για τα απαέρια καύσης) και Unisim Design R451 (για το καθαρισμό του φυσικού αερίου). Σε κάθε περίπτωση το κατάλληλο πακέτο επιλέγεται ανάλογα με την ικανότητα του να περιγράψει εκάστοτε πειραματικά δεδομένα που σχετίζονται με τις διεργασίες και αναπτύσσονται ρεαλιστικές προσομοιώσεις με εξοπλισμό και τροφοδοσίες που βρίσκονται βιβλιογραφικά, για την επίτευξη των επιθυμητών ποσοστών καθαρισμού. Στη συνέχεια, εφόσον πρόκειται για δύο διεργασίες χωρίς ιδιαίτερες διαφορές, εκτελείται ανάλυση ευαισθησίας μόνο στην περίπτωση των απαερίων με σκοπό την εύρεση των σημαντικών για αυτού του είδους τις διεργασίες λειτουργικών παραμέτρων. Αποδुकνείεται ότι, η επιλογή του κατάλληλου λόγου ανθράκωσης ως προς την τροφοδοσία του διαλύτη, το ύψος των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης αλλά και το ποσοστό απορρόφησης που θα επιλεγεί –αν και συνήθως είναι γύρω στο 90%- διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για την ενεργειακή κατανάλωση της όλης διεργασίας.

Στη συνέχεια, υπολογίζονται οι απαραίτητες παράμετροι του μοντέλου UMR-PRU, που δημιουργήθηκε στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του Ε.Μ.Π, ώστε αυτό να μπορεί να περιγράψει μίγμα φυσικού αερίου ή απαερίων με υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών. Οι παράμετροι αυτές υπολογίζονται με προσαρμογή του μοντέλου σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού. Σε κάθε περίπτωση οι προσαρμογές έδωσαν ικανοποιητικό σφάλμα, αλλά και το UMR-PRU έπειτα από την εξαγωγή των εν λόγω παραμέτρων είχε τη δυνατότητα καλύτερης περιγραφής της φυσικής ισοροπίας συγκρινόμενο με τα εμπορικά πακέτα ιδιοτήτων Acid Gas (HYSYS) και Amine Package (Unisim).

Τέλος, γίνεται αναλυτικός υπολογισμός των απαραίτητων -για τον υπολογισμό διάφορων ιδιοτήτων (ενθαλπία, ειδική θερμοχωρητικότητα)- παραγώγων και πραγματοποιείται επαλήθευση της ορθότητας των υπολογισμών με αριθμητικές μεθόδους. Ο υπολογισμός αυτός είναι απαραίτητος για την εισαγωγή του UMR-PRU σε εμπορικούς προσομοιωτές. Το μοντέλο εισέρχεται στο Aspen HYSYS V8.8 μέσω της τεχνολογίας Cape-Open.

## Abstract

Lately, there is a large increase in the  $\text{CO}_2$  percentage that is released into the atmosphere, mainly due to man-made industrial activities like the production of flue gases in power plants. The repercussions for the environment are severe, as greenhouse effect intensification and its consequences harm the planet. For this reason is essential to capture a significant amount of the discarded  $\text{CO}_2$ . Carbon dioxide also exists naturally to natural gas. In this case, its reduction to a certain degree is essential, because carbon dioxide reduces the energy content of natural gas and causes corrosion problems to the equipment. For these reasons, it is necessary to reduce the  $\text{CO}_2$  percentage in flue gases and natural gas.

A highly efficient and applicable process, which is used the last 60 years, is chemical absorption of  $\text{CO}_2$  using aqueous solutions of alkanolamines, despite the fact that in this process the operational cost is considered to be high especially for the solvent regeneration.

At first, these two processes (cleaning of natural gas and flue gases) are being studied in this thesis, using suggested fluid packages in process simulators such as Aspen HYSYS V8.8 (for flue gases) and Unisim Design R451 (for the natural gas). In each case the appropriate fluid package is being selected, taking into account its ability to describe successfully experimental data that is related to these processes. Realistic simulations are being developed, using equipment and feed, which are found in literature, in order to achieve the desired carbon dioxide recovery. In addition, as these two processes are very similar, a sensitivity analysis is performed only for the flue gases cases, in order to understand which operational parameters are important to these processes. The results indicate that the loading of solvent in the feed, the height of absorber and stripper and absorption percentage –which normally is 90%– are of great importance for the energy consumption of the process.

Subsequently, the necessary parameters of the UMR-PRU model, which was developed in the Thermodynamics and Transport Phenomena laboratory of NTUA, are estimated. The objective is to develop a model that can describe mixtures of natural gas or flue gases with aqueous solutions of alkanolamines. These parameters are determined by fitting the UMR-PRU interaction parameters to vapor-liquid experimental data. The correlation results were satisfying in every system. UMR-PRU, after the calculation of the above mentioned parameters, was able to describe better than Acid Gas and Amine Package the phase equilibrium.

Finally, analytic calculations of the necessary- for the calculations of properties such as entropy and  $C_p$ - derivatives are done. These calculations are verified using arithmetic methods and are essential for the insert of UMR-PRU to simulators. UMR-PRU is inserted to Aspen HYSYS v8.8 via the Cape-Open technology and several simple calculations are done without error.

## Εισαγωγή

Η ανάγκη μείωσης του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας είναι πλέον γνωστή. Η περίσσεια διοξειδίου που παρατηρείται είναι υπεύθυνη για πληθώρα προβλημάτων. Τέτοια είναι η όξινη βροχή, η απορρόφηση από τους ωκεανούς περισσότερου διοξειδίου του άνθρακα από το επιθυμητό, με άμεση συνέπεια την άνοδο του pH τους και το θάνατο διαφόρων θαλάσσιων ειδών και η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Μάλιστα, η ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη είναι ένα φαινόμενο που απασχολεί έντονα τους επιστήμονες, όπως φανέρωσε και η συμφωνία του Παρισιού το 2015, που έθεσε ως τελικό στόχο μια παγκόσμια θερμοκρασία στα τέλη αυτού του αιώνα το πολύ μεγαλύτερη κατά 2°C συγκρινόμενη με τη προβιομηχανική εποχή, για την αποφυγή περαιτέρω προβλημάτων (*Wikipedia, 2018*). Συγκριτικές μελέτες έχουν δείξει, ότι η παραγωγή ηλεκτρισμού με καύση γαιανθράκων, είναι από τις διεργασίες που απελευθερώνουν το περισσότερο CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα (*EPA : United States Environmental Protection Agency, 2017*) και για αυτό οι συγκεκριμένες εκπομπές πρέπει να μειωθούν μέχρι και σε ποσοστό 90%. Ωστόσο, CO<sub>2</sub> υπάρχει και σε κοιτάσματα φυσικού αερίου και πρέπει συνήθως να μειωθεί (σε ένα τελικό ποσοστό περί τα 2,5 %mol) για την αποφυγή διάβρωσης του εξοπλισμού λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας του διοξειδίου με το νερό και υποβάθμισης του θερμικού περιεχομένου του αερίου (*Skouras, 2017*).

Για την επίτευξη βέβαια αυτού του στόχου (της δέσμευσης CO<sub>2</sub>) είναι ανάγκη να χρησιμοποιηθούν έξυπνες και αποτελεσματικές τεχνολογίες. Από το πλήθος τεχνολογιών που έχουν χρησιμοποιηθεί, υπάρχουν τόσο κοινές τεχνολογίες και για τις δύο περιπτώσεις (απαέρια καύσης και φυσικό αέριο) όσο και τεχνολογίες που αφορούν αποκλειστικά τα απαέρια. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν: η φυσική απορρόφηση με χρήση οργανικών διαλυτών, που θεωρείται εξαιρετικά ακριβή εξαιτίας των υψηλών πιέσεων που απαιτεί χωρίς μάλιστα ικανοποιητικά αποτελέσματα, αν και τα τελευταία χρόνια η χρήση των ιοντικών υγρών ως διαλύτες φυσικής απορρόφησης δείχνει πολλά υποσχόμενη. Η χημική απορρόφηση με χρήση υδατικών διαλυμάτων αλκανολαμινών, διεργασία που μπορεί να επιτύχει τις επιθυμητές προδιαγραφές αν και επιφέρει κόστος κατά την αναγέννηση του διαλύτη. Ο διαχωρισμός με μεμβράνες, που αποτελεί επίσης μια κοστοβόρα και μικρής αποτελεσματικότητας σχετικά με το καθαρισμό διεργασία (*Sadegh, 2013*). Στη δεύτερη κατηγορία, αποκλειστικά για την περίπτωση των απαερίων, συχνά προτείνεται η καύση τους με χρήση καθαρού O<sub>2</sub> αντί ατμοσφαιρικού αέρα. Με αυτό τον τρόπο δε σχηματίζονται NO<sub>x</sub> και το προκύπτον απαέριο πρέπει να υποστεί μόνο αφυδάτωση και συμπίεση. Ο διαχωρισμός όμως του οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα είναι αρκετά δαπανηρός (*Stanger & et.al, 2015*).

Η χημική απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα με χρήση υδατικών διαλυμάτων αλκανολαμινών αποτελεί λοιπόν την ενδεδειγμένη διεργασία, αφού δίνει τη δυνατότητα επίτευξης των επιθυμητών προδιαγραφών και χρησιμοποιείται επιτυχώς βιομηχανικά για περισσότερα από 60 χρόνια. Το κόστος της μάλιστα, αν και σημαντικό δε θεωρείται απαγορευτικό. Για αυτούς τους λόγους αποτελεί και τη διεργασία στην οποία θα στηριχθεί η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Από την άλλη, είναι απαραίτητη για τη βιομηχανία η ύπαρξη αξιόπιστων θερμοδυναμικών μοντέλων που θα περιγράψουν την φυσική και χημική ισορροπία στα παραπάνω συστήματα,

ώστε να είναι δυνατή και ασφαλής η λειτουργία της διεργασίας σε συγκεκριμένες συνθήκες. Εξάλλου, μια ορθή περιγραφή της ισορροπίας μπορεί να υποδείξει και τις βέλτιστες από οικονομική άποψη συνθήκες (π.χ χαμηλότερη δυνατή πίεση) επιφέροντας κέρδος στη βιομηχανία.

Για την περιγραφή της φυσικής ισορροπίας σε υδατικά διαλύματα αμινών έχουν γενικά προταθεί ημιεμπειρικά μοντέλα, μοντέλα συντελεστή ενεργότητας και μοντέλα που συνδυάζουν μια καταστατική εξίσωση με την περίσσεια της ενέργειας Gibbs (*Suleman, Maulud, & Man, 2015*). Από τα πακέτα ιδιοτήτων (Property Packages) που υπάρχουν ήδη σε εμπορικούς προσομοιωτές, το Amine Package του Unisim R451 χρησιμοποιεί μοντέλο της πρώτης κατηγορίας και το Acid Gas του HYSYS της δεύτερης. Ένα ανάλογο μοντέλο το UMR-PRU (*Plakia, Pappa, & Voutsas, 2018*), που αποτελεί όμως συνδυασμό της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson με την extended-Uniquac (*Faramarzi & Kontogeorgis, 2009*), έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων μεταφοράς και χρησιμοποιείται με επιτυχία σε συστήματα όξινων αερίων με υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών. Για τη χημική ισορροπία επιλύονται σειριακά με τη φυσική εξισώσεις που αφορούν τις εκάστοτε αντιδράσεις (εξισώσεις σταθερών θερμοδυναμικής ισορροπίας, ηλεκτροουδετερότητας κ.α).

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, όσον αφορά τα θερμοδυναμικά πακέτα ιδιοτήτων που υπάρχουν σε εμπορικούς προσομοιωτές, μελετήθηκε η περίπτωση δέσμευσης CO<sub>2</sub> από τυπικό ρεύμα απαερίου με χρήση υδατικού διαλύματος MEA 30% w/w, έχοντας ως θερμοδυναμικό πακέτο το προτεινόμενο Acid Gas της HYSYS. Σκοπός ήταν η επίτευξη του επιθυμητού ποσοστού καθαρισμού, βασιζόμενοι σε ρεαλιστικά δεδομένα τροφοδοσίας και εξοπλισμού. Το πακέτο αυτό, πριν τη χρήση του, ελέγχθηκε με βάση πειραματικά δεδομένα και πράγματι προέβλεπε σε ικανοποιητικό βαθμό τη μερική πίεση του CO<sub>2</sub> σε υπολογισμούς σημείου φυσαλίδας και συνθήκες (θερμοκρασία, συγκέντρωση αμίνης) παρόμοιες με αυτές της διεργασίας. Η επιλογή του δηλαδή για τη συγκεκριμένη προσομοίωση ήταν ορθή. Μάλιστα, στη διεργασία αυτή έγινε και ανάλυση ευαισθησίας με τη μεταβολή μεγεθών όπως ο λόγος ανθράκωσης του εισερχόμενου διαλύτη, το ύψος των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης, το ποσοστό απορρόφησης κ.α για την κατανόηση των σημαντικών παραμέτρων. Αντίστοιχα, μελετήθηκε και η χημική απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από φυσικό αέριο, με χρήση όμως του πακέτου Amine Pkg της Unisim Design, μιας και αυτό ανταποκρίνεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα, έπειτα από πρόβλεψη πιέσεων μίγματος που περιέχει μεθάνιο τόσο με αυτό όσο και με το Acid gas.

Όσον αφορά το UMR-PRU, πραγματοποιείται επέκταση του μοντέλου με εξαγωγή δυαδικών παραμέτρων μεταξύ αμινών (MEA και MDEA) και συστατικών που απαντώνται τόσο σε απαέρια όσο και σε φυσικό αέριο αλλά και του μεθανίου με ιόντα που σχηματίζονται λόγω των αντιδράσεων, έπειτα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, με απώτερο σκοπό το UMR-PRU να μπορεί να περιγράψει επιτυχώς τις παραπάνω διεργασίες καθαρισμού.

Έπειτα ακολουθεί μέρος της προετοιμασίας του μοντέλου UMR-PRU, ώστε αυτό να μπορεί να εισαχθεί μέσω της διεργασίας Care-Open στον εμπορικό προσομοιωτή HYSYS. Η προετοιμασία αυτή περιλαμβάνει την εξαγωγή των αναλυτικών παραγώγων πρώτης και δεύτερης τάξης ως προς θερμοκρασία και πρώτης τάξης ως προς γραμμομόρια συστατικών του όρου των Debye-Hueckel (όρος που αφορά τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις), προεργασία απαραίτητη μιας και

αυτές εισέρχονται στον υπολογισμό ιδιοτήτων όπως η εντροπία, η ειδική θερμοχωρητικότητα αλλά και σε παραγωγούς πληθώρας ιδιοτήτων που υπεισέρχονται σε πιο σύνθετους υπολογισμούς, όπως κατά την επίλυση μια στήλης. Ο έλεγχος των συγκεκριμένων παραγώγων έγινε με τη χρήση πεπερασμένων διαφορών για την εξακρίβωση της ορθότητάς τους.

Τελικά, γίνονται κάποιοι απλοί επιτυχείς υπολογισμοί σημείου φυσαλίδας -παρουσία και απουσία ιόντων- έπειτα από την εισαγωγή του μοντέλου στο HYSYS που μαρτυρούν την επιτυχία της μέχρι τώρα προσπάθειας εισαγωγής, ενώ είναι δυνατή και η επίλυση χημικής ισορροπίας με τη χρήση όμως μιας μόνο αντίδρασης.

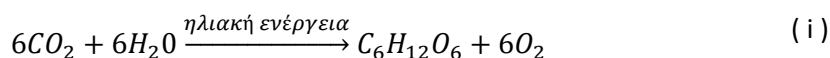
Ο σκοπός λοιπόν της διπλωματικής αυτής είναι διττός:

Αρχικά, η κατανόηση και μελέτη των βιομηχανικών διεργασιών χημικής απορρόφησης όξινων αερίων, βασιζόμενοι σε ρεαλιστικές προσομοιώσεις και μετέπειτα η επέκταση του μοντέλου UMR-PRU, ώστε να μπορεί να περιγράψει την ισορροπία φάσεων στις εν λόγω διεργασίες κατά το δυνατόν καλύτερα από τα προτεινόμενα εμπορικά μοντέλα αλλά και η προετοιμασία για εισαγωγή του στον εμπορικό προσομοιωτή Aspen HYSYS με τον υπολογισμό των απαραίτητων παραγώγων.

## Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος

### 1.1 Επιπτώσεις συσσώρευσης διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα

Το διοξείδιο του άνθρακα υπάρχει φυσικά στην ατμόσφαιρα λόγω του κύκλου του άνθρακα και εντός συγκεκριμένων ορίων είναι αναγκαίο για τη διατήρηση της ζωής. Αυτό συμβαίνει, καθώς αποτελεί τροφή απαραίτητη για τα φυτά κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, η οποία ως γνωστόν διέπεται από την παρακάτω αντίδραση (Wikipedia, 2019) :



δηλαδή μια αντίδραση μετατροπής του διοξειδίου στο απαραίτητο για τη διατήρηση της ζωής οξυγόνο και γλυκόζη.

Επίσης, αποτελεί ένα από τα κυριότερα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αποτελεί μια παρεξηγημένη έννοια, καθώς συχνά συγχέεται με την υπερθέρμανση του πλανήτη. Ωστόσο, είναι αναγκαίο για τη διατήρηση της ζωής. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί από τα ακόλουθα βήματα:

Η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στην ατμόσφαιρα της γης- μέρος αυτής ανακλάται πίσω. Η υπόλοιπη ακτινοβολία απορροφάται από το έδαφος και τους ωκεανούς συμβάλλοντας στη θέρμανση της γης. Κατά τη διάρκεια της νύχτας- απουσία του ηλίου- η ακτινοβολία που είχε αποθηκευτεί στη γη απελευθερώνεται στον αέρα λόγω διαφοράς θερμοκρασίας. Ωστόσο, μέρος αυτής της θερμότητας απορροφάται από τα αέρια του θερμοκηπίου διατηρώντας τη θερμοκρασία της γης σε επίπεδο ικανό για τη διατήρηση της ζωής. Μελέτες υποδεικνύουν ότι η θερμοκρασία του πλανήτη θα ήταν μέχρι και 30°C χαμηλότερη απουσία του φαινομένου αυτού. (Australian Government: Department of the Environment and Energy, 2015) :

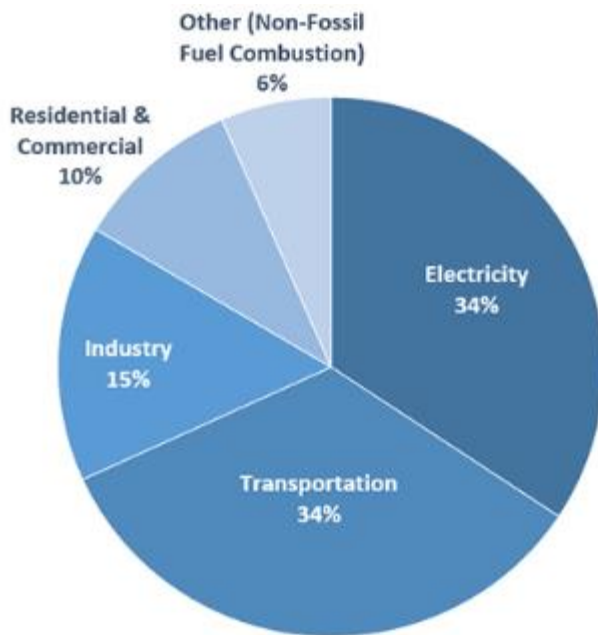
Ωστόσο, η διοχέτευση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έχει βλαβερές επιπτώσεις για το περιβάλλον και κατά επέκταση τον άνθρωπο. Με αυτόν τον τρόπο, το παραπάνω φαινόμενο δέσμευσης της ακτινοβολίας που εκπέμπει η γη εντείνεται με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη. Σε αυτή την κατεύθυνση έχουν συμβάλει οι ανθρώπινες δραστηριότητες ιδιαιτέρως έπειτα τη βιομηχανική επανάσταση. Χαρακτηριστικά οι κυριότερες δραστηριότητες από τις οποίες παράγονται σημαντικές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα είναι :

- **Παραγωγή ηλεκτρισμού** : Ο ηλεκτρισμός είναι ίσως η σημαντικότερη πηγή ενέργειας και χρησιμοποιείται σε σπίτια, επιχειρήσεις και τη βιομηχανία. Το μεγαλύτερο κομμάτι του προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων με σκοπό την παραγωγή ατμού που μετέπειτα θα οδηγηθεί σε τουρμπίνες για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Έχουμε δηλαδή διαδοχική μετατροπή της ενέργειας από θερμότητα σε μηχανική και έπειτα σε ηλεκτρική. Η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που θα βρεθεί στα απαέρια μιας τέτοιας μονάδας εξαρτάται από τον τύπο του καυσίμου που επιλέγεται να καεί. Χαρακτηριστικά,

το κάρβουνο θα παράξει τελικά περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα από το φυσικό αέριο. Η περίπτωση αυτή μελετάται και στη συγκεκριμένη διπλωματική.

- **Μεταφορές** : Ως γνωστόν για τη μεταφορά ανθρώπων και αγαθών μέσω οχημάτων, πλοίων, τραινών κλπ. χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι καυσίμων οι οποίοι έχουν ως άμεση συνέπεια την απελευθέρωση  $CO_2$  στην ατμόσφαιρα.
- **Βιομηχανικές διεργασίες** : Πληθώρα βιομηχανικών διεργασιών οδηγούν σε εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων  $CO_2$ . Αν και συνήθως αυτό συμβαίνει μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων υπάρχουν και άλλες βιομηχανικές διεργασίες που συμβάλλουν στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Τέτοιες θεωρούνται η παραγωγή προϊόντων όπως το τσιμέντο και μετάλλων σαν το σίδηρο και το ασάλι καθώς και η παραγωγή χημικών. Βέβαια, οι βιομηχανίες χρησιμοποιούν και πολύ ρεύμα και οφείλονται και αυτές με τη σειρά τους για την αυξημένη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα μέσω του ηλεκτρικού ρεύματος. (EPA : United States Environmental Protection Agency, 2017)

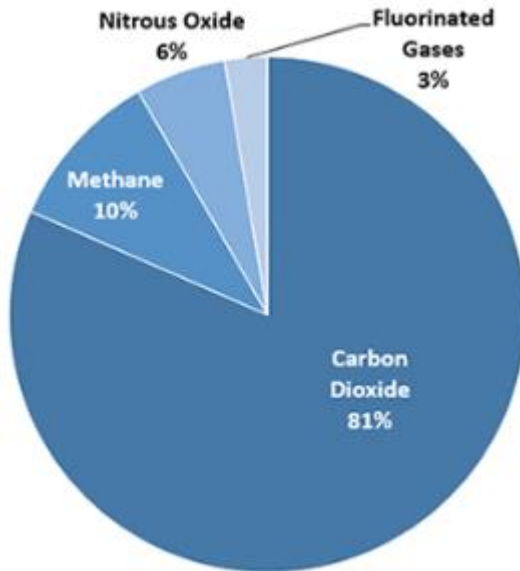
Χαρακτηριστικά, στις Η.Π.Α, χώρα δηλαδή με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα και ανάγκες σε ηλεκτρισμό βρέθηκε σύμφωνα με έρευνα του 2016 ότι οι παρακάτω τομείς, που ήδη έχουν αναλυθεί αποβάλλουν σημαντικές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα :



Εικόνα 1: Συμβολή ανθρωπίνων δραστηριοτήτων στην αποβολή διοξειδίου ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα

Βέβαια, αν και αποτελεί ένα από τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου, οι αυξημένες εκπομπές του οποίου μπορούν να προξενήσουν πρόβλημα, το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι το μοναδικό τέτοιο αέριο. Άλλα αέρια με παρόμοια συμπεριφορά είναι το μεθάνιο ( απελευθερώνεται κατά την παραγωγή και μεταφορά κάρβουνου, φυσικού αερίου και κατά τις αγροτικές δραστηριότητες), οξείδια του αζώτου και χλωραφθοράνθρακες (αέρια που αποβάλλονται σε μικρές ποσότητες από τη βιομηχανία, αλλά έχουν την ικανότητα δέσμευσης μεγάλης ποσότητας ακτινοβολίας).

Αυτό που γενικά παρατηρείται είναι η συσσώρευση μεγαλύτερης ποσότητας  $CO_2$  στην ατμόσφαιρα λόγω των εκπομπών σε σχέση με τα προαναφερθέντα αέρια. Σύμφωνα με την ίδια έρευνα στις Η.Π.Α βρέθηκε ότι τα ποσοστά κατανέμονται σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 2: Κατανομή απορριπτόμενων αερίων στον ατμοσφαιρικό αέρα

δηλαδή τα 4/5 των εκπεμπόμενων αερίων είναι διοξείδιο του άνθρακα.

Ωστόσο, τη σημαντικότητα ενός αερίου ως αέριο του θερμοκηπίου δεν καταδεικνύει μόνο η ποσότητά του στην ατμόσφαιρα. Σίγουρα, το διοξείδιο του άνθρακα είναι μεγάλης σημασίας, αλλά δεν μπορεί να ειπωθεί ότι είναι το σημαντικότερο καθώς ρόλο παίζουν και άλλες παράμετροι, όπως το πόσο χρόνο παραμένει το αέριο στην ατμόσφαιρα αλλά και το ποσό της ενέργειας που απορροφά. Για αυτό έχει θεσπιστεί ένα ειδικός δείκτης που ποσοτικοποιεί τους 2 τελευταίους παράγοντες, ο δείκτης GWP (global warming potential). Αέρια με μεγαλύτερο GWP απορροφούν κατά κανόνα περισσότερη ενέργεια ανά λίβρα συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο σημαντικά στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Ο δείκτης GWP αερίου ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που απορροφούν οι εκπομπές ενός τόνου αερίου σχετικά με το ποσό της ενέργειας που θα απορροφούσε ένα mol  $CO_2$  σε ένα χρονικό διάστημα που συνήθως ορίζονται τα 100 χρόνια. Ενδεικτικά το μεθάνιο βρέθηκε να έχει GWP 28 σε βάθος εκατό χρόνων, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα έχει όπως είναι λογικό 1.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η υπερθέρμανση του πλανήτη δεν είναι το μοναδικό πρόβλημα που δημιουργεί η περίσσεια διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Άλλο σημαντικό πρόβλημα είναι η όξινη βροχή που σχηματίζεται όταν οι εκπομπές διοξειδίου αναμιγνύονται με την υγρασία της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας ένα υγρό μίγμα υψηλού όξινου περιεχομένου. Οι επιπτώσεις της είναι σοβαρές καταστρέφοντας φυτά, το φυσικό περιβάλλον των ζώων και κυρίως αυτών



που ζουν σε νερό, αλλά και προκαλώντας σημαντική διάβρωση σε κτήρια και κατασκευές από μέταλλα.

Επίσης, θεωρείται πως το διοξείδιο του άνθρακα αντικαθιστά σε κάποιο βαθμό το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Έτσι, γνωρίζοντας ότι κατά τη διαδικασία της αναπνοής οι άνθρωποι αποβάλλουν διοξείδιο του άνθρακα και εισπνέουν οξυγόνο γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι μεγάλες ποσότητες διοξειδίου μπορούν να προκαλέσουν πρόβλημα και δει σε ανθρώπους που ήδη αντιμετωπίζουν κάποιο είδους αναπνευστικό πρόβλημα (Rogers, 2018).

Το διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζεται τόσο ως συστατικό των απαερίων όσο και του φυσικού αερίου προξενώντας σημαντικά σε κάθε περίπτωση προβλήματα. Για αυτό είναι ανάγκη να παρατεθούν τα προβλήματα που προξενεί σε κάθε περίπτωση αλλά και τρόποι μείωσης των εκπομπών του.

## 1.2 Σύσταση απαερίων

Τα απαέρια ηλεκτροβιομηχανιών σχηματίζονται έπειτα από αντιδράσεις καύσης υδρογονανθράκων με σκοπό την τελική παραγωγή ηλεκτρισμού. Τρεις είναι οι συνηθέστερες διεργασίες που ακολουθούνται σε ένα εργοστάσιο ηλεκτρισμού:

1. Παραγωγή ηλεκτρισμού με χρήση ατμού : Στην περίπτωση αυτή οι υδρογονάνθρακες (φυσικό αέριο κ.α) καίγονται σε βραστήρα (boiler) με σκοπό την παραγωγή ατμού, ο οποίος στη συνέχεια γυρίζει μια τουρμπίνα για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η ενεργειακή απόδοση στην περίπτωση αυτή είναι χαμηλή, αφού περίπου το 35% της θερμικής ενέργειας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού μετατρέπεται τελικά σε ηλεκτρισμό.
2. Παραγωγή ηλεκτρισμού με τουρμπίνες αερίου (gas turbines) : Με τη χρήση τέτοιων τουρμπινών δεν παράγεται ατμός αλλά τα αέρια της καύσης των υδρογονανθράκων χρησιμοποιούνται για την απευθείας περιστροφή της τουρμπίνας. Ο τρόπος αυτός θεωρείται λίγο πιο αναποτελεσματικός ενεργειακά σε σχέση με αυτόν που αναλύθηκε προηγουμένως.
3. Παραγωγή ηλεκτρισμού με τη χρήση συνδυασμένου κύκλου : Πρόκειται για συνδυασμό των προηγούμενων 2 περιπτώσεων. Η τουρμπίνα αερίου χρησιμοποιείται και πάλι με τον ίδιο τρόπο, ωστόσο τα θερμά αέρια που τελικά απορρίπτονταν από αυτή χρησιμοποιούνται πλέον για την παραγωγή ατμού και την περιστροφή μιας άλλης τουρμπίνας με τον τρόπο που περιγράφηκε προηγουμένως. Το συνδυασμένο κύκλο αποτελεί και την προτεινόμενη ενεργειακά λύση με θεωρητική μετατροπή της αρχικής θερμικής σε ηλεκτρική ενέργεια σε ένα ποσοστό της τάξης του 50-60% (Naturalgas.org, 2013).

Σε κάθε περίπτωση από τις ηλεκτροβιομηχανίες απορρίπτονται τα απαέρια της καύσης, κατά συνέπεια το  $CO_2$  αποτελεί κυρίαρχο συστατικό τους. Τα υπόλοιπα συστατικά των απαερίων είναι το  $N_2$  (στη μεγαλύτερη ποσότητα, στο εύρος 70-80 mol%), αλλά και οξυγόνο με νερό σε μορφή ατμών. Ωστόσο, η συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα

είναι επικίνδυνη για το περιβάλλον όπως αναλύθηκε. Για αυτό είναι απαραίτητος ο καθαρισμός τους σε ένα ποσοστό της τάξης 80-90% και η μετέπειτα διάθεση τους στην ατμόσφαιρα.

### 1.3 Σύσταση φυσικού αερίου

Από την άλλη δεν είναι μόνο τα απαέρια που πρέπει να υποστούν κάποιας επεξεργασία, με σκοπό την ελάττωση του περιεχομένου τους σε διοξείδιο του άνθρακα. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει και το φυσικό αέριο, το οποίο πρέπει να τροποποιηθεί για την απομάκρυνση των όξινων αερίων  $CO_2$  και  $H_2S$ .

Όπως οι περισσότερες μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, έτσι και το φυσικό αέριο έχει σχηματιστεί από αποσύνθεση και συμπίεση ζώντων οργανισμών κάτω από τον φλοιό της γης υπό υψηλή πίεση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτός ο τρόπος σχηματισμού τεχνικά αναφέρεται και ως θερμογενές μεθάνιο (thermogenic methane) και είναι ο πιο συνηθισμένος. Αυτό το είδος φυσικού αερίου έχει σχηματιστεί από την διαδικασία αποσύνθεσης συσσωρευμένης και συμπιεσμένης οργανικής ύλης, καλυμμένη από λάσπη και ιζήματα κάτω από το φλοιό της γης.

Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο ( $CH_4$ ), σε συστάσεις συνήθως από 65%-90%, ενώ περιέχει και βαρύτερους υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, πεντάνιο, εξάνιο καθώς και άζωτο σε μικρές συστάσεις. Επίσης, περιέχονται και ουσίες που πρέπει να απομακρυνθούν με κυριότερες από αυτές να είναι το υδρόθειο, το διοξείδιο του άνθρακα, οι υδρατμοί, το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδροκυάνιο και ο υδράργυρος. (Μπήτος, 2018)

#### 1.3.1 Κίνητρα δέσμευσης όξινων αερίων φυσικού αερίου

Η διεργασία διαχωρισμού από το φυσικό αέριο του όξινου αερίου  $CO_2$  με μια διεργασία που ονομάζεται γλύκανση (gas sweetening) είναι ευρέως διαδεδομένη. Συχνά στο φυσικό αέριο βέβαια συνυπάρχει και υδρόθειο που επίσης πρέπει να διαχωριστεί. Η διεργασία αυτή είναι απαραίτητη πριν τη διάθεση του φυσικού αερίου, καθώς τόσο το  $H_2S$  όσο και το  $CO_2$  είναι εξαιρετικά διαβρωτικά παρουσία νερού προκαλώντας προβλήματα στις σωληνώσεις μεταφοράς. Επίσης, το υδρόθειο είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, ενώ το  $CO_2$  μετατρέπεται εύκολα σε πάγο καθιστώντας δύσκολη με τη σειρά του τη μεταφορά σε σωληνώσεις και μειώνει τη θερμική αξία του προϊόντος. Η περιεκτικότητα σε όξινα αέρια διαφέρει από κοίτασμα σε κοίτασμα (οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται 0-50% mol/mol), καθώς εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της περιοχής άντλησης. Όμως, οι προδιαγραφές στο προς διάθεση φυσικό αέριο είναι αυστηρές και αναφέρουν ότι στο τελικό προϊόν η συγκέντρωση του  $CO_2$  δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 2,5 mol % ενώ το  $H_2S$  μπορεί να βρίσκεται σε συγκέντρωση λίγων ppm. (Skouras, 2017)

## 1.4 Τεχνολογίες δέσμευσης ρύπων

Υπάρχουν διάφοροι προτεινόμενοι τρόποι δέσμευσης των ρύπων. Αρχικά τόσο για τη διεργασία γλύκανσης όσο και για τη δέσμευση διοξειδίου από απαέρια προτείνονται ορισμένες διεργασίες που θα αναλυθούν παρακάτω. Στην περίπτωση των απαερίων όμως, που υπάρχει αντίδραση καύσης για την παραγωγή τους, εκτός από τις διεργασίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μετά την αντίδραση (είναι οι κοινοί τρόποι δέσμευσης με τη διεργασία γλύκανσης) υπάρχουν και τρόποι περιορισμού του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα που πραγματοποιούνται πριν την αντίδραση καύσης ή και η πρόταση για καύση με περίσσεια οξυγόνου αντί για ατμοσφαιρικό αέρα.

### 1.4.1 Κοινές τεχνολογίες δέσμευσης για τις δύο διεργασίες

Η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να γίνει με διάφορες διεργασίες. Όσον αφορά τη δέσμευσή του τόσο από απαέρια όσο και από το φυσικό αέριο τρεις είναι οι συνηθέστεροι τρόποι που ακολουθούνται (Sadegh, 2013):

Η φυσική απορρόφηση: Σε τέτοιου είδους διεργασίες το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται χωρίς χημικές αντιδράσεις (φυσικά) σε οργανικούς διαλύτες. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της μεγάλης του διαλυτότητας στους διαλύτες αυτούς. Ωστόσο, η διαλυτότητα είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και πιο συγκεκριμένα αυξάνεται με αύξηση της πίεσης και μείωση της θερμοκρασίας. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι η διεργασία της φυσικής απορρόφησης είναι ιδιαίτερα δαπανηρή, καθώς η λειτουργία στηλών απορρόφησης στις προαναφερθείσες συνθήκες κοστίζει ακριβά. Μάλιστα, ο διαχωρισμός που επιτυγχάνεται δεν είναι ο επιθυμητός και έτσι η φυσική απορρόφηση χρησιμοποιείται συνήθως για <<χονδροειδείς>> καθαρισμούς, ως αρχικό στάδιο ακολουθούμενη από άλλες διεργασίες καθαρισμού.

Τα τελευταία χρόνια έδαφος κερδίζει η χρήση ιοντικών υγρών ως διαλύτες της διεργασίας απορρόφησης. Τα ιοντικά υγρά (ILs) είναι άλατα που συντίθενται από οργανικά κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα. Οι ιδιότητες τους είναι μοναδικές. Τα σημεία τήξης τους είναι κάτω από 373K (100°C) και για τα περισσότερα το σημείο τήξης είναι κοντά ή κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου. Σε μια σύγκριση με τους συνηθισμένους διαλύτες, οι μοναδικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών και η δυνατότητα ρύθμισης των ιδιοτήτων τους αλλάζοντας τους συνδυασμούς ανιόντων κατιόντων, τα καθιστούν εύχρηστα και εφαρμόσιμα σε πολλές διεργασίες. Στον καθαρισμό του αερίου έχει βρεθεί ότι τα φθοριομένα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν πολύ υψηλές διαλυτότητες των προς απομάκρυνση ουσιών.

Διαχωρισμός με μεμβράνες: Όπως και στην περίπτωση της φυσικής απορρόφησης δεν επιτυγχάνεται μεγάλος βαθμός καθαρισμού. Πρόκειται για μια μέθοδο που βασίζεται στην επιλεκτική μεταφορά αερίων μέσω λεπτών μεμβρανών. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται χαρακτηρίζονται από υψηλή εκλεκτικότητα (για να διαχωρίζεται μόνο το  $CO_2$ ) και κατά το δυνατόν μεγαλύτερη διαπερατότητα με σκοπό τη μείωση της απαιτούμενης ποσότητας μεμβράνης και κατά συνέπεια του κόστους. Ωστόσο, πρόκειται για μια κοστοβόρα διεργασία εξαιτίας του μεγάλου κόστους εξοπλισμού και χρησιμοποιείται κυρίως για μεγάλες ροές και υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων.

Χημική απορρόφηση: Πρόκειται για την πλέον διαδεδομένη διεργασία για αυτού του τύπου το πρόβλημα, καθώς μπορεί να επιτύχει μεγάλο βαθμό καθαρισμού με λογικό κόστος. Αρχικά, σε μια στήλη απορρόφησης το  $CO_2$  δεσμεύεται από το διαλύτη μέσω αντιδράσεων σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς. Στη συνέχεια, ο διαλύτης αυτός αναγεννάται και καθίσταται ικανός για επαναχρησιμοποίηση. Η διεργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική και θα αναλυθεί εκτενώς παρακάτω.

#### 1.4.2 Τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια (πριν ή κατά την καύση)

Η παράγραφος αυτή αφορά αποκλειστικά τα απαέρια. Το περιεχόμενο του καυσίμου σε άνθρακα μπορεί να μειωθεί σημαντικά πριν την καύση και να παραχθεί χρήσιμο ρεύμα υδρογόνου ή ηλεκτρισμός ή και τα 2 ταυτόχρονα.

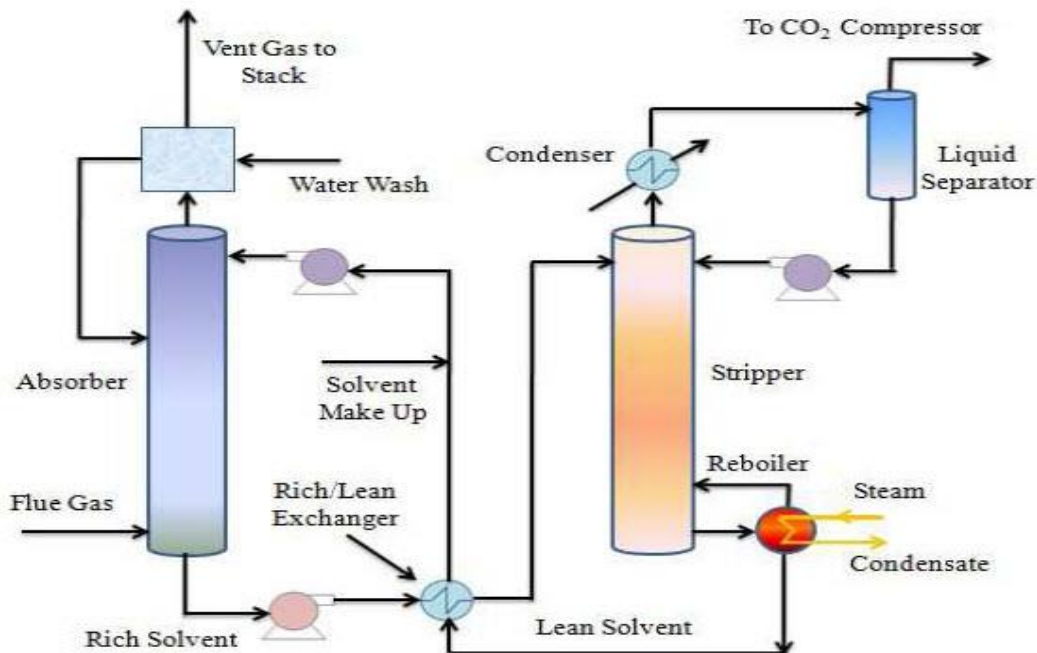
Πιο συγκεκριμένα, η δέσμευση προ της καύσης περιλαμβάνει την αντίδραση του καυσίμου με ατμό συνήθως με σκοπό την παραλαβή ενός <<αερίου σύνθεσης>> που αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Στη συνέχεια, το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά σε καταλυτικό αντιδραστήρα, τον shift converter, για να δώσει τελικά  $CO_2$  και περισσότερο υδρογόνο. Το  $CO_2$  που παράγεται διαχωρίζεται με φυσική ή χημική απορρόφηση και στη συνέχεια συμπιέζεται και στέλνεται για αποθήκευση. Έτσι προκύπτει ένα τελικό πλούσιο σε υδρογόνο καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε boilers, φούρνους, τουρμπίνες, μηχανές κ.α. (Jansen, Gazzani, Manzolini, Van Dijk, & Carbo, 2015)

Από την άλλη τα τελευταία χρόνια κερδίζει συνεχώς έδαφος η τεχνολογία που αναφέρεται στη καύση με περίσσεια οξυγόνου (oxy-fuel combustion) αντί ατμοσφαιρικού αέρα. Εκτός, του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται γενικά στη συγκεκριμένη περίπτωση ανάγκη είναι να γίνει ο διαχωρισμός του οξυγόνου από τον αέρα, που αποτελεί μια ακριβή διεργασία και μπορεί να γίνει με μεμβράνες ή με κλασματική απόσταξη. Στη συνέχεια το ρεύμα οξυγόνου που παράγεται (περίπου 95%v/v) χρησιμοποιείται για την αντίδραση καύσης. Βέβαια, η χρήση μόνο του καθαρού οξυγόνου ως οξειδωτικό θα οδηγούσε σε υπερβολικά ψηλές θερμοκρασίες που δε θα μπορούσε να αντέξει ο εξοπλισμός. Για αυτό για την καύση του ορυκτού χρησιμοποιείται τελικά μίγμα καθαρού οξυγόνου με flue gas, η σύσταση του οποίου εξαρτάται από το καύσιμο και είναι προϊόν αριστοποίησης. Το τελικό flue gas έχει μια σύσταση περίπου 68% v/v σε διοξείδιο του άνθρακα και το υπόλοιπο είναι νερό, για αυτό ακολουθούν διεργασίες αφυδάτωσης, συμπίεσης του διοξειδίου του άνθρακα και τελικής αποθήκευσης του.

Συνοπτικά, μπορεί να ειπωθεί ότι η oxy-fuel combustion μέθοδος έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα συγκρίνοντας με τη συμβατική καύση με ατμοσφαιρικό αέρα: 1) Δε δημιουργούνται οξείδια του αζώτου λόγω απουσίας ατμοσφαιρικού αέρα, 2) Παράγεται πολύ λιγότερο flue gas σε σχέση με τη συμβατική τεχνολογία και έτσι δεν υπάρχει εκεί μεγάλη απώλεια θερμότητας, 3) Το μέγεθος του εξοπλισμού καύσης- λόγω της μικρότερης ροής στη τροφοδοσία μειώνεται κοντά στο 75%, 4) Το flue gas δε χρειάζεται άλλες τεχνολογίες δέσμευσης πριν (π.χ χημική απορρόφηση) πριν οδηγηθεί σε αφυδάτωση και συμπίεση καθώς περιέχει σε μεγάλο βαθμό διοξείδιο του άνθρακα. (Stanger & et.al, 2015)

### 1.5 Χημική απορρόφηση $CO_2$ από απαέρια

Ένα τυπικό και απλουστευμένο κατά το δυνατόν διάγραμμα ροής της συγκεκριμένης διεργασίας είναι το ακόλουθο :



Εικόνα 3: Τυπική διάταξη διεργασίας χημικής απορρόφησης

Το πλούσιο σε  $CO_2$  προς καθαρισμό ρεύμα εξέρχεται σε περίπτωση απαερίων από μονάδα ηλεκτροπαραγωγής συνήθως σε μια θερμοκρασία κοντά στους  $120^{\circ}C$ . Στη συνέχεια υφίσταται μια διεργασία scrubbing για την απομάκρυνση του θείου (οι διεργασίες αυτές δεν απεικονίζονται) και ψύχεται σε μια θερμοκρασία μεταξύ  $40-50^{\circ}C$ , πριν εισέλθει στη βάση της στήλης απορρόφησης. Από την κορυφή της στήλης εισάγεται διάλυμα αλκανολαμίνης στις περισσότερες των περιπτώσεων (με αρκετά συνηθισμένη επιλογή τη MEA) που συντελεί στη χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα. Στην περίπτωση της MEA μέσω μελετών έχει βρεθεί ότι το ιδανικό της διάλυμα για τη συγκεκριμένη διεργασία είναι 30% w/w, καθώς έχουν βρεθεί αναστολείς που εμποδίζουν τη διάβρωση του εξοπλισμού σε αυτή τη συγκέντρωση της αμίνης και σε ένα loading 0,2. Με τον όρο loading ή εναλλακτικά λόγω ανθράκωσης αναφερόμαστε στο λόγο του αθροίσματος όλων των μοριακών κλασμάτων που φέρουν  $CO_2$  προς όλα τα μοριακά κλάσματα που φέρουν την εκάστοτε αμίνη.

Στις περισσότερες περιπτώσεις οι στήλες περιέχουν πληρωτικό υλικό με σκοπό τη μεγιστοποίηση της διεπιφάνειας υγρού-αερίου και την επίτευξη της μέγιστης δυνατής απορρόφησης. Βέβαια αυτό επηρεάζει τόσο την πτώση πίεσης στη στήλη που είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση χρήσης πληρωτικού υλικού, όσο και το φορτίο του αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης που στη συγκεκριμένη περίπτωση θα είναι μεγαλύτερο λόγω περισσότερης δέσμευσης  $CO_2$  από ότι σε μια απλή στήλη (η στήλη απογύμνωσης θα αναλυθεί παρακάτω). Μια

τυπική πτώση πίεσης στον απορροφητήρα είναι 10 kPa, η οποία αντισταθμίζεται με τη χρήση ενός συμπιεστή του αερίου πριν τη στήλη. Η τυπική διακύμανση της θερμοκρασίας είναι εντός του διαστήματος 40-65 °C, καθώς σε μικρότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός των αντιδράσεων μειώνεται αισθητά, ενώ σε μεγαλύτερες παρατηρείται μείωση στην ικανότητα απορρόφησης.

Ο πλούσιος σε διοξείδιο του άνθρακα διαλύτης (επιθυμητός λόγος ανθράκωσης 0,4-0,5) εξέρχεται από τη βάση της στήλης απορρόφησης και εισέρχεται σε μια αντλία που θα του δώσει το κατάλληλο ενεργειακό ύψος. Πρακτικά, η πίεση εξόδου από την αντλία είναι λίγο μεγαλύτερη από την πίεση κορεσμού του ρεύματος που θα εισέλθει στην στήλη απογύμνωσης με σκοπό την αποφυγή σχηματισμού όξινου διαβρωτικού αερίου στον εναλλάκτη που έπεται της αντλίας και προηγείται της στήλης απογύμνωσης.

Έπειτα από την αντλία σε αρκετές περιπτώσεις υπάρχει ένα στάδιο φίλτρανης (δεν απεικονίζεται). Αυτό περιλαμβάνει ως επί το πλείστον σακκόφιλτρα με σκοπό τη δέσμευση μορίων θειούχου σιδήρου που μπορεί να υπάρχουν στο ρεύμα καυσαερίων ή να προκύψουν από διάβρωση. Επίσης, αρκετά συχνή είναι η παρουσία κλίνης ενεργού άνθρακα που αφαιρεί τα προϊόντα υποβάθμισης των αμινών.

Στη συνέχεια το <<πλούσιο>> ρεύμα του διαλύτη εισέρχεται στον προαναφερθέντα εναλλάκτη θερμότητας όπου εναλλάσει θερμότητα κατά αντιστροφή με το θερμό ρεύμα που εξέρχεται από τη βάση του αναγεννητή και λειτουργεί με ένα  $\Delta T_{min}$  περί τους 10°C.

Σε συνθήκες πλέον αρκετά κοντά στον κορεσμό το <<πλούσιο>> σε διοξείδιο ρεύμα εισέρχεται συνήθως στη δεύτερη από την κορυφή βαθμίδα της στήλης απογύμνωσης (εναλλακτικά ονομάζεται και αναγεννητής). Εκεί οι εξώθερμες αντιδράσεις που συνέβησαν στη στήλη απορρόφησης θα αντιστραφούν με την παροχή θερμότητας μέσω ενός αναβραστήρα σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier. Το σύνηθες στη διεργασία είναι ο αναγεννητής να λειτουργεί σε πιέσεις υψηλότερες του απορροφητήρα και σε ένα εύρος πιέσεων 1.5-1.8 atm. Η αύξηση της πίεσης σημαίνει και αύξηση της θερμοκρασίας με τη στήλη να λειτουργεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών 110-120°C συνθήκες στις οποίες ευνοείται σε μεγαλύτερο βαθμό η μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση σε σχέση με το νερό. Στην κορυφή της στήλης λειτουργεί συμπυκνωτήρας που επιστρέφει ρεύμα πλούσιο σε αμίνη και νερό στη στήλη ως αναρροή, ενώ αέριο διοξείδιο του άνθρακα φεύγει για περαιτέρω επεξεργασία σε μια μονάδα αφυδάτωσης έως ότου το ποσοστό κατά mol του διοξειδίου του άνθρακα να προσεγγίζει το 99% και συμπίεσης περί τα 150 bar για μεταφορά στον αγωγό σε υπερκρίσιμη κατάσταση.

Το αναγεννημένο πλέον ρεύμα διαλύτη εξέρχεται από τη βάση της στήλης και εναλλάσει θερμότητα όπως προαναφέρθηκε (Wang, Lawal, Stephenson, Sidders, & Ramshaw, 2011).

Στο σημείο αυτό ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στην κορυφή της στήλης απορρόφησης όπου συνήθως λειτουργεί ένα τμήμα έκπλυσης με νερό. Δηλαδή το <<φτωχό>> σε  $CO_2$  που εξέρχεται από τη στήλη απορρόφησης εκπλένεται με νερό με σκοπό την επαναφορά των ατμών διαλύτη που τυχόν διέφυγαν στη στήλη. Αυτή η στήλη αν και δεν κρίνεται απαραίτητη, καλό θα είναι να υπάρχει στην περίπτωση χρήσης MEA που είναι ο πιο πτητικός διαλύτης ιδιαίτερα όταν αυτή χρησιμοποιείται σε χαμηλές πιέσεις λειτουργίας. Από το τμήμα έκπλυσης φεύγουν δύο ρεύματα: το όσο το δυνατόν καθαρότερο απαέριο και το πλούσιο σε νερό ρεύμα και αμίνη ρεύμα.

Το αναγεννημένο ρεύμα αναμιγνύεται με το πλούσιο σε νερό ρεύμα περνά εκ νέου από έναν εναλλάκτη θερμότητας όπου θα το επαναφέρει στην επιθυμητή θερμοκρασία τροφοδοσίας και τροφοδοτείται εκ νέου στη στήλη απορρόφησης.

#### 1.6 Χημική απορρόφηση όξινων αερίων από φυσικό αέριο

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι σχεδόν η ίδια που περιγράφηκε στην περίπτωση των απαερίων. Δύο είναι οι βασικές διαφορές. Η πρώτη διαφορά παρατηρείται στη στήλη απορρόφησης όπου στην περίπτωση του φυσικού αερίου γίνεται χρήση υψηλότερων της ατμοσφαιρικής-όπως συμβαίνει στα απαέρια- πιέσεων για την επίτευξη των προδιαγραφών. Η πίεση αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί στην όλη διεργασία. Γενικά, θεωρείται πως η ΜΕΑ λειτουργεί σε χαμηλές σχετικά πιέσεις (κάτω των 7 bar) και η DEA σε υψηλότερες. Για αυτό το λόγο και για την αποφυγή δημιουργίας όξινου αερίου στον εναλλάκτη θερμότητας της διεργασίας πριν τη δεύτερη στήλη όταν γίνεται χρήση ΜΕΑ χρησιμοποιείται αντλία που θα ανεβάσει την πίεση στα απαραίτητα επίπεδα. Αντίθετα, στην περίπτωση της DEA χρησιμοποιείται δοχείο εκτόνωσης που θα ρίξει την πίεση στο επιθυμητό επίπεδο κορεσμού. Η δεύτερη διαφορά έγκειται στις προδιαγραφές καθαρισμού που έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω.

#### 1.7 Κριτήρια επιλογής διαλύτη στη διεργασία απορρόφησης

Στη συγκεκριμένη διεργασία απορρόφησης, όπως και σε όλες τις διεργασίες που εισέρχονται διαλύτες, υπάρχουν ορισμένα κριτήρια που καταδεικνύουν την καταλληλότητα ή μη του διαλύτη. Τα σημαντικότερα από αυτά συνοψίζονται παρακάτω (Gabrielsen, 2007) :

1. Ρυθμός απορρόφησης : Αφορά κυρίως τις κινητικές των αντιδράσεων. Ένας υψηλός ρυθμός απορρόφησης μπορεί να μειώσει το ύψος του πύργου απορρόφησης και κατά συνέπεια το λειτουργικό κόστος της διεργασίας.
2. Ικανότητα απορρόφησης : Η επιλογή ενός διαλύτη στον οποίο το διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα είναι επιθυμητή, καθώς μειώνει την ποσότητα του διαλύτη που είναι αναγκαίο να ανακυκλοφορείται στο σύστημα για την επιτεύξη της επιθυμητής καθαρότητας απαερίου.
3. Ενθαλπία απορρόφησης : Είναι επιθυμητή μια χαμηλή ενθαλπία απορρόφησης, καθώς αυτό σημαίνει ότι κατά την αντιστροφή των αντιδράσεων ισορροπίας στον αναγεννητή θα χρειαστεί μικρότερη ποσότητα ατμού, και κατά συνέπεια θα μειωθεί το λειτουργικό κόστος.
4. Πτητικότητα του διαλύτη : Διαλύτες με χαμηλή τάση ατμών είναι προτιμητέοι. Σε αντίθετη περίπτωση, υπάρχει απώλεια διαλύτη κατά κύριο λόγο στη στήλη απορρόφησης, προξενώντας τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά ζητήματα. Για αυτό το λόγο, σε πολλές των περιπτώσεων στην κορυφή της στήλης απορρόφησης λειτουργεί τμήμα έκπλυσης για δέσμευση του πτητικού διαλύτη.
5. Σταθερότητα του διαλύτη : Ο διαλύτης θα πρέπει να είναι το δυνατόν σταθερότερος και να αποφεύγει ανεπιθύμητες αντιδράσεις όπως αυτές της θερμικής διάσπασης.

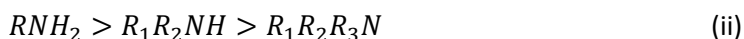


6. Τιμή του διαλύτη : Επιλέγονται διαλύτες με λογικό κόστος και όσο το δυνατόν φθηνότεροι.
7. Τοξικότητα του διαλύτη : Ο διαλυτής πρέπει να μην είναι εξαιρετικά επικίνδυνος για το περιβάλλον.
8. Διάβρωση του εξοπλισμού : Ορισμένοι διαλύτες και διαλύματα τους είναι εξαιρετικά διαβρωτικοί, προξενώντας προβλήματα στον εξοπλισμό. Όπως είναι λογικό η χρήση τους πρέπει να αποφεύγεται.

### 1.8 Αλκανολαμίνες

Συνήθως, στη χημική απορρόφηση χρησιμοποιούνται ως διαλύτες υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών, για την αποφυγή υψηλού ιξώδους που θα δημιουργούσε προβλήματα κυρίως στην άντληση του διαλύτη και για λόγους διάβρωσης. Οι αλκανολαμίνες προκύπτουν από την υποκατάσταση ατόμων υδρογόνου από αλκύλια R στο μόριο της αμμωνίας. Έτσι, αν η υποκατάσταση είναι μονή προκύπτει πρωτοταγής αμίνη ( $RNH_2$ ), με τις πιο γνωστές τέτοιου είδους αμίνες να είναι οι MEA και DGA. Αντίστοιχα, αν υποκατασταθούν δύο άτομα υδρογόνου στο μόριο της αμμωνίας προκύπτει δευτεροταγής αμίνη ( $R_1R_2NH$ ), όπως η DEA, ενώ με υποκατάσταση και των τριών ατόμων υδρογόνου από αλκύλια προκύπτει τριτοταγής αμίνη ( $R_1R_2R_3N$ ) με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη MDEA.

Η σειρά αλκαλικότητας των αμινών είναι η ακόλουθη :



Πιο συγκεκριμένα, οι αμίνες αποτελούν βάσεις- πρωτονιοδέκτες κατά Bronsted-Lowry- καθώς υπάρχει ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων σε κεντρικό άτομο αζώτου κάθε αμίνης που δημιουργεί μια ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα τόσο πιο βασική είναι η αμίνη. Για αυτό το λόγο, οι λιγότερο υποκατεστημένες από τα ογκώδη αλκύλια πρωτοταγείς αμίνες είναι οι πιο βασικές και έπειτα ακολουθούν κατά σειρά δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες.

#### 1.8.1 Χαρακτηριστικά συνηθέστερων εμπορικά αμινών

Η επιλογή της εκάστοτε αμίνης για μια διεργασία απορρόφησης δεν είναι εύκολη υπόθεση, καθώς πρέπει να ληφθούν υπόψη πλήθος χαρακτηριστικών όπως αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για τις πιο συνηθισμένες εμπορικά αμίνες ισχύουν τα ακόλουθα (Mitra, 2015) :

#### MEA

Είναι μια πρωτοταγής αμίνη με συντακτικό τύπο  $HOCH_2CH_2NH_2$  και ίσως ο φθηνότερος διαθέσιμος διαλύτης. Χρησιμοποιείται σε ποσοστό 10-30 % κ.β σε διάλυμα με νερό και το loading της κυμαίνεται σε 0,2-0,35 mol acid gases/mol MEA για την αποφυγή διάβρωσης. Η ίδια η MEA δεν είναι διαβρωτική, ωστόσο τα προϊόντα διάσπασης της αλλά και αυτά της αντίδρασης της με



ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα διάβρωσης στον εξοπλισμό. Η ενθαλπία των αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχει η ΜΕΑ στη συγκεκριμένη διεργασία και λαμβάνουν χώρα στον απορροφητήρα είναι ιδιαίτερα υψηλή. Κατά συνέπεια το θερμικό φορτίο που πρέπει να προσφερθεί στον αναγεννητή για την αντιστροφή των αντιδράσεων ισορροπίας και την απομάκρυνση των όξινων αερίων που δεσμεύθηκαν (αναγέννηση διαλύτη) είναι μεγάλο και επιφέρει μεγάλο λειτουργικό κόστος. Επίσης, το γεγονός πως συμβαίνουν αντιδράσεις διάσπασής της αλλά και η υψηλή τάση ατμών που έχει (θεωρείται πως υπάρχει αντιστρόφως ανάλογη σχέση αριθμού υδροξυλίων- τάσης ατμών στα μόρια) οδηγεί σε μεγάλη απώλεια της και μειωμένη απόδοση διεργασίας εφόσον αυτή δεν αναπληρώνεται σε ικανοποιητικό ποσοστό. Κλείνοντας με τις φυσικές ιδιότητες που την αφορούν, η ΜΕΑ ως πρωτοταγής αμίνη, που είναι συνδεδεμένη με τα λιγότερα ηλεκτραρνητικά υδρογόνα σε σχέση με τους πιο ηλεκτραρνητικούς άνθρακες, είναι αρκετά βασική, καθώς είναι ισχυρός πρωτονιοδέκτης, με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερος αποτελεσματική στη δέσμευση όξινων αερίων και να μπορεί να ικανοποιήσει απαιτητικές ως προς αυτόν τον τομέα προδιαγραφές.

### DGA

Είναι μια πρωτοταγής αμίνη όπως η ΜΕΑ με συντακτικό τύπο  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2$ . Χρησιμοποιείται σε διαλύματα με νερό, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις σε αμίνη (50-60% κ.β) με συνέπεια οι απαιτήσεις σε ταχύτητα κυκλοφορίας (έργο αντλίας) να είναι μικρές σε σχέση με τις υπόλοιπες αμίνες που χρησιμοποιούνται σε μικρές συγκεντρώσεις. Το γεγονός αυτό αντισταθμίζει το κόστος αγοράς της που είναι μεγάλο. Το loading της επίσης είναι 0,35 mol/mol, ενώ εμφανίζει εξαιρετικά χαμηλό σημείο τήξης στους  $-34,4\text{ }^\circ\text{C}$  για τροφοδοσία 50% κ.β σε DGA, όταν τα αντίστοιχα σημεία τήξης είναι για ΜΕΑ  $-3,9\text{ }^\circ\text{C}$  (15% κ.β) και για DEA  $-6,1\text{ }^\circ\text{C}$  (25% κ.β). Άλλα θετικά της συγκεκριμένης αμίνης είναι το υψηλό pH της, ακόμα υψηλότερο και από της ΜΕΑ, που δίνει τη δυνατότητα επιτυχίας για απαιτητικές προδιαγραφές αλλά και η χαμηλή της τάση ατμών που μειώνει της απώλειες του διαλύτη και επιτρέπει τροφοδοσία υψηλή σε συγκέντρωση αμίνης. Ωστόσο, το μεγάλο μειονέκτημα της DGA είναι οι μεγάλες ενθαλπίες απορρόφησης κατά τις αντιδράσεις της με τα όξινα αέρια, οι οποίες είναι ακόμα μεγαλύτερες και από της ΜΕΑ.

### DEA

Πρόκειται για μια δευτεροταγή αμίνη με συντακτικό τύπο  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  χαμηλού κόστους αγοράς. Συνήθως τροφοδοτείται σε ποσοστό 25-35 % κ.β σε σχέση με το νερό και σε ένα loading μεταξύ 0,3-0,35 mol/mol για κλασικό εξοπλισμό ανθρακούχου χάλυβα. Τα προϊόντα διάσπασης της όπως και αυτά που προκύπτουν από την αντίδραση με οξυγονούχες ουσίες, είναι επίσης διαβρωτικά, αλλά λιγότερο σε σχέση με τη ΜΕΑ. Η ενθαλπία απορρόφησης των αντιδράσεων που συμμετέχει η DEA είναι εμφανώς μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη της ΜΕΑ, μια ιδιότητα ιδιαίτερα επιθυμητή από οικονομικής άποψης όπως έχει ήδη αναλυθεί. Όσον αφορά την τάση ατμών της, αυτή είναι χαμηλή, με συνέπεια να μην υπάρχει μεγάλη απώλεια διαλύτη κατά τη διεργασία. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί, ότι δεν είναι καθόλου εύκολη η ανάκτηση της DEA με υγροποίηση της, καθώς αυτή αποσταθεροποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση. Τέλος, ως

δευτεροταγής αμίνη έχει μια ικανοποιητική δραστηριότητα στην δέσμευση των όξινων αερίων, αλλά σίγουρα μικρότερη από την πρωτοταγή και κατά συνέπεια πιο βασική ΜΕΑ.

### MDEA

Πρόκειται για μια τριτοταγή αμίνη με μοριακό τύπο  $CH_3N(C_2H_4OH)_2$ . Είναι η πιο ακριβή από τις αμίνες που παρουσιάζονται. Τροφοδοτείται σε ποσοστό 20-50 % κ.β αλλά και σε υψηλό loading περί τα 0,8 mol/mol λόγω των μειωμένων προβλημάτων διάβρωσης με το διαλύτη αυτό. Το πιο ενδιαφέρον πλεονέκτημα της είναι ότι αντιδρά πολύ πιο γρήγορα με το  $H_2S$  σε σχέση με το  $CO_2$ , ως τριτοταγής αμίνη, και για αυτό το λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιλεκτική αφαίρεση υδροθείου, όταν αυτά συνυπάρχουν σε κάποια διεργασία. Αυτό συμβαίνει, καθώς η MDEA δεν αντιδρά απευθείας με το διοξείδιο του άνθρακα προς σχηματισμό καρβαμιδικού άλατος, αλλά στα διαλύματα της το  $CO_2$  αντιδρά αρχικά, με μια αργή αντίδραση, με το νερό προς σχηματισμό καρβονικού οξέος το οποίο στη συνέχεια δίσταται σε διττανθρακικό ιόν. Σε άλλες ιδιότητες, η ενθαλπία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία είναι χαμηλότερη σε σχέση με τις άλλες αμίνες συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο στο μειωμένο λειτουργικό κόστος. Γι αυτό μελετάται η χρήση μιγμάτων πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών με MDEA με σκοπό την αυξημένη ταχύτητας της αντίδρασης, αλλά και την ταυτόχρονη χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση. Επίσης, η τάση ατμών της είναι μικρή και οι απώλειες σε διαλύτη λιγιστές. Ωστόσο, ο τριτοταγής χαρακτήρας της την καθιστά λιγότερο δραστή στις επιθυμητές σε σχέση με τις άλλες αμίνες.

Όσα αναφέρθηκαν συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα :

Solvent Name	MEA (Mono Ethanol Amine )	DEA (Di-Ethanol Amine)	DGA (Di-Glycol Amine Agent)	MDEA (Methy Di Ethanol Amine)
<b>Solvent Cost</b>	Low Solvent Cost	Low Solvent Cost	Relatively high solvent cost	Highest Solvent Cost
<b>Solvent Loss</b>	High solvent vapor pressure results in higher solvent loss.	Low solvent vapor pressure results potentially lower solvent loss.		Low vapor pressure which results in potentially low solvent loss.
<b>Selectivity</b>	Non-selective removal in a mixed acid gas system. Partial removal of COS and CS <sub>2</sub> .	Non-selective removal in a mixed acid gas system.	Non-selective removal in a mixed acid gas system. Removal of COS and CS <sub>2</sub> .	Selectivity of H <sub>2</sub> S over CO <sub>2</sub> in mixed acid gas applications. Essentially complete H <sub>2</sub> S removal while only a portion of CO <sub>2</sub> is removed enriching the acid gas feed to the sulfur recovery unit. Minimal COS and CS <sub>2</sub> removal.
<b>Thermal Stability</b>	Good Thermal Stability		Excellent Thermal Stability	
<b>Reactivity</b>	High reactivity due to its primary amine characteristics.	Low reactivity compared to MEA and DGA Agent.	High reactivity, 1/4 grain H <sub>2</sub> S specification can generally be obtained for applications with low operating pressures & high operating temperatures.	Lower comparative reactivity
<b>Corrosion</b>	Higher Corrosion potential	Reduces corrosive nature compared to MEA.		Less corrosive
<b>Recovery (Reclamation )</b>	Requires continuous reclaiming.	Non-reclaimable by conventional reclaiming techniques.		Non-reclaimable by conventional reclaiming techniques.

Εικόνα 4: Χαρακτηριστικά συνηθέστερων διαλυτών

Ενώ οι ενθαλπίες των αντιδράσεων που προαναφέρθηκαν θεωρείται πως είναι οι ακόλουθες (Bulasek & Bullin, 1994) :

Πίνακας 1: Ενθαλπίες αντιδράσεων εμπορικών αμινών

Αμίνη	$\Delta H_r$ for CO <sub>2</sub> (BTU/lb)
MEA	825
DEA	653
DGA	850
MDEA	600

,όπου  $\Delta H_r$ : ενθαλπία αντίδρασης της εκάστοτε αμίνης

## Κεφάλαιο 2: Θερμοδυναμικά μοντέλα για απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύεται τόσο το θερμοδυναμικό μοντέλο που έχει αναπτυχθεί από το εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς (UMR-PRU) για την περιγραφή ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, όσο και η συνηθέστερη γενικά επιλογή για αυτού του είδους τα μίγματα (electrolyte-Nrtl). Επίσης, παρατίθενται και αναλύονται τα πλέον διαδεδομένα εμπορικά πακέτα για αυτές τις διεργασίες.

### 2.1 Θερμοδυναμικά μοντέλα περιγραφής ισορροπίας φάσεων ατμών υγρού παρουσία αμινών

Γενικότερα, τρία είδη μοντέλων χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της ισορροπίας ατμών-υγρού σε υδατικά διαλύματα αμινών :

1. Ημιεμπειρικά μοντέλα
2. Μοντέλα συντελεστή ενεργότητας ( $\gamma$ - $\phi$  προσέγγιση)
3. Καταστατικές εξισώσεις με περίσσεια ενέργειας Gibbs ( $\phi$ - $\phi$  προσέγγιση)

Όσον αφορά την πρώτη κατηγορία, το θερμοδυναμικό υπόβαθρό τους δεν είναι ιδιαίτερα ακριβές, καθώς βασίζονται σε απόλυτο ή μεγάλο βαθμό σε πειραματικά δεδομένα. Το πιο γνωστό ημιεμπειρικό μοντέλο είναι αυτό των Kent-Eisenberg (*Kent & Eisenberg, 1976*) που έχει χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για απορρόφηση όξινων αερίων σε αμίνες όπως MEA, DEA και MDEA. Στο μοντέλο αυτό γίνεται η υπόθεση ιδανικής ατμώδους φάσης και υγρής φάσης, ενώ οι σταθερές διάστασης και σχηματισμού καρβαμιδίου προκύπτουν από παλινδρόμηση πειραματικών δεδομένων διαλυτότητας των όξινων αερίων στην εκάστοτε αμίνη ή διάλυμα. Η απλότητα του μοντέλου το έχει κάνει ιδιαίτερα δημοφιλές. Ωστόσο, έχει δύο σημαντικά μειονεκτήματα : βρίσκει εφαρμογή σε περιορισμένο εύρος loading, ενώ σε μίγματα όξινων αερίων τα αποτελέσματα του δεν είναι ιδιαίτερα καλά. Από την άλλη άλλα γνωστά ημιεμπειρικά μοντέλα συνδυάζουν επίσης ικανοποιητικά πειραματικά δεδομένα με εξισώσεις με χαρακτηριστικό παράδειγμα να αποτελεί το μοντέλο των Posey κα.

Τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας είναι ιδιαίτερα ακριβή στην ισορροπία φάσεων, κυρίως σε χαμηλές πιέσεις και λόγους ανθράκωσης. Χρησιμοποιείται μια εξίσωση για την περιγραφή της υγρής και μια διαφορετική για την περιγραφή της αέριας φάσης. Ωστόσο, για την κατασκευή τους απαιτείται μεγάλος αριθμός παραμέτρων. Το πιο γνωστό μοντέλο συντελεστή ενεργότητας είναι η electrolyte NRTL (*Chen & Evans, 1986*), η οποία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε μίγματα αμινών με όξινα αέρια. Άλλα τέτοια μοντέλα είναι η electrolyte UNIQUAC (*Al-Rashed & Ali, 2012*) και η extended UNIQUAC (*Faramarzi & Kontogeorgis, 2009*).

Όταν γίνεται χρήση καταστατικών εξισώσεων, χρησιμοποιείται μια εξίσωση για την περιγραφή κάθε μιας από τις φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία. Πολύ συχνά καταστατικές εξισώσεις

χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με μοντέλα περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (excess Gibbs energy models), για να μπορούν να επεκταθούν και σε πολικά μίγματα. Αυτά τα <<συνδυασμένα>> μοντέλα καλούνται EoS/G<sup>E</sup> μοντέλα. Σε μια σύγκριση των EoS/G<sup>E</sup> μοντέλων με τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας, τα πρώτα φαίνεται να δίνουν καλύτερα αποτελέσματα σε υψηλούς λόγους ανθράκωσης, σε ενδιάμεσους λόγους τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα, ενώ σε χαμηλούς τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας φαίνεται να υπερτερούν. (Suleman, Maulud, & Man, 2015)

Αξίζει να σημειωθεί ότι στους δύο πρώτους τρόπους περιγραφής της ισορροπίας φάσεων χρησιμοποιείται η ασύμμετρη σύμβαση ενώ στον τρίτο- που είναι και αυτός που μας ενδιαφέρει όπως θα φανεί παρακάτω- χρησιμοποιείται η συμμετρική σύμβαση. Αυτό που διαχωρίζει τη συμμετρική από την ασύμμετρη σύμβαση στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ότι εκτός του νερού και οι αμίνες θεωρούνται ως διαλύτης και έτσι και για τις δύο ενώσεις ισχύει ότι οι συντελεστές ενεργότητας τους προσεγγίζουν τη μονάδα σε συστάσεις κοντά στο καθαρό συστατικό (Posey, 1996). Δηλαδή :

$$\gamma_{\text{solvent}} \rightarrow 1.0 \quad \text{όταν} \quad x_{\text{solvent}} \rightarrow 1.0 \quad (1)$$

### 2.1.1 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU

Στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς έχει ήδη αναπτυχθεί ένα μοντέλο EoS/G<sup>E</sup> για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού διαφόρων μιγμάτων. Αυτό το μοντέλο ονομάζεται UMR-PRU (Plakia, Pappa, & Voutsas, 2018) και συνδυάζει την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson μαζί με την extended Uniquac.

Το UMR-PRU έχει βρει μέχρι στιγμής επιτυχή εφαρμογή σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων για μίγματα που συναντώνται στο φυσικό αέριο, δηλαδή μίγματα υδρογονανθράκων με άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα αλλά και πολικές ενώσεις όπως νερό, αλκόολες και γλυκόλες. Επίσης, περιγράφει επιτυχώς μίγματα αλκανολαμινών με νερό και όξινα αέρια. Ωστόσο, η διεργασία της γλύκανσης αερίων (gas sweetening) και καθαρισμού απαερίων απαιτεί και την περιγραφή της αλληλεπίδρασης υδρογονανθράκων με αμίνες αλλά και αζώτου αμίνες και η επέκταση του UMR-PRU και χρήση του για τέτοια μίγματα κρίνεται κατά επέκταση επιβεβλημένη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το UMR-PRU είναι ένα μοντέλο που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων. Έτσι σε περίπτωση αντιδρώντων συστημάτων, όπου έχουμε ταυτόχρονη χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων αυτό που υπολογιστικά συμβαίνει είναι να προσομοιώνεται αρχικά η χημική ισορροπία υποθέτοντας για το αντιδρόν σύστημα αντιδράσεις ισορροπίας και βρίσκοντας τις εκάστοτε σταθερές ισορροπίας βιβλιογραφικά. Έπειτα, αφού η χημική ισορροπία έχει αποκατασταθεί επιλύεται σειριακά και η ισορροπία φάσεων με το UMR-PRU.

Το τελικό μοντέλο UMR-PRU που είναι ικανό να περιγράψει και τα επιθυμητά μίγματα αλκανολαμινών αναλύεται παρακάτω (Plakia, Pappa, & Voutsas, 2018, pp. 5-7):

Η ισορροπία φάσεων των μορίων περιγράφεται με την εξίσωση των τάσεων διαφυγής τους μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Αυτές υπολογίζονται από το UMR-PRU (Plakia, Pappa, & Voutsas, 2018). Όπως προαναφέρθηκε το μοντέλο αυτό χρησιμοποιεί την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson σε συνδυασμό με την extended Uniquac (για τους κανόνες ανάμιξης). Οι σημαντικότερες εξισώσεις του μοντέλου UMR-PRU είναι οι ακόλουθες :

Υπολογισμός πίεσης :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, η θερμοκρασιακά εξαρτώμενη παράμετρος  $a$  [kPa m<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>] υπολογίζεται για καθαρά μη πολικά συστατικά από τις εκφράσεις του Soave :

$$a = a_c a(T) \quad (3)$$

$$a_c = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (4)$$

$$a(T) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (5)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (6)$$

Ενώ, για καθαρά πολικά συστατικά η ίδια παράμετρος υπολογίζεται από τη συσχέτιση των Mathias-Copeman :

$$a(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0,5}) + c_2(1 - T_r^{0,5})^2 + c_3(1 - T_r^{0,5})^3]^2 \quad \text{αν } T \leq T_r \quad (7)$$

$$a(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad \text{αν } T > T_r \quad (8)$$

όπου  $c_1, c_2, c_3$  παράμετροι που έχουν προκύψει με fit σε δεδομένα ατμώδους πίεσης καθαρού συστατικού.

Η παράμετρος  $b$  [ $\text{m}^3/\text{kmol}$ ] για καθαρό συστατικό υπολογίζεται από τη σχέση :

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (9)$$

Ωστόσο, για την επέκταση σε μίγματα χρησιμοποιούνται οι παγκόσμιοι κανόνες ανάμιξης (Universal Mixing Rules) μέσω της σχέσης :

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{-0,53} \frac{G_{AC}^E}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (10)$$

όπου :

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (11)$$

με :

$$b_{ij} = \left( \frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad (12)$$

με  $i$  και  $j$  συστατικά.

Στην εξίσωση των κανόνων ανάμιξης ισχύει:

$$\frac{G_{AC}^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (13)$$

και ο όρος αυτός υπολογίζεται από την extended Uniquac. Για κάθε συστατικό  $n$  σε μοριακή μορφή ισχύει :

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{C,SG} + \ln \gamma_n^R + \ln \gamma_n^{DH} \quad (14)$$

όπου ο όρος  $\ln \gamma_n^{C,SG}$  αποτελεί το συνδυαστικό τμήμα (combinatorial part), αντανακλά τις διαφορές στο σχήμα και μέγεθος και στην περίπτωση του UMR-PRU αποτελείται μόνο από τον όρο των Staverman-Guggenheim (ο όρος των Flory-Higgins παραλείπεται). Έτσι τελικά :

$$\ln \gamma_n^{C,SG} = -5q_n \left( \ln \frac{\varphi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\varphi_n}{\theta_n} \right) \quad (15)$$

όπου :

$$\varphi_n = \frac{x_n r_n}{\sum_{j=1}^{NS} x_j r_j} \quad (16)$$

$$\theta_n = \frac{x_n q_n}{\sum_{j=1}^{NS} x_j q_j} \quad (17)$$

με  $q_n$  παράμετρο επιφάνειας μορίου,  $r_n$  παράμετρο μεγέθους μορίου,  $x_n$  μοριακό κλάσμα μορίου και  $NS = \text{number of species} = \text{αριθμός ειδών}$ .

Ο όρος  $\ln \gamma_n^R$  αποτελεί το υπολειμματικό τμήμα (residual part) και αντανακλά τις διαφορές ενέργειας αλληλεπίδρασης και δίνεται από τη σχέση :

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left( 1 - \ln \left( \sum_{k=1}^{NS} \theta_k \Psi_{kn} \right) - \sum_l \frac{\theta_l \Psi_{nl}}{\sum_{k=1}^{NS} \theta_k \Psi_{kn}} \right) \quad (18)$$

με την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\Psi_{nl}$  μεταξύ των ειδών  $n$  και  $l$  να δίνεται από την ακόλουθη έκφραση :

$$\Psi_{nl} = \exp \left[ - \frac{A_{nl} + B_{nl}T + C_{nl}T^2}{T} \right] \quad (19)$$

με  $A_{nl}$ ,  $B_{nl}$  και  $C_{nl}$  κατάλληλες δυαδικές παραμέτρους.

Στην περίπτωση που τα είδη είναι ιον (i) και διαλύτης (s) τότε οι παράμετροι  $A_{is}$  και  $A_{si}$  υπολογίζονται από τις :

$$A_{is} = A_{is}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,s} \theta_j \quad (20)$$

$$A_{si} = A_{si}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,s} \theta_j \quad (21)$$

όπου  $A_{ln}^*$  παράμετρος αλληλεπίδρασης αναφοράς,  $\delta_{n,j,l}$  συντελεστής εξαρτώμενος από τη συγκέντρωση, το άθροισμα αναφέρεται σε όλα τα ιόντα εκτός του  $i$  και το  $\theta_i$  αναπαριστά την επιφάνεια του ιόντος  $i$ .

Όσον αφορά τον όρο Debye-Hückel αυτός αποτελεί και τη μεγαλύτερη διαφορά σε σχέση με τη φυσική ισορροπία απουσία ιόντων. Αποτελεί έναν όρο που εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις των ιόντων και εισάγεται στον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας υπολογιζόμενος για μόρια ως εξής (Macedo, Skovborg, & Rasmussen, 1989) :

$$\ln \gamma_n^{DH} = \frac{2AM_n d_s}{B^3 d_n} \left( 1 + B\sqrt{I} - \frac{1}{1 + B\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + B\sqrt{I}) \right) \quad (22)$$



με:

$M_n$  :μοριακό βάρος του καθαρού διαλύτη n (kg/mol),

$d_n$  : πυκνότητα του καθαρού διαλύτη  $[\frac{kg}{m^3}]$ ,

$d_n^*$  : πυκνότητα του καθαρού διαλύτη  $[\frac{kmol}{m^3}]$ ,

$d_s$  : πυκνότητα του μίγματος διαλύτη (kg/m<sup>3</sup>),

$d_s^*$  : πυκνότητα του μίγματος διαλύτη (kmol/m<sup>3</sup>),

D : διηλεκτρική σταθερά του μίγματος διαλύτη

I : ιοντική ισχύ του μίγματος

V: όγκο μίγματος

NS: αριθμό ειδών (number of species)

Nmolecules: αριθμό μορίων

Nsol :αριθμό διαλυτών

$\sum_{i=1}^{N=molecules} x_i \cdot Mr_i$  : Mr του μίγματος

Οι επιμέρους όροι του παραπάνω όρου υπολογίζονται ως εξής :

$$d_n = \frac{E}{H^{(1+(1-\frac{T}{C})^G)}} \cdot M_n \cdot 1000 \quad [\frac{kg}{m^3}] \quad (23)$$

$$d_n^* = \frac{E}{H^{(1+(1-\frac{T}{C})^G)}} \quad [\frac{kmol}{m^3}] \quad (24)$$

(με τις σταθερές E, H, C, G να είναι του DIPPR)

$$V = \sum_{i=1}^{N=Nsol} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \quad (25)$$

$$d_s^* = \frac{1}{V} \quad [\frac{kmol}{m^3}] \quad (26)$$

$$d_s = d_s^* \cdot \sum_{i=1}^{N=Nmolecules} x_i \cdot Mr_i \cdot 1000 \quad [\frac{kg}{m^3}] \quad (27)$$

Για τη διηλεκτρική σταθερά ισχύει :

$$D = \sum_{i=1}^{N=\text{amines}} x_i^* D_i \quad (28)$$

όπου :

$x_i^*$  : κανονικοποιημένο μοριακό κλάσμα μεταξύ των αμινών πριν την τέλεση της αντίδρασης

$D_i$  : επιμέρους διηλεκτρική σταθερά κάθε αμίνης (σε περίπτωση μιας αμίνης ταυτίζεται με τη συνολική διηλεκτρική σταθερά)

#### Υπολογισμός $D_i$

Αρχικά θεωρώντας ως συστατικό 1 το νερό και συστατικό 2 την εκάστοτε αμίνη ισχύουν οι σχέσεις :

$$D_n = d^{(0)} + \frac{d^{(1)}}{T} + d^{(2)}T + d^{(3)}T^2 + d^{(4)}T^3 \quad (29)$$

όπου οι σταθερές  $d^{(0)}, d^{(1)}, d^{(2)}, d^{(3)}$  και  $d^{(4)}$  είναι διαφορετικές για νερό και αμίνη και ανάλογα αν  $n=1$  ή  $n=2$  χρησιμοποιούνται οι κατάλληλες.

Έπειτα από την εύρεση των  $D_1$  και  $D_2$  είναι δυνατό να βρεθεί το  $D_i$  από τη συσχέτιση :

$$D_i = D_1 + \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2D_2} - (D_1 - 1) \right] \cdot x_2' \cdot \frac{V_2}{V} \quad (30)$$

με  $x_2'$  να είναι το κανονικοποιημένο μοριακό κλάσμα της εκάστοτε αμίνης **απουσία όμως ιόντων**. Δηλαδή :

$$x_2' = \frac{x_2}{1 - \sum_{i=1}^{N_{ions}} x_i} \quad (31)$$

Τα A και B είναι συσχετίσεις των όρων που αναλύθηκαν και υπολογίζονται από τις σχέσεις :

$$A = 1,327757 \cdot 10^5 \cdot \frac{d_s^{1/2}}{(D \cdot T)^{3/2}} \quad (32)$$

$$B = 6,359696 \cdot \frac{d_s^{1/2}}{(D \cdot T)^{1/2}} \quad (33)$$

Όπως είναι εμφανές, μπορεί να ειπωθεί ότι ο όρος των Debye-Hückel είναι ένα γινόμενο ενός κλάσματος με έναν άλλο όρο, αυτόν που βρίσκεται στην παρένθεση. Έτσι, χάριν ευκολίας είναι δυνατό ο όρος κλάσμα να ονομαστεί έστω F και ο όρος της παρένθεσης P. Δηλαδή :

$$F = \frac{2AM_n d_s}{B^3 d_n} \quad (34)$$

Μάλιστα στον όρο F αντικαθιστώντας τα A και B και κάνοντας τις κατάλληλες πράξεις προκύπτει μια απλοποιημένη μορφή η :

$$F = 1032,379865 \cdot M_n \cdot \frac{1}{d_n} \quad (35)$$

και :

$$P = \left( 1 + B\sqrt{I} - \frac{1}{1 + B\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + B\sqrt{I}) \right) \quad (36)$$

Και τελικά μπορεί να ειπωθεί ότι :

$$\ln \gamma_n^{DH} = F \cdot P \quad (37)$$

Στην περίπτωση όξινου αερίου και γενικώς μη συμπυκνώσιμων συστατικών το μόνο που αλλάζει στο  $\ln \gamma_n^{DH}$  είναι ο όρος F που πλέον είναι ίσος με :

$$F = \frac{4M_n}{(1,5)^3} \quad (38)$$

Δηλαδή ένας όρος-σταθερά ανεξάρτητος θερμοκρασίας και γραμμομορίων.

### 2.1.2 Το θερμοδυναμικό μοντέλο electrolyte-Nrtl

Το μίγμα CO<sub>2</sub> με τις αμίνες και το νερό που εμφανίζεται στην περίπτωση της επεξεργασίας απαερίων εμφανίζει αποκλίσεις από την ιδανικότητα στην υγρή φάση. Έτσι, είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί ένα μοντέλο που θα προβλέπει την ισορροπία φάσεων λαμβάνοντας υπόψη και την ύπαρξη των ιόντων που εμφανίζονται με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας electrolyte-Nrtl (Chen & Evans, 1986) να είναι όπως έχει ήδη ειπωθεί μια από τις πιο συνηθισμένες επιλογές.

Η e-Nrtl αποτελεί ένα μοντέλο τοπικής σύστασης, που αρχικά προτάθηκε από τους Chen et al για ένα διαλύτη και στη συνέχεια επεκτάθηκε σε μίγματα από τους Chen και Mock για την υποστήριξη και βιομηχανικών εφαρμογών. Είναι ένα ευρέως γνωστό μοντέλο και ίσως αυτό με τη μεγαλύτερη εφαρμογή για την περιγραφή της υγρής φάσης σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Η electrolyte Nrtl αποτελεί μοντέλο για τον υπολογισμό της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs, όπως και πολλά άλλα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της υγρής φάσης σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα μοντέλα των Pitzer (1973), Meissner και Tester (1972), Bromley (1973), Cruz και Renon (1978). Βασίζεται στις εξής δύο παραδοχές :

- **Άπωση ομοίων ιόντων.** Εξαιτίας των ισχυρών απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται γίνεται η παραδοχή πως τόσο η συγκέντρωση κατιόντων γύρω από ένα κεντρικό κατιόν, όσο και η συγκέντρωση ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό ανιόν είναι μηδενική.

- **Ύπαρξη τοπικής ηλεκτροουδετερότητας.** Θεωρείται πως η κατανομή κατιόντων και ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό μόριο είναι τέτοια ώστε το τοπικό φορτίο κάθε φορά να είναι μηδενικό.

Επιπλέον, σχετικά με την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs θεωρείται ότι αυτή αποτελεί άθροισμα :

- Της συνεισφοράς από δυνάμεις σε μικρή απόσταση (short-range forces) μεταξύ όλων των ειδών, δηλαδή αλληλεπιδράσεις μορίου-μορίου, ιόντος-ιόντος αλλά και μορίου-ιόντος
- Της συνεισφοράς από δυνάμεις μεγάλης απόστασης (long-range forces), οι οποίες εμφανίζονται μεταξύ των ιόντων.

Κατά συνέπεια μπορεί να ειπωθεί ότι :

$$\frac{g^{ex*}}{RT} = \frac{g^{ex*,PDH}}{RT} + \frac{g^{ex*,BORN}}{RT} + \frac{g^{ex*,LC}}{RT} \quad (39)$$

,όπου :

$g^{ex*}$ : περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs

$g^{ex*,PDH}$ : συνεισφορά στην περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs των δυνάμεων μεγάλης απόστασης (αλληλεπιδράσεις ιόντων)

$g^{ex*,BORN}$ : όρος συνεισφοράς του Born

$g^{ex*,LC}$ : συνεισφορά στην περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs των τοπικών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή δυνάμεων Van der Waals.

Η παραπάνω σχέση με παραγωγή οδηγεί στη σχέση :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{PDH} + \ln \gamma_i^{BORN} + \ln \gamma_i^{LC} \quad (40)$$

με:

$\ln \gamma_i$ : συντελεστή ενεργότητας οποιουδήποτε μορίου

### Συνεισφορά αλληλεπιδράσεων μεγάλης απόστασης

Η έκφραση των Pitzer-Debye-Huckel κανονικοποιημένη ώστε τα mol fractions των μορίων να αθροίζουν στη μονάδα και τον ιόντων να είναι μηδέν χρησιμοποιείται για αυτού του είδους τη συνεισφορά. Πιο συγκεκριμένα θεωρείται ότι :

$$\frac{g^{ex*,PDH}}{RT} = \left( - \sum_k x_k \right) \left( \frac{1000}{M_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln \left( 1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right) \quad (41)$$

όπου :

$x_k$ : μολαρικό κλάσμα μορίου k στην υγρή φάση

$M_s$ : μοριακό βάρος διαλύτη σε kg/kmol

$A_\phi$ : παράμετρος Debye-Hueckel

$I_x$ : ιοντική ισχύς

$\rho$ : παράμετρος <<πλησιέστερης προσέγγισης>>

Ειδικότερα για τους όρους που προαναφέρθηκαν ισχύει :

$$A_\phi = \left( \frac{1}{3} \right) \left( \frac{2\pi N_A d_s}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{Q_e^2}{\epsilon_w k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (42)$$

με :

$N_A$ : αριθμό Avogadro

$d_s$ : πυκνότητα διαλύτη

$Q_e$ : φορτίο ηλεκτρονίου

$\epsilon_w$ : διηλεκτρική σταθερά νερού

$k_B$ : σταθερά Boltzmann

$T$ : θερμοκρασία σε Κ

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i Z_i^2 \quad (43)$$

με :

$x_i$ : μολαρικό κλάσμα του εκάστοτε ιόντος

$Z_i$ : φορτίο του εκάστοτε ιόντος

Στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων αμινών η πρότυπη κατάσταση αναφοράς για ιόντα είναι η άπειρη αραιώση σε μίγμα διαλυτών. Ωστόσο, η electrolyte Nrtl ορίζει ως κατάσταση αναφοράς άπειρη αραιώση των ιόντων σε νερό. Για τη διόρθωση αυτού του γεγονότος υπεισέρχεται στο μοντέλο ο όρος Born :

$$\frac{g^{ex*,BORN}}{RT} = \left( \frac{Q_e^2}{2k_B T} \right) \left( \frac{1}{e_s} - \frac{1}{e_w} \right) \left( \sum_k \frac{x_k Z_k^2}{r_k} \right) 10^{-2} \quad (44)$$

όπου

$e_s$ : διηλεκτρική σταθερά του μίγματος διαλυτών

$r_k$ : ακτίνα Born συστατικού k

#### Συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων

Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις προέρχονται από το μοντέλο Nrtl. Η βασική παραδοχή της Nrtl είναι ότι η μη ιδανική εντροπία ανάμιξης είναι αμελητέα συγκρινόμενη με τη θερμότητα ανάμιξης. Τελικά ο όρος της συνεισφοράς προκύπτει ίσος με :

$$\begin{aligned} \frac{g^{ex*,LC}}{RT} = & \sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} \sum_j G_{jC,a'} \tau_{jC,a'}^{c'}}{(\sum_{a''} X_{a''}) (\sum_k X_k G_{kC,a'})} + \dots \\ & + \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'} \sum_j G_{j a, c'} \tau_{j a, c'}^a}{(\sum_{c''} X_{c''}) (\sum_k X_k G_{k a, c'})} \end{aligned} \quad (45)$$

Με B, C, α να αναφέρεται σε μόρια κατιόντα και ανιόντα αντίστοιχα ενώ j και k μπορεί να είναι οποιοδήποτε είδος. Επίσης :

$$G_{CB} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,B}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (46)$$

$$G_{aB} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,B}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (47)$$

$$a_{Bc} = a_{cB} = \frac{\sum_a X_a a_{B,ca}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (48)$$

$$a_{Ba} = a_{aB} = \frac{\sum_c X_c a_{B,ca}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (49)$$

$$X_j = x_j C_j \quad (C_j = Z_j \text{ για ιόντα και } C_j = 1 \text{ για μόρια}) \quad (50)$$

$$\tau_{cB} = \frac{-\ln G_{cB}}{a_{cB}} \quad (51)$$

$$\tau_{aB} = \frac{-\ln G_{aB}}{a_{cB}} \quad (52)$$

$$\tau_{Ba,ca} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (53)$$

$$\tau_{Bc,ac} = \tau_{cB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (54)$$

με :

$\alpha$ : παράγοντα μη τυχαίας κατανομής

$\tau$ : δυαδική παράμετρο ενεργειακής αλληλεπίδρασης

Σχετικά με τις δυαδικές παραμέτρους  $\tau$  που προαναφέρθηκαν είναι εμπειρικές, προκύπτουν με διαδικασία παλινδρόμησης και όχι πειραματικά. Στο μοντέλο electrolyte Nrtl χρησιμοποιούνται μόνο δυαδικές και όχι μεγαλύτερης τάξης παράμετροι που εμφανίζουν την εξής ασθενή εξάρτηση με τη θερμοκρασία :

$$\tau = \alpha + \frac{b}{T} \quad (55)$$

## 2.2 Θερμοδυναμικά μοντέλα σε εμπορικούς προσομοιωτές

Δύο είναι τα πλέον διαφημισμένα διαθέσιμα πακέτα ιδιοτήτων (property packages) για διεργασίες που περιλαμβάνουν αμίνες και αναλύονται παρακάτω. Ωστόσο, πριν την παράθεσή τους είναι ανάγκη να διευκρινιστεί πως επιλύονται οι αποστακτικές στήλες στους εμπορικούς προσομοιωτές (που υπάρχουν και στη διεργασία που μελετάται) :

### 2.2.1 Μεθοδολογίες για την επίλυση αποστακτικών στηλών

Μέχρι το 1950 οι υπολογισμοί των στηλών γίνονταν κυρίως με απλουστευμένες (shortcut) μεθόδους και σπάνια στο χέρι. Για ασφάλεια – μιας και οι απλουστευμένες μέθοδοι είναι ανακριβείς – επιλεγόταν ο συνειδητός υπερσχεδιασμός των στηλών. Η κατάσταση αυτή ανήκει βέβαια στο παρελθόν με την εισαγωγή των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Πλέον οι αναλυτικοί

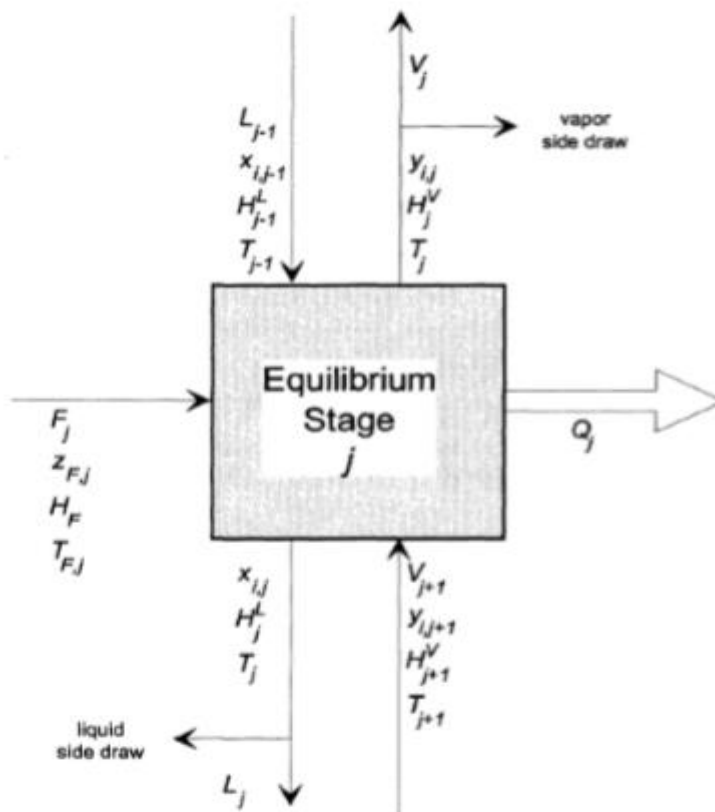
υπολογισμοί μπορούν να γίνουν κατά μήκος όλης της στήλης και οι απλουστευμένες μέθοδοι χρησιμοποιούνται συνήθως για την παροχή μιας αρχικής εκτίμησης σε επαναληπτικές μεθόδους.

Δύο διαφορετικές προσεγγίσεις έχουν αναπτυχθεί για την προσομοίωση και το σχεδιασμό στηλών διαχωρισμού, οι οποίες είναι οι ακόλουθες (Νικολαΐδης, 2013, σσ. 63-66):

Μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας (equilibrium stage model):

Η στήλη διαχωρίζεται σε έναν αριθμό ιδανικών βαθμίδων. Συνεπώς, η κύρια υπόθεση που διέπει αυτό το μοντέλο είναι ότι πρακτικά υπάρχει επαρκής χρόνος παραμονής σε κάθε βαθμίδα, ώστε η ατμώδης και η υγρή φάση που αφήνει κάθε βαθμίδα να βρίσκονται μεταξύ τους σε θερμοδυναμική ισορροπία. Πρόκειται βεβαίως για μια μέθοδο που ισχύει σε ιδανικές συνθήκες και όχι σε πραγματικές εφαρμογές.

Πιο συγκεκριμένα, παρακάτω απεικονίζεται μια τέτοιου είδους βαθμίδα ισορροπίας :



Εικόνα 5: Βαθμίδα ισορροπίας

Η στήλη αποτελείται από μια σειρά τέτοιων βαθμίδων η μία πάνω από την άλλη. Στην παραπάνω εικόνα το ρεύμα F αποτελεί την πιθανή τροφοδοσία, ενώ τα ρεύματα  $V_j$  και  $L_j$  βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Σε κάθε βαθμίδα πραγματοποιούνται: ισοζύγια μάζας (ολικά και



συστατικών), εξισώσεις ισορροπίας φάσεων, σχέσεις άθροισης μολαρικών κλασμάτων και ισοζύγια ενέργειας.

Μοντέλο που δεν υποθέτει την ισορροπία (non-equilibrium stage model)

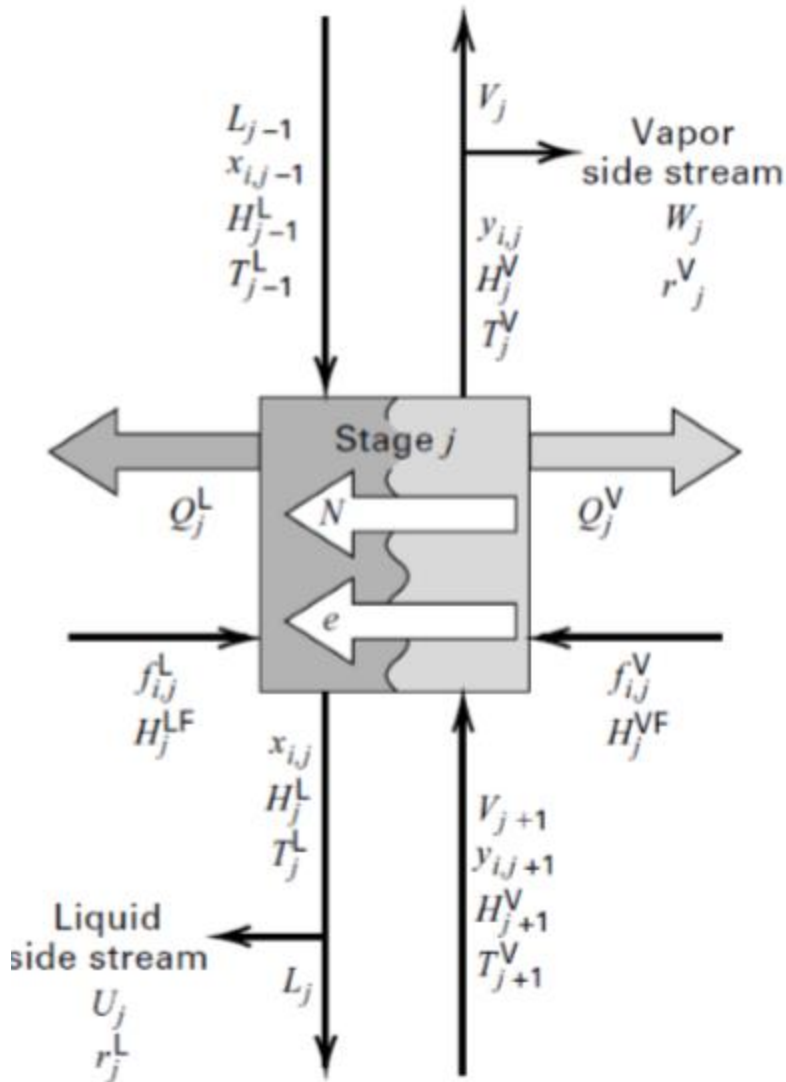
Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι διαχωρίζεται σε 2 υποκατηγορίες:

1. Επίλυση με χρήση **αποτελεσματικότητων (efficiencies)**. Αποτελεί στην ουσία μια τροποποίηση του μοντέλου ισορροπίας. Στην ουσία επιλύονται οι ίδιες εξισώσεις με το μοντέλο ισορροπίας με τη διαφορά ότι σε αυτές πλέον υπεισέρχονται και μέθοδοι εκτίμησης αποτελεσματικότητας δίσκου (tray efficiencies) μαζί με τα efficiencies των συστατικών με σκοπό τη δημιουργία ενός μοντέλου που ανταποκρίνεται περισσότερο στην πραγματικότητα. Επίσης, για τις στήλες με πληρωτικό υλικό, ο όρος HETP (Height Equivalent to Theoretical Plate) χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των βαθμίδων σε ύψος πληρωτικού. Τέτοιου είδους επιλυτές χρησιμοποιούν το Unisim στο Amine Property Package αλλά και το Hysys στο Acid Gas αν επιλεγθεί το μοντέλο Efficiency, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.
2. **Rate-based model**. Είναι αρκετά πιο περίπλοκο από τα προηγούμενα μοντέλα. Ωστόσο, είναι αυτό που ανταποκρίνεται περισσότερο στην πραγματικότητα. Το μοντέλο ρυθμού μοντελοποιείται με: **ισοζύγια μάζας και ενέργειας, εξισώσεις ισορροπίας και μοντέλα μεταφοράς μάζας και ενέργειας.**

Αν και τα παραπάνω ισοζύγια μαζί με τις εξισώσεις ισορροπίας επιλύονται και στο μοντέλο ισορροπίας υπάρχουν σημαντικότερες διαφορές. Στο μοντέλο ισορροπίας τα ισοζύγια γράφονται για κάθε βαθμίδα και θεωρείται ότι τα ρεύματα που εξέρχονται από κάθε βαθμίδα βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Στο μοντέλο ρυθμού τα ισοζύγια γράφονται για κάθε φάση ξεχωριστά σε κάθε βαθμίδα. Όση ποσότητα χάνεται από τη μία φάση μεταβαίνει στην άλλη μέσω της διεπιφάνειας. Τα ίδια ισχύουν και για το ισοζύγιο ενέργειας.

Όσον αφορά τις εξισώσεις ισορροπίας φάσεων, στο μοντέλο ισορροπίας χρησιμοποιούνται για να συνδέσουν τα ρεύματα που εξέρχονται από κάθε βαθμίδα στη θερμοκρασία της βαθμίδας, ενώ στο μοντέλο ρυθμού για να συνδέσουν τις συστάσεις εκατέρωθεν της διεπιφάνειας.

Όπως και πριν παρατίθεται τώρα μια εικόνα που απεικονίζεται μια βαθμίδα η οποία όμως περιγράφεται με το μοντέλο ρυθμού :



Εικόνα 6: Βαθμίδα με μοντέλο ρυθμού

Έπειτα από την ανάλυση των παραπάνω μοντέλων αναγκαία είναι μια πιο εμπειρισταωμένη μελέτη στα πακέτα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για απορρόφηση διοξειδίου από αμίνες.

### 2.2.2 Amine Package (Unisim)

Το Amine Package ήταν το πλέον χρησιμοποιούμενο θερμοδυναμικό πακέτο ιδιοτήτων για τη διεργασία απορρόφησης όξινων αερίων, καθώς έχει χρησιμοποιηθεί σε πλήθος δημοσιεύσεων λόγω και της παλαιότητάς του. Η UniSim επιχείρησε την αναβάθμισή του με σταδιακή αντικατάσταση από το DBR Amine Package που είναι το ίδιο ουσιαστικά πακέτο, μόνο που χρησιμοποιεί καινούργια πειραματικά δεδομένα.

Λίγα λόγια για το πακέτο (*Honeywell, 2005*) :

Αρχικά υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί σχετικά με το ποια συστατικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Τα διαθέσιμα συστατικά στο πακέτο αυτό είναι όξινα αέρια (όπως το  $CO_2$  και το  $H_2S$ ), υδρογονάνθρακες, ολεφίνες, μερκαπτάνες, ορισμένα συστατικά όπως το νερό, το υδρογόνο και το άζωτο και πλήθος αμινών σε συγκεκριμένο όμως εύρος συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών.

Το πακέτο δίνει τη δυνατότητα περιγραφής της υγρής φάσης με 2 μοντέλα :

Ένα μοντέλο βασισμένο στην προσέγγιση των Kent και Eisenberg:

Πρόκειται για ένα ημιεμπειρικό μοντέλο που θεωρείται πως παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα για λόγους ανθράκωσης στο εύρος 0,0001-1,2. Χρησιμοποιεί το δικό του σετ αντιδράσεων και υπολογίζει τα K (σταθερές ισορροπίας) λύνοντας μη γραμμικές εξισώσεις που περιγράφουν τη χημική ισορροπία, την ισορροπία φάσεων, την ηλεκτροουδετερότητα και τα ισοζύγια μάζας των ηλεκτρολυτών.

Η ισορροπία φάσεων περιγράφεται με την εξίσωση :

$$y_i \Phi_i^V P = H_i C_i \quad (56)$$

Τέλος, ο συντελεστής τάσης διαφυγής υπολογίζεται από την **Peng Robinson** και στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες συσχετίσεις :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (57)$$

Όπου στην περίπτωση καθαρού συστατικού ισχύει :

$$a = \alpha \cdot (0,45724) \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (58)$$

$$b = (0,07780) \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (59)$$

ενώ ο συντελεστής  $\alpha$  υπολογίζεται μέσω της σχέσης :

$$\alpha^{0.5} = 1 + \alpha_1 \cdot (1 - \sqrt{T_r}) + \alpha_2 \cdot (1 - T_r) \cdot (0,7 - T_r) \quad (60)$$

με τους συντελεστές  $\alpha_1$  και  $\alpha_2$  να έχουν προκύψει από παλινδρόμηση σε πειραματικά δεδομένα που αποτελεί και την ουσιαστική διαφορά από την Peng-Robinson του UMR-PRU .

Από την άλλη στην περίπτωση μίγματος :

$$\alpha = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (61)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - k_{ij}) \quad (62)$$

### Ηλεκτρολυτικό μοντέλο Li-Mather

Βασίζεται στους 2 τύπους ισορροπίας : τη φάσεων και τη χημική .

Όσον αφορά την ισορροπία φάσεων χρησιμοποιείται η σχέση :

$$y_i \Phi_i^V P = H_i x_i \gamma_i^L \quad (63)$$

,όπου ο συντελεστής τάσης διαφυγής  $\Phi$  υπολογίζεται από την Peng Robinson και ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma$  από την Clegg-Pitzer.

Στη χημική ισορροπία έχουν εισαχθεί οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος, ενώ τα  $K$  υπολογίζονται από το γινόμενο :

$$K = \prod_i (x_i y_i)^{\beta_i} \quad (64)$$

και η εξάρτηση τους από τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση :

$$\ln K = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \quad (65)$$

Οι άγνωστες συστάσεις υπολογίζονται, όπως και στην Kent-Eisenberg, λύνοντας μη γραμμικές εξισώσεις.

Ωστόσο, πολύ σημαντική στη στήλη απορρόφησης και τον αναγεννητή είναι και η μεταφορά μάζας, που σχετίζεται με την ταχύτητα μεταφοράς των όξινων αερίων στην υγρή φάση.

Χρησιμοποιείται μια μορφοποιημένη τύπου Murphree αέρια αποτελεσματικότητα (vapour efficiency) για να υπολογιστούν οι ταχύτητες μεταφοράς μάζας για κάθε όξινο αέριο. Είναι λοιπόν φανερό ότι το Amine package δεν είναι equilibrium αλλά non equilibrium model. Όσον αφορά τα stage efficiencies για τα συστατικά (αποτελεσματικότητα δίσκων) είναι στην πραγματικότητα μια συνάρτηση των χαρακτηριστικών του δίσκου, των κινητικών σταθερών, των ιδιοτήτων της αμίνης, της πίεσης, της θερμοκρασίας αλλά και των συντελεστών μεταφοράς μάζας. Μπορεί να δίνεται από το χρήστη ή να υπολογίζεται από το πρόγραμμα σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$n = \frac{(V_j + SV_j)y_j - V_{j+1}y_{ij+1}}{(V_j + SV_j)K_{1j}x_{ij} - V_{j+1}y_{ij+1}} \quad (66)$$

όπου:

n=stage efficiency

i= δείκτης συστατικού

j= αριθμός δίσκου

K= λόγος ισορροπίας

V= μοριακή ροή αερίου

X= mole fraction στην υγρή φάση

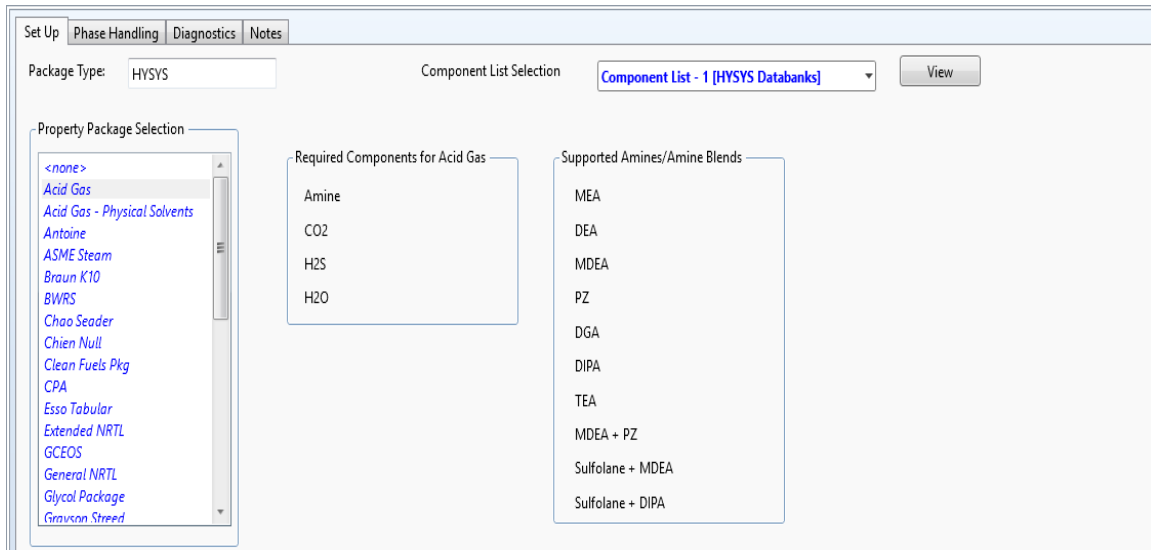
Y= mole fraction στην αέρια φάση

Για την επίλυση όλης της στήλης χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη Newton-Raphson που επιλύει της μη γραμμικές εξισώσεις κάθε σταδίου (μεταξύ δύο δίσκων) ταυτόχρονα για τη θερμοκρασία, τη σύσταση και τη ροή που υπάρχει σε κάθε στάδιο.

### 2.2.3 Acid Gas for Amine solvents (Aspen HYSYS)

Σε μια προσπάθεια αναβάθμισης του Amine package η Aspen προτείνει αποκλειστικά ένα άλλο πακέτο ιδιοτήτων για τη διεργασία απορρόφησης σε αμίνες το Acid Gas Package από την έκδοση v8.3 και έπειτα. Για αυτό το λόγο αν μια προσομοίωση που χρησιμοποιεί είτε το πακέτο DBR Amine είτε το Amine package ανοιχθεί σε μια έκδοση HYSYS από το v8.3 και έπειτα υπάρχει η επιλογή αναβάθμισης, αν ο χρήστης το επιθυμεί, της βάσης και χρήσης του πακέτου acid gas.

Όσον αφορά τα συστατικά υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί, καθώς όπως φαίνεται και από την εικόνα που ακολουθεί ο χρήστης πρέπει υποχρεωτικά να εισαγάγει ως συστατικά το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρόθειο και μια αμίνη:



Εικόνα 7: Διαθέσιμα συστατικά στο Acid Gas Package

Οι αντιδράσεις που ως γνωστόν συμβαίνουν στη χημική απορρόφηση περιλαμβάνονται εντός του Acid Gas σε 3 set αντιδράσεων τα οποία μπορεί να δει ο χρήστης. Ωστόσο, δε δίνεται η δυνατότητα καμίας παρέμβασης σε αυτά.

Επίσης, υπάρχουν δύο διαθέσιμα μοντέλα για τη προσομοίωση του απορροφητήρα και του αναγεννητή: το Efficiency και το Advanced Model. Το Efficiency μοντέλο χρησιμοποιεί ένα συμβατικό equilibrium-stage μοντέλο για να επιλύσει τη στήλη και η non-equilibrium συμπεριφορά εισάγεται στο σύστημα με τη χρήση παραγόντων αποτελεσματικότητας ( rate-based efficiencies) για τα συστατικά  $CO_2$  και  $H_2S$  σε κάθε stage. Αντίθετα, το Advanced μοντέλο θεωρείται πιο περίπλοκο και χρησιμοποιεί τη θεωρία των Maxwell-Stefan για να υπολογίσει του ρυθμούς μεταφοράς μάζας και θερμότητας χωρίς να υποθέτει πουθενά θερμική ή χημική ισορροπία στο δίσκο. Για τα περισσότερα συστήματα τα αποτελέσματα των 2 μοντέλων είναι συγκρίσιμα και για αυτό συνήθως προτιμάται το Efficiency μοντέλο μιας και συγκλίνει πιο γρήγορα, χάρη στην απλότητα του. Ωστόσο, για συστήματα που περιέχουν και άλλους ρύπους πέραν των  $CO_2$  και  $H_2S$  το Advanced μοντέλο είναι το προτεινόμενο.

Τα θερμοδυναμικά μεγέθη στο πακέτο αυτό υπολογίζονται με χρήση της Electrolyte NRTL για τους ηλεκτρολύτες και της Peng Robinson για τις ιδιότητες της αέριας φάσης. Όσον αφορά την electrolyte-Nrtl είναι ίδια με αυτή που αναλύθηκε παραπάνω, ενώ για την αέρια φάση και την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson ισχύουν οι σχέσεις που αναλύθηκαν στην περίπτωση του Amine Package με τις όποιες διαφορές να εισέρχονται στον υπολογισμό των όρων a και b που δε προκύπτουν από κάποια παλινδρόμηση, αλλά ισχύει (AspenTech) :

$$b = \sum_{i=1}^N x_i \left( 0,077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (67)$$

$$\alpha = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left( \left[ 0,457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \right] a_i \left[ 0,457235 \frac{(RT_{cj})^2}{P_{cj}} \right] a_j \right)^{0.5} - k_{ij} \quad (1) \quad (68)$$

$\mu\varepsilon$ :

$$a_i = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{0,5})]^2 \quad (69)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad \gamma_i \alpha \quad \omega < 0,49 \quad (70)$$

ñ

$$m_i = 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3 \quad \gamma_i \alpha \quad \omega > 0,49 \quad (71)$$

## Κεφάλαιο 3 : Αξιολόγηση θερμοδυναμικού πακέτου ιδιοτήτων Acid gas

Όπως έχει αναφερθεί το Acid gas package αποτελεί την ουσιαστική αναβάθμιση των Amine Package και του DBR Amine package, με σκοπό τη δημιουργία ενός πακέτου χωρίς κανένα περιορισμό στη χρήση του και κατά επέκταση είναι αυτό που ουσιαστικά προτείνει η Aspen πλέον για διεργασίες που περιλαμβάνουν όξινα αέρια. Ωστόσο, αναγκαία κρίνεται η αξιολόγηση του μοντέλου αυτού με βάση έμπιστα πειραματικά δεδομένα, ώστε να βεβαιωθεί ότι όντως τα αποτελέσματα που αυτό παρέχει είναι αξιόπιστα και ανταποκρίνονται σε μεγάλο βαθμό στην πραγματικότητα και η σύγκριση του με ανάλογα πακέτα.

### 3.1 Αξιολόγηση Acid gas για διεργασία δέσμευσης $CO_2$

Για να γίνει αντιληπτό αν τα αποτελέσματα που παρέχει το Acid gas ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα έγινε υπολογισμός της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα ( $P_{CO_2}$ ) της πρώτης φουσαλίδας που δημιουργείται σε μίγμα διοξειδίου του άνθρακα, MEA και νερού (σημείο φουσαλίδας) με το λογισμικό HYSYS. Ο διαλύτης που επιλέχθηκε είναι υδατικό διάλυμα MEA (λόγω του χαμηλού κόστους αγοράς της, της υψηλής απορρόφησης που επιτυγχάνει και του γεγονότος ότι μπορεί να ανταπεξέλθει γενικά στις προδιαγραφές). Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με πειραματικά αποτελέσματα που είχαν προφανώς διεξαχθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και με την ίδια αρχική σύσταση υγρής τροφοδοσίας. Τα δεδομένα πάρθηκαν από τους πειραματιστές Jou et.al (Jou, Mather, & Otto, 1995), Aronu et.al (Aronu, et al., 2011), Lee et.al (Lee, Otto, & Mather, 1976), οι οποίοι εκτέλεσαν πειράματα για διάφορα loading, θερμοκρασίες και % w/w σύσταση τροφοδοσίας σε MEA.

Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν για την αξιολόγηση του μοντέλου πειράματα που εκτελέστηκαν σε θερμοκρασίες 40°C (η τιμή αυτή συμπεριλαμβάνεται στο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας του απορροφητήρα), 80°C (αποτελεί μια θερμοκρασία που εμφανίζεται στην όλη διεργασία <<καθαρισμού>> ρευμάτων από όξινα αέρια κατά τη μεταφορά του πλούσιου σε όξινα αέρια διαλύτη στον αναγεννητή για καθαρισμό του) και 120°C (θερμοκρασία που συχνά φτάνει ο αναγεννητής). Όσον αφορά τη σύσταση της τροφοδοσίας, πειραματικά δεδομένα υπάρχουν για εύρος συγκεντρώσεων MEA 0-60 %w/w, με τα περισσότερα πειράματα να έχουν εκτελεστεί στο εύρος 0-30 %w/w MEA, καθώς σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί η MEA χωρίς τα προϊόντα διάσπασης της να προκαλούν σημαντική διάβρωση στον εξοπλισμό. Η συγκέντρωση που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια ως επί το πλείστον σε βιομηχανικό επίπεδο είναι **30%w/w MEA**, καθώς βρέθηκαν αναστολές που σταματούν τη διάβρωση σε αυτές τις συνθήκες. Γενικά η τάση που υπάρχει για όσο το δυνατόν πιο πλούσια σε MEA τροφοδοσία διαλύτη μπορεί εύκολα να εξηγηθεί αν κανείς λάβει υπόψη το ιξώδες της MEA (16,2 cP στους 30°C) και το συγκρίνει με το αντίστοιχο του νερού (0,80 cP στους 30°C). Γίνεται δηλαδή αντιληπτό ότι τα πλουσιότερα σε MEA ρεύματα ρέουν με πιο αργό ρυθμό στον απορροφητήρα με αποτέλεσμα οι μεταφορά των όξινων αερίων στο διαλύτη να γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα φτωχότερα ρεύματα. Ταυτόχρονα η τιμή του συγκεκριμένου ιξώδους δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη, ώστε να προκαλέσει προβλήματα στις αντλίες του εξοπλισμού.

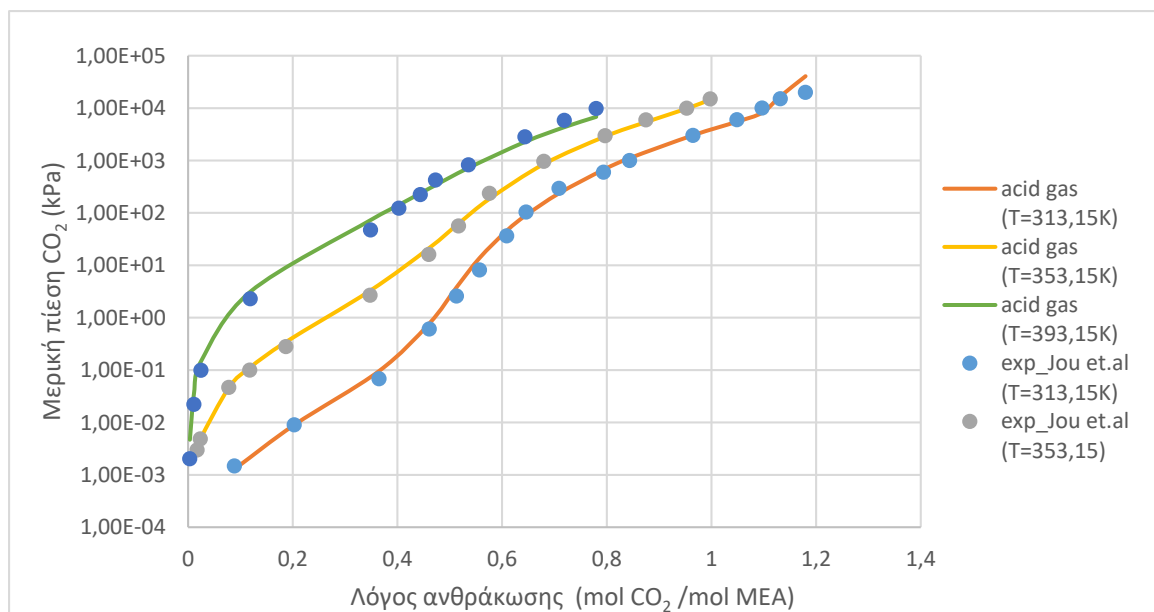


Πριν παρατεθούν τα αποτελέσματα της σύγκρισης του Acid gas με πειραματικά δεδομένα είναι αναγκαίο να παρατεθούν 2 τύποι :

$$P_{CO_2} = y_{CO_2} \cdot P \quad (72)$$

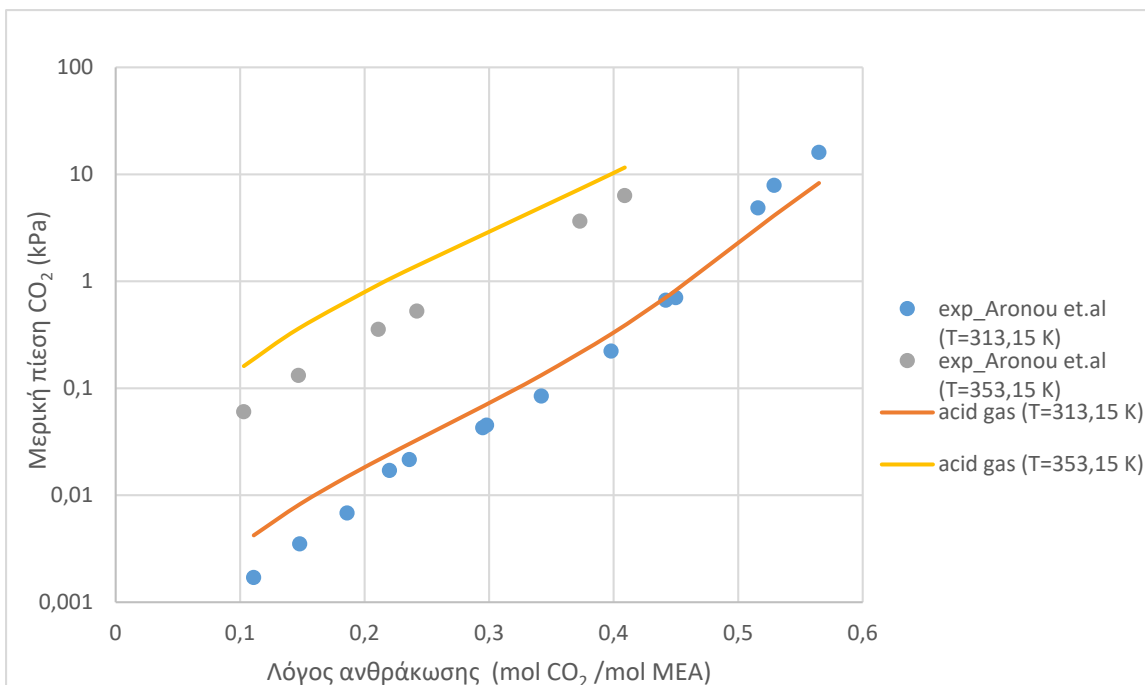
$$\sigma\phi\acute{\alpha}\lambda\mu\alpha\% = \frac{|P_{CO_2\text{model}} - P_{CO_2\text{experimental}}|}{P_{CO_2\text{experimental}}} \cdot 100 \quad (73)$$

Λόγω της σπουδαιότητας που έχει η συγκεκριμένη συγκέντρωση αρχικά θα παρατεθούν τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από πειράματα με τροφοδοσία 30%w/w MEA :



Διάγραμμα 1: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO<sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 30% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Jou et.al (Jou, Mather, & Otto, 1995)

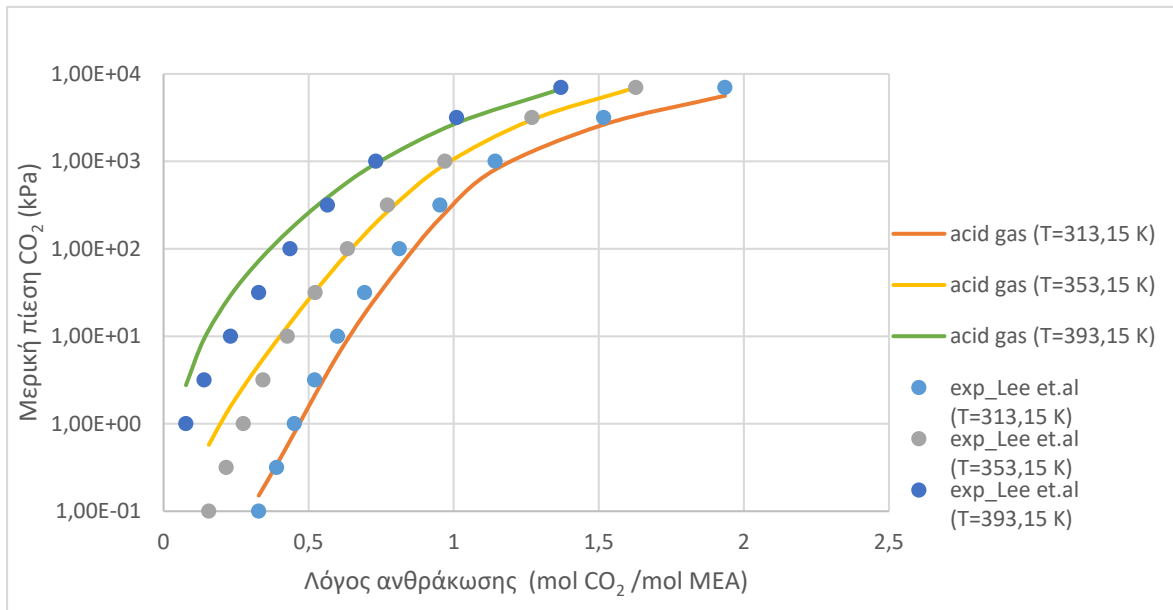
Το Acid gas δείχνει να ανταποκρίνεται εντυπωσιακά καλά στη συγκέντρωση MEA 30% w/w για τους διάφορους λόγους ανθράκωσης και θερμοκρασίες που υπήρχαν πειραματικές μετρήσεις, όπως μαρτυρούν τα παραπάνω διαγράμματα.



Διάγραμμα 2: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO<sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 15% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Aronou et.al (Aronou, et al., 2011)

Δεν υπάρχουν δεδομένα μερικών πιέσεων για θερμοκρασία 120°C.

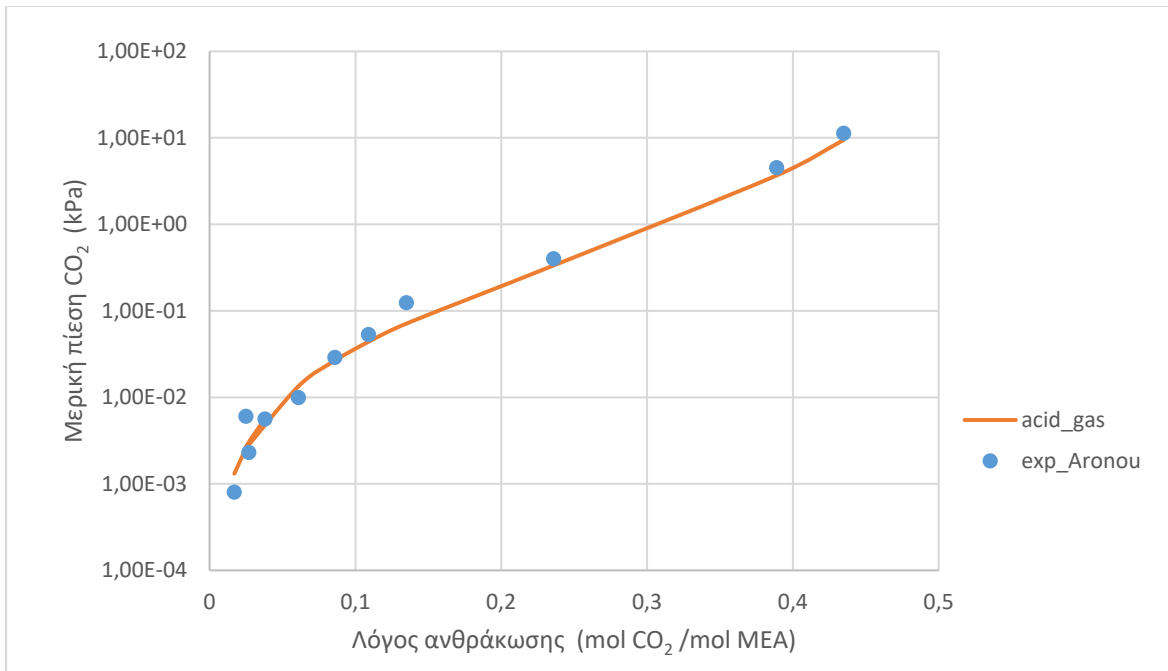
Τα αποτελέσματα εμφανώς δεν είναι το ίδιο καλά για συγκέντρωση 15%w/w όσο για συγκέντρωση 30%w/w. Υπάρχει ξεκάθαρη τάση υπερεκτίμησης της μερικής πίεσης για χαμηλούς λόγους ανθράκωσης, με το σφάλμα να παίρνει σημαντικά μεγάλη τιμή μέχρι και για λόγο ανθράκωσης ίσο με 0,3. Ωστόσο, οι μέσοι όροι σφαλμάτων δεν είναι αντιπροσωπευτικοί της ανταπόκρισης του μοντέλου στη συγκεκριμένη περίπτωση. Χαρακτηριστικά, στην περίπτωση των 40°C, αν εξαιρεθούν οι πολύ χαμηλοί λόγοι (πρώτα τρία πειραματικά σημεία το σφάλμα μειώνεται αισθητά). Από την άλλη, για τη θερμοκρασία των 80°C υπάρχουν μόνο μετρήσεις σε χαμηλούς λόγους ανθράκωσης και όχι σε ένα μεγάλο εύρος με αποτέλεσμα το σφάλμα να δείχνει αρκετά μεγάλο και σίγουρα να μην ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.



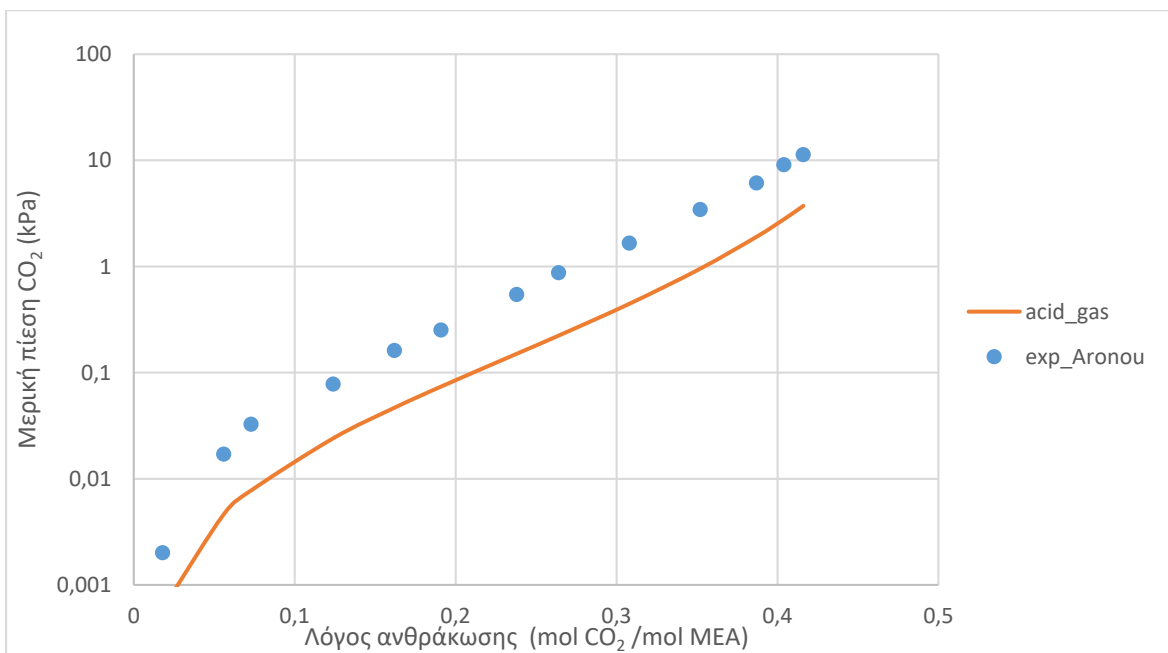
Διάγραμμα 3: Πρόβλεψη μερικής πίεσης  $CO_2$  συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 6% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Lee et.al (Lee, Otto, & Mather, 1976)

Κοιτάζοντας τα διαγράμματα γίνεται φανερό ότι συμβαίνει ότι και στην περίπτωση της συγκέντρωσης 15% w/w, δηλαδή το μοντέλο κάνει υπερεκτίμηση της μερικής πίεσης για σχετικά χαμηλούς λόγους ανθράκωσης, αν και στην περίπτωση αυτή οι λόγοι ανθράκωσης είναι γενικά υψηλότεροι.

Ελλείψει πολλών πειραματικών δεδομένων αποφασίστηκε μελέτη των συγκεντρώσεων 45%w/w και 60%w/w μόνο για την ενδιάμεση θερμοκρασία των 80°C.



Διάγραμμα 4: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO<sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 45% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Aronu et.al (Aronu, et al., 2011)



Διάγραμμα 5: Πρόβλεψη μερικής πίεσης CO<sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης με το Acid gas, για υδατικό διάλυμα MEA 60% w/w. Πειραματικά δεδομένα: (•) Aronu et.al (Aronu, et al., 2011)

Το Acid gas ανταποκρίνεται πολύ καλά για συγκέντρωση MEA 45%w/w. Αντίθετα, στους σχετικά χαμηλούς λόγους ανθράκωσης που χρησιμοποιήθηκε για συγκέντρωση 60%w/w κάνει υποεκτίμηση της μερικής πίεσης

Σε μια προσπάθεια ποσοτικοποίησης των παραπάνω αποτελεσμάτων παρατίθενται και τα ολικά σφάλματα (για το πλήθος των θερμοκρασιών που εκτελέστηκαν υπολογισμοί) για τις διάφορες κατά βάρος συγκεντρώσεις μονοαιθανολαμίνης.

Πίνακας 2: Σφάλματα μερικής πίεσης CO<sub>2</sub> με χρήση του Acid Gas για διάφορες κατά βάρος συστάσεις MEA

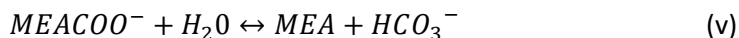
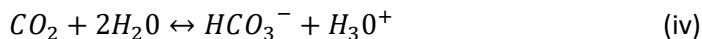
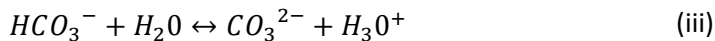
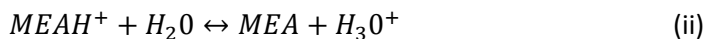
Συγκέντρωση αμίνης (%w/w)	Συνολικό σφάλμα %
6	71,94
15	85,54
30	24,99
45	27,68
60	71,21

Τελικά, με βάση τη σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι το Acid gas είναι ένα αρκετά καλό θερμοδυναμικό πακέτο ιδιοτήτων για το παραπάνω μίγμα. Είναι εμφανής η προσπάθεια των κατασκευαστών τα πακέτο αυτό να δίνει πολύ καλά αποτελέσματα- κάτι που κατόρθωσαν- για την πλέον συνηθισμένη συγκέντρωση MEA, δηλαδή 30%w/w. Παρόμοια αποτελέσματα δίνει και για συγκέντρωση MEA 45%w/w. Αντίθετα, σε χαμηλότερες του 30%w/w συγκεντρώσεις MEA εμφανίζει ένα σύνηθες πρόβλημα, καθώς κάνει υπερεκτίμηση της μερικής πίεσης του διοξειδίου άνθρακα για χαμηλούς λόγους ανθράκωσης. Αντίθετα, σε υψηλότερες του 45%w/w συγκεντρώσεις MEA (60%w/w) δείχνει να κάνει υποεκτίμηση της μερικής πίεσης, χωρίς αυτό το συμπέρασμα να είναι απόλυτα ασφαλές λόγω του μικρού εύρους πειραματικών σημείων. Έτσι, εφόσον μάλιστα πειραματικά δεδομένα απαερίων δεν είναι διαθέσιμα μπορεί να ειπωθεί πως το Acid gas είναι μια καλή επιλογή για την περίπτωση των απαερίων με βάση τις παραπάνω συγκρίσεις.

### 3.2 Σύγκριση στηλών απορρόφησης με διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα

Σε λογισμικό Aspen Plus (v8.8) δεν είναι δυνατή η χρήση του πλήρους πακέτου Acid gas. Έτσι, για την προσομοίωση της όλης μονάδας χρησιμοποιείται η μέθοδος μιας τροποποιημένης Electrolyte-NRTL (Νικολαΐδης, 2013, σσ. 81-85). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη

δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από ένα υδατικό διάλυμα MEA θεωρείται ότι είναι οι ακόλουθες :



Εφόσον οι παραπάνω αντιδράσεις είναι αντιδράσεις ισορροπίας, χαρακτηρίζονται από τη λεγόμενη σταθερά ισορροπίας  $K_{eq}$ , η οποία συσχετίζει τη συγκέντρωση προϊόντων-αντιδρώντων. Γενικά στο Aspen Plus οι θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας προσεγγίζονται με σχέσεις πολυωνυμικής μορφής, στις οποίες είτε ο χρήστης είτε το ίδιο το λογισμικό όταν υπάρχει δυνατότητα εισάγει τιμές στις παραμέτρους που χρειάζεται. Έτσι, στη συγκεκριμένη περίπτωση η συσχέτιση που χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη :

$$\ln K_{eq} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (74)$$

όπου :

$K_{eq}$  =σταθερά ισορροπίας σε μονάδες μοριακού κλάσματος

A,B,C,D = σταθερές

T=θερμοκρασία(K)

Ενώ, οι τιμές των παραπάνω σταθερών για κάθε αντίδραση είναι οι ακόλουθες (Βραχνός, 2007):

Πίνακας 3: Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων απορρόφησης CO<sub>2</sub> από MEA

Αντίδραση	A	B	C	D
ii	-3,038325	-7008,3569	0	-0,003135
iii	216,050446	-12431,7	-35,481899	0
iv	231,465439	-12092,1	-36,781601	0
v	-0,52135	-2545,53	0	0
vi	132,89888	-13445,9	-22,477301	0

Όσον αφορά τις υπόλοιπες παραμέτρους της διεργασίας, το διοξείδιο του άνθρακα ορίζεται ως συστατικό Henry, καθώς είναι μη συμπυκνώσιμο αέριο. Η σταθερά Henry που είναι αναγκαία για τη σωστή πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων υπολογίζεται από το Aspen plus.

Από την άλλη, για την προσέγγιση γ-φ που ακολουθείται (εξαιτίας των χαμηλών πιέσεων) είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας των συστατικών. Για τη σωστή πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων το Aspen Plus παρέχει παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών με σκοπό ικανοποιητική προσαρμογή της καμπύλης ισορροπίας σε πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο, αν και τα αποτελέσματα σε χαμηλά loading (στο εύρος 0-0,2) ήταν ικανοποιητικά δεν ίσχυε το ίδιο για υψηλότερα loading.

Για αυτό το λόγο επιχειρήθηκε μια αλλαγή στις παραμέτρους που παρέχει το Aspen plus. Πιο συγκεκριμένα, το πρόβλημα εντοπίζεται στις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μορίου- ζεύγους ιόντων και ζεύγους ιόντων μορίου. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται από το Aspen και παρήγαγε ο Austgen βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα των Lee et.al (1976), τα οποία έχει βρεθεί ότι έχουν συστηματικό σφάλμα. Έτσι, ο Freguia παρήγαγε νέες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για ορισμένα ζεύγη ιόντων- μορίων χρησιμοποιώντας όμως τις υψηλής ακρίβειας πειραματικές μετρήσεις των Jou et al (1995) (που χρησιμοποιήθηκαν μεταξύ άλλων και για την αξιολόγηση του πακέτου Acid gas), παρέχοντας τελικά ικανοποιητικά αποτελέσματα για εύρος loading 0-0.55 .

Οι παράμετροι του Freguia (Freguia, 2002), οι οποίες αντικαθιστούν τις αντίστοιχες του Aspen Plus (GMELCC-1 και GMELCD-1 αντίστοιχα tabs στο Electrolyte pair του Aspen) για καλύτερα αποτελέσματα είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 4: Προτεινόμενες παράμετροι από τον Freguia

	GMELCC-1	GMELCD-1
$H_2O - (MEAH^+MEACOO^-)$	10,40	-119,92
$(MEAH^+MEACOO^-) - H_2O$	-5,963	336,45
$H_2O - (MEAH^+HCO_3^-)$	6,88	969,63
$(MEAH^+HCO_3^-) - H_2O$	-3,89	-91,35

Με την εισαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων και σταθερών, αλλά και την τροποποίηση των παραμέτρων του Aspen Plus όπως αναφέρθηκε το μοντέλο μας είναι σχεδόν έτοιμο. Μια μικρή αλλαγή που χρειάζεται στις αντιδράσεις και επηρεάζει τα αποτελέσματα θα αναφερθεί παρακάτω.

### Σύγκριση με Acid gas

Επιχειρείται μια σύγκριση του Acid gas του Hysys με το παραπάνω μοντέλο του Aspen Plus.

Παρατηρείται ότι για τα ίδια ρεύματα εισόδου απαερίων και διαλύτη που έχει προκύψει από αναγέννηση ( ρεύματα FG-COMP και LEAN-IN 1), όπως αυτά έχουν αναφερθεί στην περίπτωση σύγκρισης efficiency και advanced model, αλλά και για την ίδια ακριβώς στήλη απορρόφησης (ίδια διαστασιολόγηση, πληρωτικό υλικό, και συνθήκες πίεσης σε πρώτη και τελευταία βαθμίδα) το Acid gas του Hysys επιτυγχάνει μεγαλύτερο καθαρισμό του ρεύματος FG-COMP σε σχέση με το Aspen Plus. Πιο συγκεκριμένα, ορίζοντας το ποσοστό της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα ως :

$$\text{απορρόφηση}\% = 1 - \frac{CO_2 \text{ κορυφής της στήλης}}{CO_2 \text{ εισόδου στη στήλη}} \quad (75)$$

Τα αποτελέσματα ήταν τα ακόλουθα :

*Acid gas:*

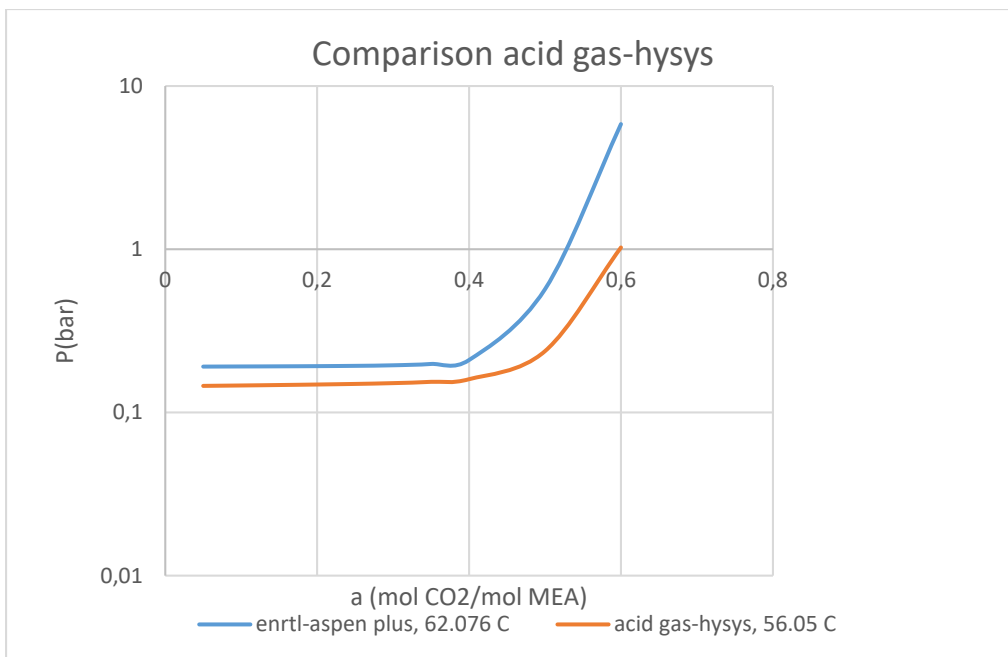
$$\text{απορρόφηση}\% = 1 - 0,0489 = 0,951 \text{ ή } 95,1\%$$

*Τροποποιημένη electrolyte-Nrtl του Aspen Plus*

$$\text{απορρόφηση}\% = 1 - 0,106 = 0,894 \text{ ή } 89,4\%$$

Σε μια προσπάθεια ερμηνείας του παραπάνω αποτελέσματος επιχειρήθηκε ένας υπολογισμός σημείου φυσαλίδας τριαδικού μίγματος MEA –CO<sub>2</sub> –H<sub>2</sub>O για ίδια τροφοδοσία σε κάθε περίπτωση και σε θερμοκρασία 56,05 °C για το acid gas και 62,076°C για την e-NRTL που είναι οι θερμοκρασίες που συναντώνται στην κορυφή της στήλης απορρόφησης σε κάθε προσομοίωση. Αποτυπώνοντας σε διάγραμμα τις πιέσεις που δίνουν τα μοντέλα για διάφορα loadings πάρθηκαν τα ακόλουθα αποτελέσματα :





Διάγραμμα 6: Υπολογισμός σημείου φυσαλίδας με τροποποιημένη-enrtl και acid gas

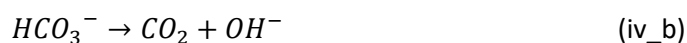
Όπως παρατηρείται, η καμπύλη πίεσης του μοντέλου acid gas βρίσκεται <<κάτω>> από την αντίστοιχη της eNRTL. Σε συνθήκες λοιπόν που επικρατεί η ίδια πίεση, όπως συμβαίνει σε κάθε θεωρητική βαθμίδα της στήλης είναι φανερό ότι το μοντέλο acid gas προβλέπει μεγαλύτερη απορρόφηση. Πιο συγκεκριμένα, για πίεση ίση με 1,013 bar, η οποία αποτελεί και την πίεση της πρώτης βαθμίδας φαίνεται από το διάγραμμα αυτό που αναλύθηκε προηγουμένως : το μοντέλο της τροποποιημένης eNRTL του Aspen Plus δίνει loading περίπου 0,52 , ενώ αυτό του Acid gas του HYSYS 0,6 και κατά συνέπεια το HYSYS προβλέπει μεγαλύτερη απορρόφηση.

Για αυτό το λόγο, την μεγαλύτερη απορρόφηση στα επιμέρους flash της στήλης, όπως διαπιστώθηκε με υπολογισμούς, αν αυτή θεωρηθεί ότι αποτελείται από τέτοια, στο μοντέλο acid gas παρατηρείται τελικά μικρότερη ροή διοξειδίου του άνθρακα στην κορυφή.

Άλλος ένας παράγοντας που συμβάλλει στη διαφορά των επιτυγχανόμενων απορροφήσεων αφορά τις αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται. Στην περίπτωση χρήσης eNRTL για τον υπολογισμό της σύστασης του σημείου φυσαλίδας, δεν είναι δυνατή η εισαγωγή αντιδράσεων ρυθμού και χρησιμοποιούνται αποκλειστικά ταχύτατες αντιδράσεις ισορροπίας. Κάτι τέτοιο όμως δε γίνεται και στη στήλη απορρόφησης όπου υπάρχει αντικατάσταση των ταχύτατων αντιδράσεων (3) και (4) από μερικές πιο αργές αντιδράσεις ρυθμού (όπως τη διοξειδίου με τα υδροξύλια που βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση) με αποτέλεσμα η απορρόφηση να είναι ελαφρώς χειρότερη. Συγκεκριμένα οι αντικαταστάσεις που γίνονται :

Αντί της αντίδρασης (xv) χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις ρυθμού :





Για τις οποίες θεωρείται ότι ισχύει μια σχέση της μορφής :

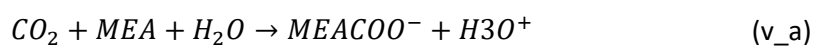
$$r = k \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \prod_{i=1}^n C_i^{a_i} \quad (76)$$

Με τις αντίστοιχες τιμές (*Pinsent, Pearson, & Roughton, 1956*) :

Πίνακας 5: Θερμοδυναμικά δεδομένα αντίδρασης (iv)

Αντίδραση	k	E(cal/mol)
(iv_a)	4,32E+13	13249
(iv_b)	2,38E+17	29451

Ενώ, αντί της αντίδρασης (v) χρησιμοποιούνται οι αντιδράσεις :



Με έκφραση ρυθμού ίδια με την προηγούμενη και τιμές (*Hikita, Asai, Ishikawa, & Honda, 1977*):

Πίνακας 6: Θερμοδυναμικά δεδομένα αντίδρασης (v)

Αντίδραση	k	E(cal/mol)
(v_a)	9,77E+10	9855,8
(v_b)	3,23E+19	15655

Δεδομένων λοιπόν των διαφορών τους, τα δύο μοντέλα δεν δίνουν αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα.

## Κεφάλαιο 4: Προσομοίωση διεργασίας απορρόφησης $CO_2$ από απαέρια

Εφόσον αποδείχτηκε ότι το προτεινόμενο από την Aspen Acid gas ανταποκρίνεται επιτυχώς στην περιγραφή τριαδικών μιγμάτων  $CO_2 - MEA - H_2O$  στις συνθήκες ενδιαφέροντος (MEA 30% w/w) και απουσία πειραματικών δεδομένων για απαέρια, είναι αυτό που θα χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση μιας μονάδας καθαρισμού τους, αλλά και την απαραίτητη ανάλυση ευαισθησίας που θα ακολουθήσει.

### 4.1 Επιλογή μεθόδου επίλυσης στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης (efficiency ή advanced μοντέλο)

Πριν την προσομοίωση της όλης μονάδας έπρεπε να ελεγχθεί το κατά πόσο διαφέρουν τα αποτελέσματα με τη χρήση efficiency και advanced model κατά την επίλυση μιας στήλης.

Για τη σύγκριση efficiency και advanced model (βλ. κεφάλαιο 2.2.3) επιχειρήθηκε ο <<καθαρισμός>> του ίδιου ρεύματος απαερίων, με την ίδια τροφοδοσία διαλύτη, σε μια στήλη που επικρατούν προφανώς οι ίδιες συνθήκες. Σύμφωνα με τα όσα αναφέρει ο οδηγός του HYSYS τα ρεύματα που θα προκύψουν στην έξοδο του απορροφητήρα και με τα 2 μοντέλα θα έπρεπε να μην έχουν ουσιαστικές διαφορές.

Πιο συγκεκριμένα τα ρεύματα εισόδου στη στήλη απορρόφησης ήταν τα ακόλουθα :

Πίνακας 7: Ρεύμα εισόδου διαλύτη (τυχαία παροχή)

Διαλύτης (30 % w/w MEA)	
Πίεση (bar)	1,013
Θερμοκρασία ( Celsius )	40
Παροχή (kmol/hr)	100000
Σύσταση ( mol %)	
H <sub>2</sub> O	88,79
MEA	11,21

Πίνακας 8: Τυπικό ρεύμα απαερίου καύσης

Απαέριο καύσης	
Παροχή (kmol/hr)	21206
Πίεση (bar)	1,145
Θερμοκρασία ( Celsius )	53,72
Σύσταση ( mol %)	
H <sub>2</sub> O	0,0941
CO <sub>2</sub>	0,1233
N <sub>2</sub>	0,7349
O <sub>2</sub>	0,0477

Ενώ σε κάθε στήλη απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκε με τα διάφορα μοντέλα και προγράμματα χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος αριθμός βαθμίδων, το ίδιο πληρωτικό υλικό, πίεση, διάμετρος και ύψος (τα χαρακτηριστικά του απορροφητήρα αυτού παρατίθενται αργότερα στην προσομοίωση).

Όπως σημειώθηκε και παραπάνω το advanced model του HYSYS είναι ένα καθαρά rate based (ρυθμού) μοντέλο. Για αυτό περιμένουμε ότι τα αποτελέσματα του θα είναι αυτά που ανταποκρίνονται περισσότερο στην πραγματικότητα και αναμένουμε να δούμε τη διαφορά που θα παρουσιάζει με το μοντέλο efficiency του HYSYS.

Τα ρεύματα εισόδου στον απορροφητήρα αλλά και ο ίδιος ο απορροφητήρας είναι ίδια με αυτά που δόθηκαν πριν. Το μόνο που αλλάζει είναι η ιδιαίτερη προσοχή που δίνεται στα φιλμ υγρού και αερίου που δημιουργούνται. Έτσι στον απορροφητήρα στην περίπτωση του Advanced μοντέλου πρέπει να σημειωθούν και τα επόμενα :

Στο αέριο φιλμ να δοθεί η επιλογή Film. Με αυτή το μοντέλο κάνει υπολογισμούς μεταφοράς μάζας και ενέργειας στο φιλμ αυτό.

Στο υγρό φιλμ να γίνει η επιλογή Discrxn. Με αυτή το HYSYS κάνει και υπολογισμό αντιδράσεων στο φιλμ και είναι η πιο κατάλληλη όταν υπάρχουν γρήγορες αντιδράσεις. Δίνεται η δυνατότητα διακριτοποίησης του φιλμ σε σημεία στα οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση, ώστε να εξαχθεί ένα ακριβές προφίλ της. Τα αποτελέσματα που θα ακολουθήσουν προέκυψαν με αριθμό σημείων 8.

Πίνακας 8: Σύγκριση efficiency και advanced model- Ρεύμα πυθμένα απορροφητήρα

	HYSYS (efficiencies)	HYSYS (advanced)
Πίεση (bar)	1,081	1,081
Θερμοκρασία ( Celsius )	62,40	62,25
Παροχή (kmol/hr)	101700	101600
Σύσταση ( mol %)		
CO <sub>2</sub>	0,0465	0,0464
O <sub>2</sub>	-	-
H <sub>2</sub> O	0,8457	0,8456
N <sub>2</sub>	-	-
MEA	0,1078	0,10800

Πίνακας 9: Σύγκριση efficiency και advanced model- Ρεύμα κορυφής απορροφητήρα

	HYSYS (efficiencies)	HYSYS (advanced)
Πίεση (bar)	1,013	1,013
Θερμοκρασία ( Celsius )	56,12	56,93
Παροχή (kmol/hr)	19500	19640
Σύσταση ( mol %)		
CO <sub>2</sub>	0,0043	0,0049
O <sub>2</sub>	0,00519	0,0515
H <sub>2</sub> O	0,1414	0,1500
N <sub>2</sub>	0,7993	0,7935
ΜΕΑ	0,0001	0,0001

Τα αποτελέσματα με τα δύο μοντέλα του HYSYS είναι εντυπωσιακά κοντά, γεγονός που μαρτυρά ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση και το efficiency μοντέλο δουλεύει ικανοποιητικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην προσομοίωση.

#### 4.2 Υπολογισμός πτώσης πίεσης

Πριν την παρουσίαση οποιουδήποτε αποτελέσματος της μονάδας ξεχωριστή αναφορά πρέπει να γίνει και στον υπολογισμό της πτώσης πίεσης στη στήλη με πληρωτικό υλικό, καθώς σε αντίθεση με το Aspen Plus το HYSYS δε δίνει τη δυνατότητα αυτόματου υπολογισμού της. Ωστόσο, ο υπολογισμός της θα γίνει με τη χρήση της συσχέτισης των Stichlmair, Bravo και Fair, ακριβώς δηλαδή της σχέσης που χρησιμοποιεί και το Aspen Plus (Stichlmair, Bravo, & Fair, 1989). Όπως αναφέρεται και στη δημοσίευση αυτή οι τυπικές στήλες επαφής υγρού-αερίου μπορούν να υπολογιστούν με την παρακάτω διαδικασία. Αρχικά υπολογίζεται η πτώση πίεσης για μη διαβρεχόμενο πληρωτικό υλικό:

$$\Delta P_{dry} [Pa] = 0,75Zf_0 \left[ \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^{4,65}} \right] \rho \frac{U^2}{d_p} \quad (77)$$

όπου :

Z: συνολικό ύψος πλήρωσης στήλης [m]

F<sub>0</sub>: παράγων τριβής [-]

ε : πορώδες [-]

ρ : πυκνότητα ρευστού [kg/m<sup>3</sup>]

U : επιφανειακή ταχύτητα [m/s]

$D_p$ : διάμετρος σωματιδίου πληρωτικού υλικού [m]

Ενώ :

$$f_0 = \frac{C_1}{Re} + \frac{C_2}{\sqrt{Re}} + C_3 \quad (78)$$

με :

$C_1, C_2, C_3$ : σταθερές που αλλάζουν ανάλογα με το πληρωτικό υλικό

$Re$ : αριθμός Reynolds ρευστού

και :

$$U = \frac{\text{ογκομετρική ροή αερίου}}{\text{επιφάνεια ροής}} \quad (79)$$

Στη συνέχεια μιας και στις 2 στήλες υπάρχει υγρό υπολογίζεται η πτώση πίεσης για διαβρεχόμενο πληρωτικό υλικό, που δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta P_{irr} = \Delta P_{dry} \left( \frac{1 - \varepsilon \left(1 - \frac{h}{\varepsilon}\right)}{1 - \varepsilon} \right)^{(2+c)/3} \left(1 - \frac{h}{\varepsilon}\right)^{-4,65} \quad (80)$$

με :

$$c = \frac{\left(-\frac{C_1}{Re}\right) - \left(\frac{C_2}{2\sqrt{Re}}\right)}{f_0} \quad (81)$$

και για λειτουργίες κάτω του loading point :

$$h = 0,555 \left( U_l^2 \frac{\alpha}{g \varepsilon^{4,65}} \right)^{0,33} \quad (82)$$

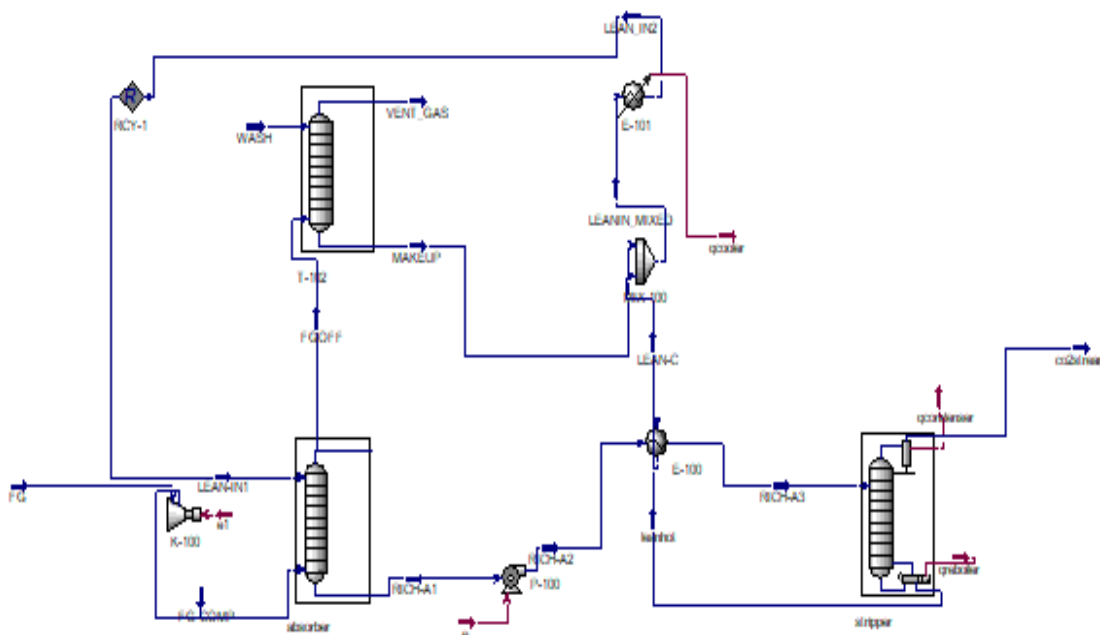
όπου :

$\alpha$ = επιφανειακή σταθερά πακεταρίσματος

Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν IMTP Norton 25mm, με τις σταθερές που προαναφέρθηκαν να υπάρχουν στο paper του Arachige.

### 4.3 Διάγραμμα ροής διεργασίας

Αρχικά, παρατίθεται το τελικό διάγραμμα ροής όταν όλοι οι υπολογισμοί έχουν εκτελεστεί και υπάρχει σύγκλιση :



Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής διεργασίας από το HYSYS

Αναλύοντας το διάγραμμα του HYSYS από την αρχή το ρεύμα FG-COMP στη βάση της στήλης αποτελεί ένα τυπικό ρεύμα απαερίου που έχει συμπιεστεί κατάλληλα, ώστε το απαέριο να εξέρχεται σε ατμοσφαιρική πίεση και έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά (τυπική είσοδος σε στήλη απορρόφησης) :

Πίνακας 10: Είσοδος απαερίου στη διεργασία

Απαέριο καύσης	
Παροχή (kmol/hr)	21206
Πίεση (bar)	1,145
Θερμοκρασία ( Celsius )	53,72
Σύσταση ( mol % )	
H <sub>2</sub> O	0,0941
CO <sub>2</sub>	0,1233
N <sub>2</sub>	0,7349
O <sub>2</sub>	0,0477

Ενώ η τροφοδοσία του ρεύματος της αμίνης LEAN-IN1, όπως αυτό προκύπτει μετά την ανακύκλωση είναι:

Πίνακας 11: Είσοδος ρεύματος διαλύτη στη διεργασία

<b>Διαλύτης (30%w/w MEA)</b>	
Παροχή (kmol/hr)	72700
Πίεση (bar)	1,013
Θερμοκρασία ( Celsius )	40
Σύσταση ( mol %)	
H <sub>2</sub> O	0,8684
MEA	0,1097
CO <sub>2</sub>	0,0219

Δηλαδή ένα λόγο ανθράκωσης 20%. Η ροή του διαλύτη επιλέγεται να είναι τέτοια έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μια απορρόφηση 90% στην πρώτη στήλη.

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε μια τυπική στήλη απορρόφησης για τη διεργασία αυτή :

Πίνακας 12: Χαρακτηριστικά στήλης απορρόφησης διεργασίας

<b>Στήλη απορρόφησης</b>	
Αριθμός θεωρητικών βαθμίδων	8
Πίεση πρώτης θεωρητικής βαθμίδας (bar)	1,013
Πίεση τελευταίας θεωρητικής βαθμίδας (bar)	1,081
Διάμετρος στήλης (m)	10,9
Πληρωτικό υλικό	IMTP Norton 25mm
HETP (m)	1,88

Η επιλογή πληρωτικού υλικού δε γίνεται τυχαία, καθώς η παρουσία του εξασφαλίζει μεγάλη επιφάνεια επαφής μεταξύ υγρού και αερίου και κατά συνέπεια παρουσία του οι εκάστοτε αντιδράσουν <<προχωρούν>> σε μεγαλύτερο βαθμό. Πρέπει βέβαια το πληρωτικό υλικό να είναι αδρανές στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων. Η συνηθέστερη επιλογή σήμερα είναι πληρωτικά υλικά από μέταλλο, αφού μπορούν να επεξεργαστούν εύκολα και να αποκτήσουν την επιθυμητή γεωμετρία, είναι ελαφριά και αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες.



Με δεδομένη θερμοκρασία του ρεύματος ακριβώς πριν την είσοδο στη στήλη απογύμνωσης και ίση με 107,5°C ο ρόλος της αντλίας που απεικονίζεται στο διάγραμμα ροής ήταν να συμπιέσει το πλούσιο σε διοξείδιο ρεύμα ώστε αυτό να εξέρχεται από τον εναλλάκτη ως υγρό, αλλά σε συνθήκες αρκετά κοντά στο σημείο φυσαλίδας όπως προαναφέρθηκε. Έτσι, για τις δεδομένες συνθήκες η αντλία ανέβασε την πίεση από 1,081 στα 3,8 bar.

Ως εναλλάκτης χρησιμοποιήθηκε ένας απλός εναλλάκτης αντιρροής, ενώ η στήλη απογύμνωσης μοντελοποιήθηκε με αυτόν τον τρόπο :

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά στήλης απογύμνωσης διεργασίας

Στήλη απογύμνωσης	
Αριθμός θεωρητικών βαθμίδων	7
Πίεση πρώτης θεωρητικής βαθμίδας (bar)	1,723
Πίεση τελευταίας θεωρητικής βαθμίδας (bar)	1,724
Διάμετρος στήλης (m)	7,3
Πληρωτικό υλικό	IMTP Norton 25mm
HETP (m)	1,5
Θερμοκρασία συμπυκνωτήρα (Celsius)	40

Με τα συγκεκριμένα δεδομένα η στήλη απογύμνωσης είχε ένα βαθμό ελευθερίας ο οποίος επιλέχθηκε να είναι ο λόγος των γραμμοριακών κλασμάτων διοξειδίου του άνθρακα με MEA του αρχικού ρεύματος που εισέρχεται στον απορροφητήρα (*Penteado, Esche, Salerno, Godini, & Wozny, 2016*) για λόγο που θα αναλυθεί παρακάτω.

Όσον αφορά τη στήλη έκπλυσης σε αυτή εισέρχεται στην κορυφή της το ρεύμα νερού και στη βάση της το ρεύμα κορυφής του απορροφητήρα, ενώ από την κορυφή εξέρχεται το τελικό καθαρό αέριο και από τη βάση το πλούσιο σε νερό ρεύμα. Όσον αφορά τη μοντελοποίησή της :

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά στήλης έκπλυσης διεργασίας

Στήλη έκπλυσης	
Αριθμός βαθμίδων	2
Πίεση (bar)	1,013
Διάμετρος (m)	1,5

Ενώ ο ρόλος του δεύτερου κατά σειρά εναλλάκτη θερμότητας, του ψυκτήρα, είναι να ψύξει το ρεύμα στις αρχικές συνθήκες τροφοδοσίας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι επιλογές του ρεύματος τροφοδοσίας, αλλά και των δύο στηλών (διάμετρος, ύψος, πληρωτικό υλικό) δεν έγιναν τυχαία, αλλά αφορούσαν δεδομένα από μια ηλεκτροβιομηχανία το ρεύμα απαερίων της οποίας διαχωρίστηκε σε τέσσερα μικρότερα και οδηγήθηκε για καθαρισμό σε τέσσερις όμοιες μονάδες όπως αυτή που αναλύθηκε παραπάνω (Fisher, Beitler, Rueter, & Searcy, 2005).

#### 4.3.1 Παρατηρήσεις για την επίτευξη σύγκλισης

Για τη σύγκλιση του συγκεκριμένου διαγράμματος ροής 2 σημεία πρέπει να προσεχθούν ιδιαίτερα: οι στήλες και η ανακύκλωση.

Όσον αφορά τις στήλες πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο λεγόμενο damping factor, που αντιπροσωπεύει το βήμα που χρησιμοποιείται κατά την επίλυση. Το HYSYS χρησιμοποιεί ένα damping factor ίσο με τη μονάδα που σε ορισμένες των περιπτώσεων αντιπροσωπεύει ένα αρκετά μεγάλο βήμα. Έτσι, είναι αναγκαίο χρησιμοποιηθεί ένας προσαρμοσμένος επιλυτής (adaptive solver) που επιλύει με τον damping factor της αρεσκείας του πηγαίνοντας στην επιλογή Solver της καρτέλας <<Parameters>>, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί :

Column: stripper / COL2 Fluid Pkg: Basis-1 / Acid Gas

Design Parameters Side Ops Rating Worksheet Performance Flowsheet Reactions Dynamics

**Parameters**

Profiles  
Estimates  
Efficiencies  
Solver  
2/3 Phase  
Acid Gas

**Solving Options**

Maximum Number of Iterations	10000
Equilibrium Error Tolerance	1,0000e-05
Heat / Spec Error Tolerance	5,0000e-04
Save Solutions as Initial Estimate	<input checked="" type="checkbox"/>
Super Critical Handling Model	Simple K
Trace Level	Low
Initialise from Ideal K's	<input type="checkbox"/>
Two Liquids Check	<input type="checkbox"/>
Tighten Water Tolerance	<input type="checkbox"/>
Use Estimates for Single Staged Tower	<input type="checkbox"/>

**Solving Method**

HYSIM Inside-Out Control...

General purpose solution method. Good for most problems.

Advanced Solving Options

**Acceleration**

Accelerate Kvalue & H Model Parameters

**Damping**

Fixed  Adaptive  Azeotropic

Initial Damping Factor	0,100
Adaptive Damping Period	10
Reset Initial Damping Factor	<input type="checkbox"/>

Standard Initialization  
 Program Generates Estimations

**Initial Estimate Generator Parameters**

Dynamic Integration for IEG

Dynamic Estimates Integrator...

Εικόνα 9: Επιλογή adaptive solver

Επίσης, να τονιστεί ότι για την επίλυση των στηλών χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο efficiency και όχι το gate-based, αφού είναι γρηγορότερο στη σύγκλιση και όπως έχει αναλυθεί για τη συγκεκριμένη διεργασία τα 2 μοντέλα δίνουν αρκετά κοντινά αποτελέσματα.

Από την άλλη, η ανακύκλωση είναι το δυσκολότερο σημείο όσον αφορά τη σύγκλιση. Με δεδομένη την αρχική τροφοδοσία (ρεύμα LEAN-IN1) πρέπει το ρεύμα που θα ενωθεί με το LEAN-IN1 μέσω της ανακύκλωσης, στη συγκεκριμένη περίπτωση το LEAN\_IN2 να έχει με μια πολύ μικρή επιτρεπτή απόκλιση σχεδόν την ίδια ροή, συστάσεις, θερμοκρασία και ενθαλπία. Αν και τα υπόλοιπα επιτεύχθηκαν μέσω της διεργασίας, π.χ η θερμοκρασία με τη χρήση του cooler το πρόβλημα δε θα επιλυόταν αν δεν γίνονταν οι δύο ακόλουθες κινήσεις λόγω διαφοράς στις συστάσεις. Πιο συγκεκριμένα, όπως ήδη ειπώθηκε ο ένας βαθμός ελευθερίας της στήλης αναγέννησης επιλέχθηκε να είναι ο λόγος των mol του διοξειδίου του άνθρακα με τη MEA (loading) στην έξοδο του αναβραστήρα, το οποίο γίνεται με την κατάλληλη προσαρμογή της θερμότητας που παρέχει ο αναβραστήρας και αυτό δεν ήταν τυχαίο. Ο λόγος αυτός ορίστηκε να είναι ίσος με τον αντίστοιχο λόγο στην είσοδο της θερμοκρασίας μιας και από τον αναγεννητή και έπειτα μένει αμετάβλητος. Αυτή η απαίτηση δίνεται στην υποκατηγορία Specs του Design και το αποτέλεσμα θα είναι κάπως έτσι :

	Specified Value	Active	Current	Fixed/Ranged	Prim/Alt	Lower	Upper
Ovhd Vap Rate	4448	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Fixed	Primary	<empty>	<empty>
Btms Prod Rate	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Fixed	Primary	<empty>	<empty>
Temperature	40,00	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Fixed	Primary	<empty>	<empty>
Duty	5,750e+004	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Fixed	Primary	<empty>	<empty>
Comp Ratio	0,1996	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Fixed	Primary	<empty>	<empty>

Εικόνα 10: Επιλογή κατάλληλης προδιαγραφής (component ratio)

Με δεδομένο λοιπόν αυτό το λόγο το μόνο που μένει είναι η ρύθμιση του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού στο ρεύμα LEAN\_IN2. Αυτό μπορεί να γίνει μόνο χειροκίνητα. Πιο

συγκεκριμένα, μεταβάλλεται συνεχώς η παροχή του ρεύματος καθαρού νερού που εισέρχεται στη στήλη έκπλυσης (ρεύμα wash) μέχρι το γραμμομοριακό κλάσμα να πάρει την επιθυμητή τιμή. Τότε μόνο μπορούν να ενωθούν τα δύο ρεύματα LEAN-IN1 και LEAN\_IN2, καθώς μέχρι τότε η προσομοίωση έτρεχε open loop και το πρόβλημα επιλύεται.

#### 4.3.2 Τελικό ρεύμα απαερίου προσομοίωσης (Vent gas)

Για τις συνθήκες που αναφέρθηκαν το τελικό ρεύμα- απαλλαγμένο κατά το δυνατόν από διοξείδιο του άνθρακα- που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης έκπλυσης είναι το ακόλουθο:

Πίνακας 15: Τελικό <<καθαρισμένο>> ρεύμα απαερίου (ρεύμα εξόδου από στήλη έκπλυσης)

VENT GAS	
Παροχή (kmol/hr)	21150
Πίεση (bar)	1,013
Θερμοκρασία ( Celsius )	60,54
Σύσταση ( mol %)	
H <sub>2</sub> O	0,203
CO <sub>2</sub>	0,0123
N <sub>2</sub>	0,7369
O <sub>2</sub>	0,0478
MEA	6,21E-10

Ενώ στη στήλη απορρόφησης εισέρχονται 115072  $kgCO_2/h$  και εξέρχονται από αυτόν 11503  $kgCO_2/h$  με τον επιτυγχανόμενο καθαρισμό να είναι 90%

#### 4.4 Ανάλυση ευαισθησίας

Όπως σε κάθε διεργασία έτσι και σε αυτή είναι ανάγκη να πραγματοποιηθεί ανάλυση ευαισθησίας, ώστε να εξετασθεί η επίδραση ενός συγκεκριμένου μεγέθους (π.χ ποσότητα διαλύτη) στις υπόλοιπες παραμέτρους του συστήματος. Τα μεγέθη που θεωρήθηκαν σημαντικά από άποψη κόστους και παρουσιάζονται ως επί το πλείστον στους διάφορους πίνακες που ακολουθούν είναι κυρίως τα απόλυτα φορτία μεγάλων ενεργειακών καταναλώσεων (αναβραστήρα, στήλης απογύμνωσης, συμπυκνωτήρα και του ψυκτήρα του διαλύτη πριν επιστρέψει στην στήλη απορρόφησης), η ροή του διαλύτη κατά κύριο λόγο αλλά και το make up του νερού και τέλος ο λόγος ανθράκωσης του διαλύτη στην είσοδο και την έξοδο από τη στήλη απορρόφησης. Για την ανάλυση ευαισθησίας εκτός από τις 2 προδιαγραφές σχεδιασμού (design specifications) που έχουν ήδη αναφερθεί ( 1. Το ρεύμα που αποχωρεί από τη στήλη απογύμνωσης να έχει το ίδιο loading με αυτό της τροφοδοσίας διαλύτη, 2. Το make up του νερού να είναι τέτοιο ώστε τα γραμμομοριακά κλάσματα των ρευμάτων πριν και μετά την ανακύκλωση να είναι ίδια), χρησιμοποιείται και πάλι ένα σταθερό ποσοστό απορρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, στη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια με τη χρήση χημικών αντιδράσεων

απαιτείται γενικά ένα ποσοστό απορρόφησης της τάξης του 80-90 %. Στις περισσότερες των περιπτώσεων – και συνεπώς και στα πλαίσια αυτής της εργασίας - το ποσοστό αυτό θεωρείται ίσο με 90 %, όπως φάνηκε και στο base case. Έτσι, το 3 και τελευταίο design specification αναφέρει πως η επιθυμητή δέσμευση κάθε φορά θα επιτυγχάνεται με μεταβολή της ποσότητας του διαλύτη τροφοδοσίας.

Το γεγονός πως στη συγκεκριμένη εργοστασιακή διεργασία η στήλη απορρόφησης λειτουργεί τυπικά σε ατμοσφαιρική πίεση και σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών (περίπου 40-70 °C), ενώ η στήλη απογύμνωσης σε πολύ μικρό εύρος πιέσεων (1,5- 2 bar) και θερμοκρασιών (100-120 °C) όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω, περιόρισε αισθητά τις επιλογές των μεταβλητών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Έτσι, αρχικά για σταθερή απορρόφηση και ίση με 90 % όπως αναλύθηκε, με μια τροφοδοσία MEA 30% w/w επιχειρήθηκαν τα παρακάτω :

#### Μεταβολή λόγου ανθράκωσης εισερχόμενου διαλύτη

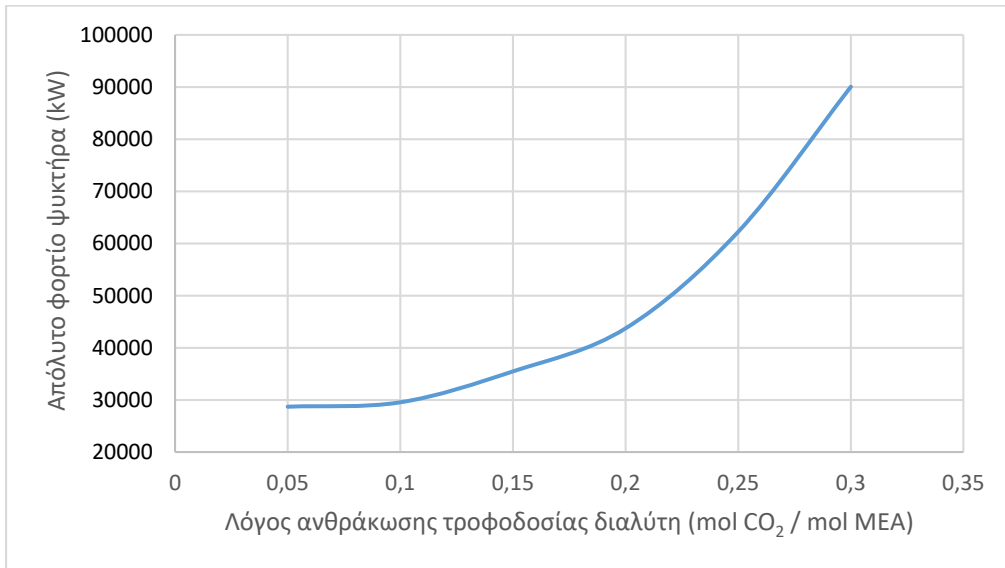
Οι λόγοι ανθράκωσης που χρησιμοποιούνται στην τροφοδοσία διαλύτη είναι εντός του εύρους (0.1-0.3) mol CO<sub>2</sub>/ mol MEA για την αποφυγή διάβρωσης αν και πρακτικά στις περισσότερες των περιπτώσεων προτιμάται η περιοχή λόγων ανθράκωσης (0.2-0.3) mol CO<sub>2</sub>/ mol MEA. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα μεταβολής του συγκεκριμένου λόγου ανθράκωσης.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα μεταβολής λόγου ανθράκωσης διαλύτη τροφοδοσίας

α τροφοδοσίας	Ροή διαλύτη (kmol/h)	α εξόδου απορροφητήρα	Λόγος αναρροής (L/G)	Φορτίο συμπυκνωτήρα (kW)	Φορτίο αναβραστήρα (kW)	Φορτίο ψυκτήρα (kW)
<b>0,05</b>	45468	0,515	12,69	398500	471400	28700
<b>0,10</b>	51796	0,5106	4,561	144100	214600	29540
<b>0,15</b>	60290	0,5045	2,240	71370	143900	35470
<b>0,20</b>	72700	0,4950	1,400	44980	119300	43720
<b>0,25</b>	94050	0,4791	1,148	37040	116900	62250
<b>0,30</b>	127590	0,4699	1,063	34370	122500	90050

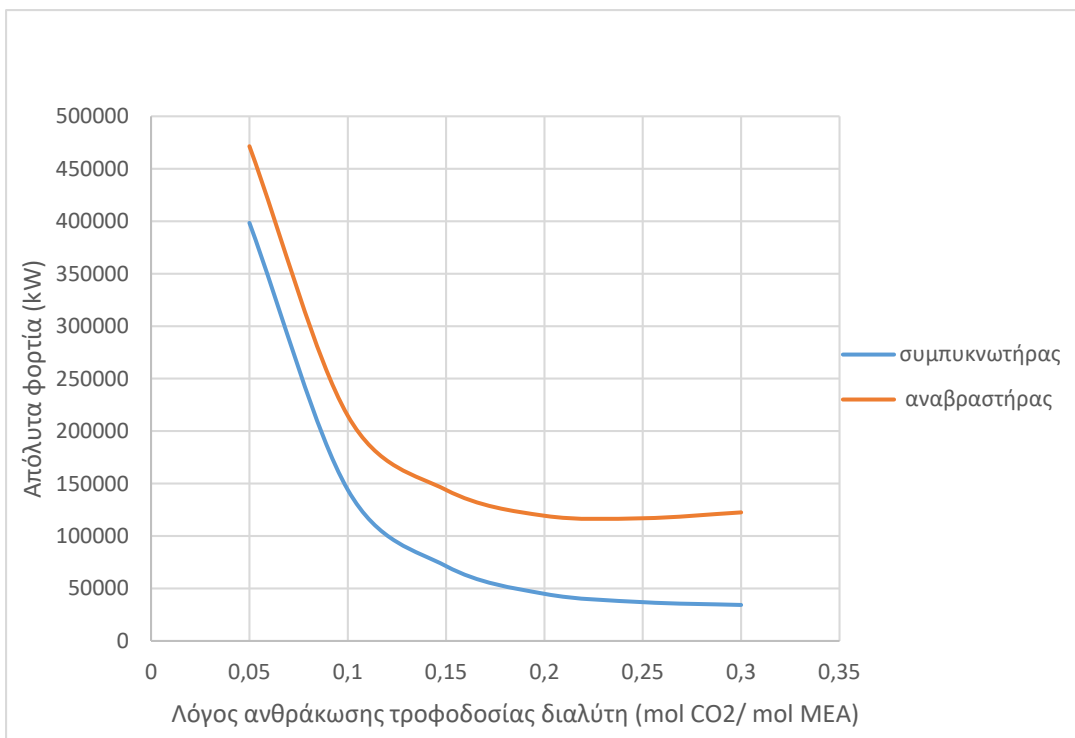
Όπως είναι φανερό τα ρεύματα με μικρότερο λόγο ανθράκωσης τροφοδοσίας διαλύτη, έχουν τελικά μεγαλύτερο λόγο ανθράκωσης στην έξοδο της στήλης απορρόφησης. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό, καθώς εξαιτίας της μικρής ποσότητας CO<sub>2</sub> που υπάρχει στο διαλύτη της τροφοδοσίας είναι ρεύματα με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα (δυνατότητα απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα). Για αυτό το λόγο για την επίτευξη της ίδιας απορρόφησης χρειάζονται μικρότερη ποσότητα διαλύτη σε σχέση με ρεύματα πλουσιότερα σε διοξείδιο. Εξαιτίας μάλιστα της μεγαλύτερης ανακυκλοφορίας διαλύτη με την αύξηση του λόγου ανθράκωσης αυξάνεται και το φορτίο του ψυκτήρα, καθώς τα πλουσιότερα σε CO<sub>2</sub> ρεύματα έχουν μεγαλύτερη ροή και

συνεπώς χρειάζεται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την επαναφορά τους στις αρχικές συνθήκες. Χαρακτηριστικό είναι το παρακάτω διάγραμμα που μαρτυρά τα όσα προαναφέρθηκαν :



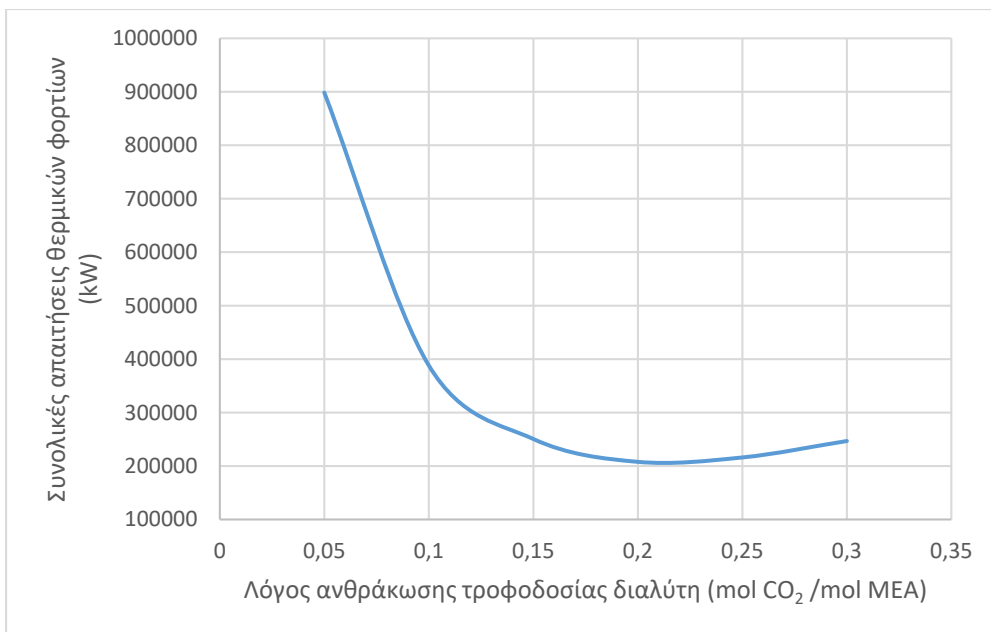
Διάγραμμα 7: Μεταβολή απόλυτου φορτίου ψυκτήρα συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης τροφοδοσίας διαλύτη

Βέβαια αν ίσχυαν μόνο τα παραπάνω σε όλες τις διεργασίες θα χρησιμοποιούνταν χαμηλός λόγος ανθράκωσης τροφοδοσίας. Αυτό όμως δε συμβαίνει. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα αποτελεσμάτων σε χαμηλούς λόγους ανθράκωσης και δη στην τιμή 0,05 απαιτείται πολύ μεγάλη αναρροή (κατά επέκταση και φορτίο συμπυκνωτήρα) και έργο αναβραστήρα. Αυτό γίνεται γιατί όσο πιο μικρός λόγος ανθράκωσης απαιτείται στην τροφοδοσία, ουσιαστικά τόσο μεγαλύτερος καθαρισμός του διαλύτη από διοξείδιο του άνθρακα απαιτείται στη στήλη απογύμνωσης, με τα φορτία συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα να είναι αρκετά μεγάλα :



Διάγραμμα 8: Μεταβολή απόλυτων φορτίων αναβραστήρα-συμπυκνωτήρα συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης τροφοδοσίας διαλύτη

Φαίνεται λοιπόν ότι η επιλογή λόγου ανθράκωσης είναι δύσκολη, καθώς ορισμένες παράμετροι υποδεικνύουν χρήση υψηλών λόγων, ενώ άλλες χαμηλών. Σε μια προσπάθεια επιλογής, σίγουρα η χρήση του χαμηλότερου λόγου ανθράκωσης τροφοδοσίας δεν αποτελεί συνετή επιλογή, καθώς χρειάζονται πολύ μεγάλα φορτία στη στήλη αναγέννησης, ενώ τιμή loading ίση με 0.2, που χρησιμοποιήθηκε και στην αρχική μας προσομοίωση είναι μια ελκυστική επιλογή, καθώς κανένα από τα προαναφερθέντα φορτία δεν έχει μεγάλη τιμή. Αυτό, επιβεβαιώνεται και από το παρακάτω διάγραμμα, το οποίο αποτελεί μια απλουστευμένη ενεργειακή ανάλυση (δεν έχει ληφθεί υπόψη η διαφορετική εξέργεια του κάθε φορτίου) απεικονίζοντας τη μεταβολή του αθροίσματος των επιμέρους ενεργειών με το loading σε κάθε περίπτωση και εμφανώς υποδηλώνει ότι ο λόγος ανθράκωσης 0.2 είναι ο βέλτιστος από ενεργειακή άποψη:



Διάγραμμα 9: Μεταβολή συνολικών απαιτήσεων θερμικών φορτίων συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης τροφοδοσίας διαλύτη

### Μεταβολή θεωρητικών βαθμίδων στήλης απορρόφησης

Επιχειρείται η μεταβολή των βαθμίδων της στήλης, δηλαδή ουσιαστικά του ύψους πλήρωσης με πληρωτικό υλικό. Από τη συγκεκριμένη ανάλυση ευαισθησίας προέκυψαν τα ακόλουθα :

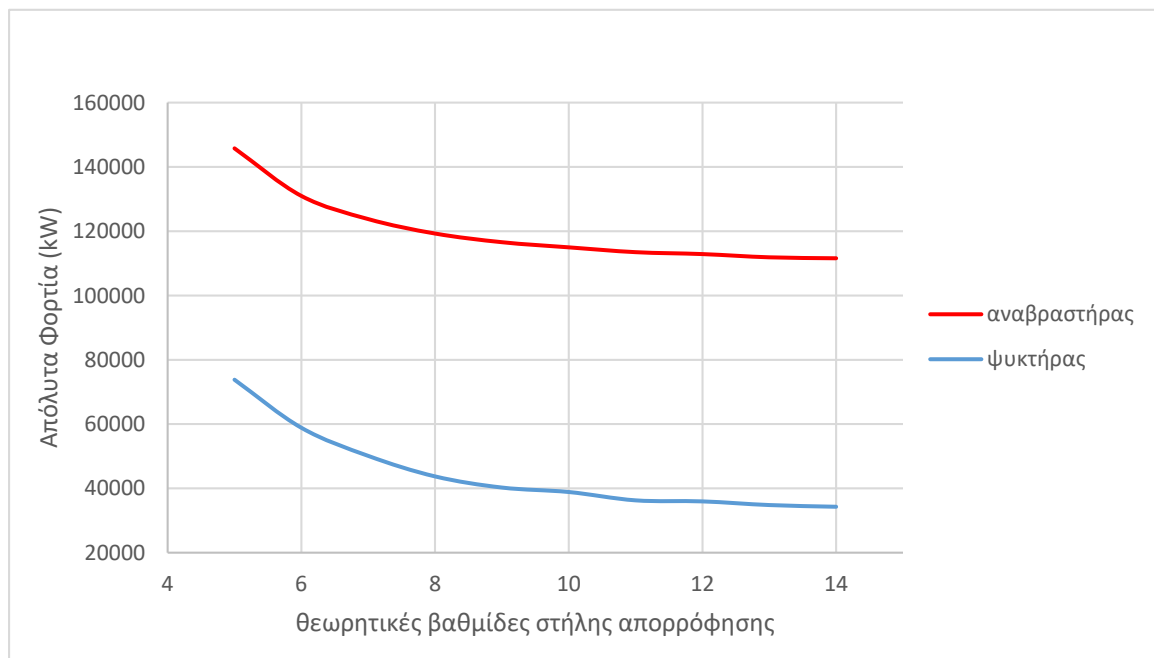
Πίνακας 17: Αποτελέσματα μεταβολής αριθμού θεωρητικών βαθμίδων στήλης απορρόφησης

Βαθμί- δες	Ροή διαλύτη (kmol/h)	α εξόδου απορροφητή	Έργο αναβραστήρα (kW)	Λόγος αναρροής (L/G)	Φορτίο ψυκτήρα (kW)	Ροή νερού (kmol/h)
<b>5</b>	95500	0,4249	145800	1,947	73800	850
<b>6</b>	82498	0,4604	131000	1,608	58850	1700
<b>7</b>	76432	0,4808	123800	1,464	50110	2100
<b>8</b>	72700	0,4950	119300	1,400	43720	2400
<b>9</b>	70500	0,5045	116600	1,343	40250	2600
<b>10</b>	69208	0,5109	115000	1,285	38870	2730
<b>11</b>	68100	0,5154	113500	1,281	36270	2830
<b>12</b>	67495	0,5185	112900	1,298	35950	2900
<b>13</b>	66800	0,5203	111900	1,249	34810	2950
<b>14</b>	66500	0,5230	111600	1,216	34280	3000



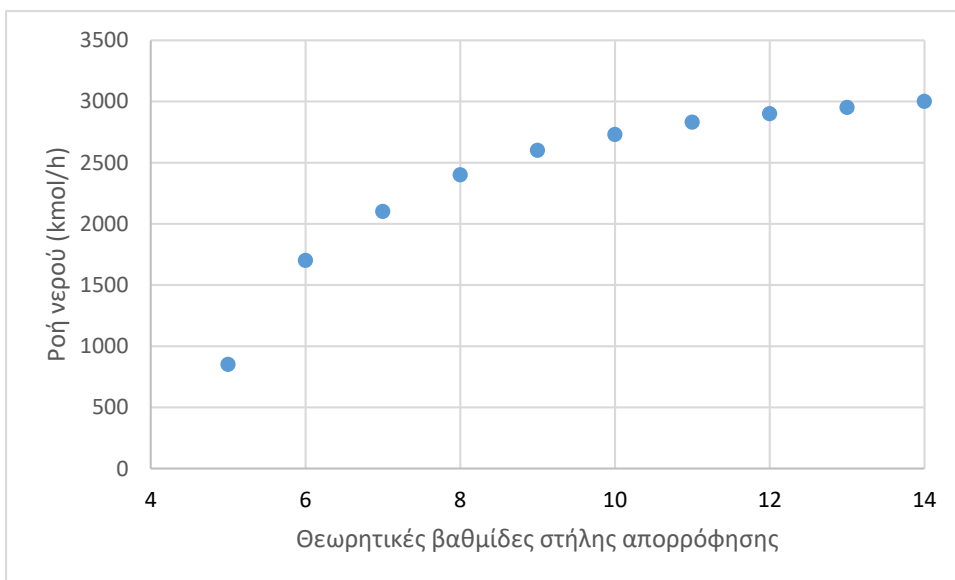
Με την αύξηση του ύψους της στήλης και του πληρωτικού υλικού παρατηρείται μείωση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη, καθώς ο διαλύτης έχει μεγαλύτερο πλέον χρόνο παραμονής και επαφής με το αέριο ρεύμα στη στήλη. Κατά επέκταση το ίδιο αποτέλεσμα απορρόφησης μπορεί να επιτευχθεί με μικρότερη παροχή. Ακριβώς αυτή η μεγαλύτερη δυνατότητα απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε μεγαλύτερες στήλες (περισσότερες βαθμίδες) φαίνεται και από το γεγονός πως με την αύξηση των βαθμίδων αυξάνεται και ο λόγος ανθράκωσης στην έξοδο της στήλης απορρόφησης.

Αυτή η μεταβολή στη ροή του διαλύτη δικαιολογεί και τη μείωση των φορτίων της στήλης απογύμνωσης. Η αναρροή (φορτίο συμπυκνωτήρα) μειώνεται με την αύξηση των βαθμίδων, όπως και το φορτίο του αναβραστήρα μιας και υπάρχει η απαίτηση για καθαρισμό μικρότερης ποσότητας διαλύτη. Παρόμοια (απαίτηση για ψύξη μικρότερης ποσότητας) δικαιολογείται και η μεταβολή του φορτίου του ψυκτήρα. Τα παραπάνω αποτυπώνονται και στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 10: Μεταβολή απόλυτων φορτίων αναβραστήρα-ψυκτήρα συναρτήσει του αριθμού θεωρητικών βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

Βέβαια η αύξηση των βαθμίδων είναι μια καλή επιλογή μέχρι ενός σημείου. Αυτό συμβαίνει για την αύξηση του ύψους της στήλης αυξάνεται και πρέπει να συνυπολογιστεί και το πάγιο κόστος κατασκευής, ενώ προκύπτει ότι το ίδιο συμβαίνει και στο make up ρεύμα νερού που τροφοδοτείται συνεχώς, προξενώντας εκτός από οικονομικά (μικρής σχετικά σημασίας) και προβλήματα μεγάλης κατανάλωσης νερού :



Διάγραμμα 10: Μεταβολή στην κατανάλωση νερού συναρτήσει του αριθμού θεωρητικών βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

### Μεταβολή θεωρητικών βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

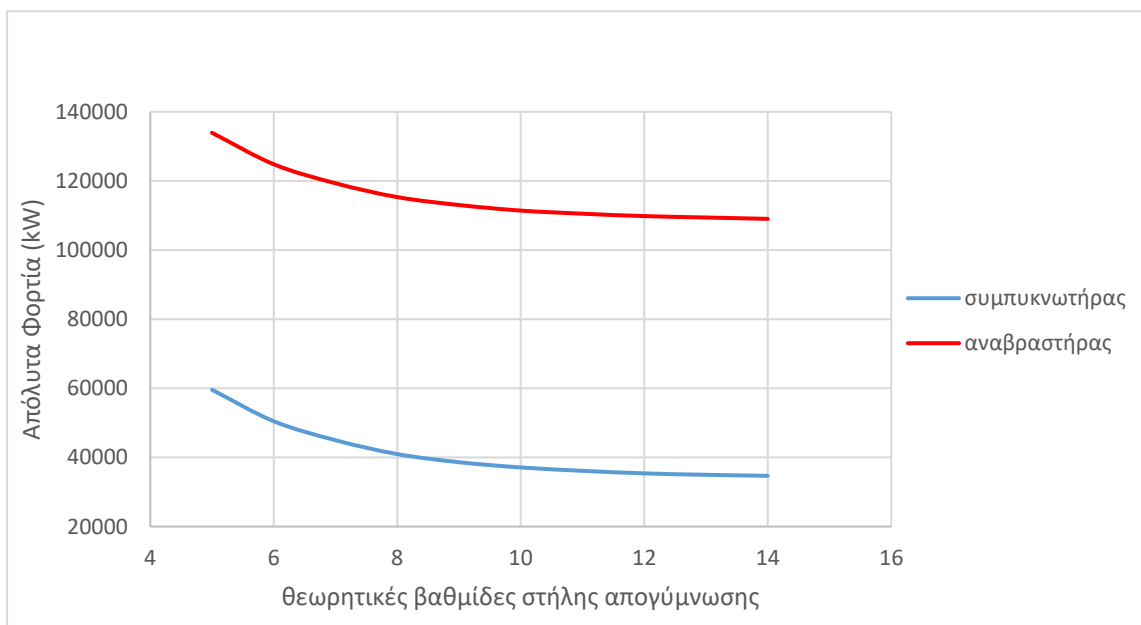
Αυξάνοντας τις βαθμίδες στη στήλη απογύμνωσης και κατά επέκταση το ύψος του πληρωτικού υλικού σε αυτήν προκύπτουν μεταβολές μόνο σε μεγέθη που αφορούν τη στήλη αυτή (μιας και η ποσότητα διαλύτη που καταφθάνει σε αυτήν είναι ίδια σε κάθε περίπτωση) :

Πίνακας 18: Αποτελέσματα μεταβολής αριθμού θεωρητικών βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Φορτίο συμπυκνωτήρα (kW)	Έργο αναβραστήρα (kW)
5	1,866	59580	133900
6	1,576	50470	124800
7	1,400	44980	119300
8	1,272	40970	115300
9	1,198	38620	113000
10	1,149	37110	111400
11	1,119	36130	110500
12	1,096	35390	109800
13	1,083	34980	109400
14	1,073	34680	109000

Με την αύξηση των βαθμίδων διευκολύνεται ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα (δίνεται και πάλι περισσότερος χρόνος στην αντίδραση). Λογική συνέπεια είναι οι απαιτήσεις σε θέρμανση (έργο αναβραστήρα) και αναρροή (είναι πολύ μικρότερης σημασίας το κόστος της) να

μικραίνουν συνεχώς. Όπως και στην περίπτωση της στήλης απορρόφησης έτσι και εδώ πρέπει να ληφθεί υπόψη και το κατασκευαστικό κόστος για την επιλογή αριθμού βαθμίδων. Οι ενεργειακές μεταβολές συνοψίζονται στο παρακάτω διάγραμμα :



Διάγραμμα 11: Μεταβολή απόλυτων φορτίων συμπυκνωτήρα-αναβραστήρα συναρτήσει των θεωρητικών βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης

### Μεταβολή θερμοκρασίας συμπυκνωτήρα

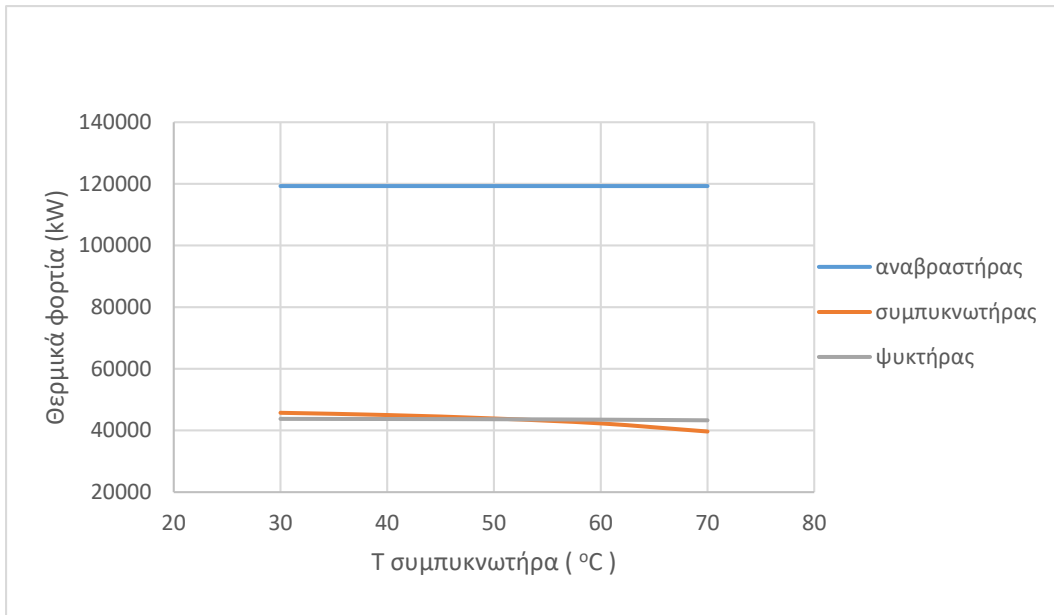
Όπως τονίστηκε και παραπάνω σε βιομηχανικό επίπεδο το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης απογύμνωσης είναι συγκεκριμένο. Μάλιστα, επειδή η πίεση λειτουργίας επηρεάζει τη θερμοκρασία επιλέγεται να βρίσκεται στο πολύ μικρό εύρος που αναφέρθηκε και σε χαμηλή τιμή, καθώς λειτουργία σε υψηλές πιέσεις είναι ιδιαίτερα δαπανηρή. Έτσι, η θερμοκρασία εισόδου στη στήλη του διαλύτη (εισέρχεται στο μέσο της περί τους 110°C) επηρεάζει ουσιαστικά το προφίλ της και για αυτό δε γίνεται ανάλυση ευαισθησίας σε αυτή. Η απαίτηση για θερμοκρασία κοντά στους 120°C στον πυθμένα της στήλης, πηγάζει από το γεγονός ότι από αυτή θερμοκρασία και έπειτα (από πειράματα θεωρείται ότι αρχίζει περί τους 130°C) (Davis & Rochelle, 2008), υπάρχει κίνδυνος θερμικής διάσπασης της ΜΕΑ και κατά συνέπεια απώλειας διαλύτη και πιθανής διάβρωσης. Αυτό που παρατηρήθηκε ωστόσο, είναι ότι κατά τη μεταβολή 10°C στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης απογύμνωσης παραμένει σχεδόν αναλλοίωτο (μόλις 0.2°C μεταβολή μόνο στη βαθμίδα κορυφής). Έτσι, ανάλυση ευαισθησίας στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα είναι επιτρεπτή και δίνει τα παρακάτω αποτελέσματα :

Πίνακας 19: Αποτελέσματα μεταβολής θερμοκρασίας συμπυκνωτήρα

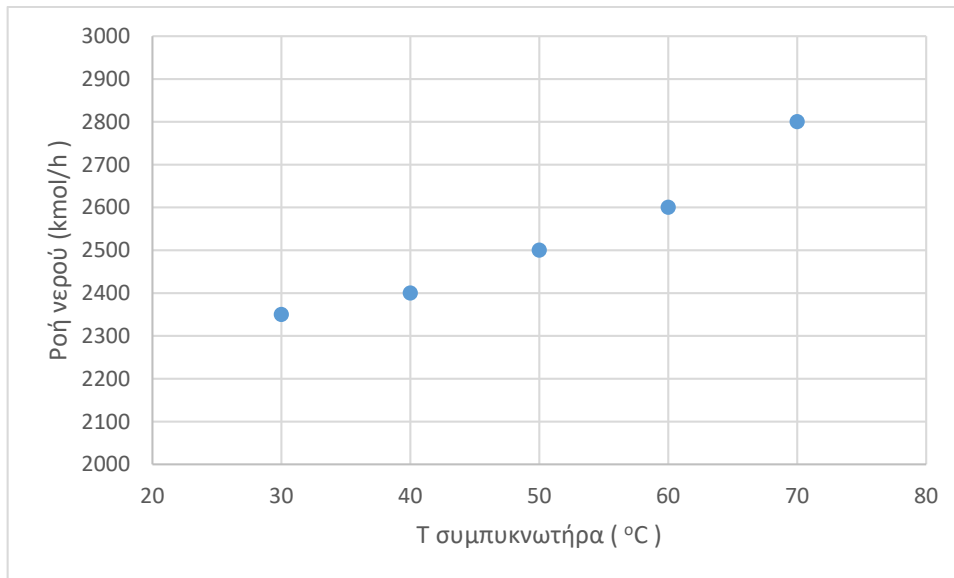
Τ Συμπυκνωτήρα ( °C )	Λόγος αναρροής (L/G)	Φορτίο συμπυκνωτήρα (kW)	Έργο αναβραστήρα (kW)	Φορτίο ψυκτήρα (kW)	Ροή νερού (kmol/h)	$y_{H_2O}$
<b>30</b>	1,421	45700	119300	43770	2350	0,0251
<b>40</b>	1,400	44980	119300	43720	2400	0,0436
<b>50</b>	1,352	43870	119300	43650	2500	0,0728
<b>60</b>	1,266	42280	119300	43500	2600	0,1173
<b>70</b>	1,123	39670	119300	43260	2800	0,1832

Η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα είναι από τις πιο ασήμαντες μεταβλητές της διεργασίας. Επηρεάζει προφανώς το λόγο αναρροής, καθώς με αύξηση της όπως μαρτυρά και ο πίνακας ο λόγος αναρροής μειώνεται καθώς στο αέριο ρεύμα διαφεύγει περισσότερο νερό, το οποίο στη συνέχεια πρέπει να αναπληρωθεί από το make up stream (αναγράφεται ως ροή νερού). Ωστόσο η μειωμένη αναρροή οδηγεί σε πτώση του φορτίου του αναβραστήρα, η οποία όμως εδώ δε φαίνεται. Αυτό συμβαίνει γιατί αυτή η πτώση είναι πολύ μικρή και σε μονάδες όπως τα kW δε γίνεται αντιληπτή. Ο λόγος που η πτώση είναι τόσο μικρή είναι ότι η ποσότητα της αναρροής σε σχέση με αυτή του ρεύματος διαλύτη που εισέρχεται στο μέσο της στήλης και δεν αλλάζει με τη θερμοκρασία του συμπυκνωτή είναι πάρα πολύ μικρή. Για αυτό εξάλλου και παρά τη μεταβολή θερμοκρασίας στο συμπυκνωτήρα η θερμοκρασία στη στήλη είναι πρακτικά σταθερή. Αντίστοιχα, αυτή η πολύ μικρή μείωση της αναρροής με την αύξηση της θερμοκρασίας του συμπυκνωτήρα οδηγεί και σε πολύ μικρή πτώση του φορτίου του ψυκτήρα, εξαιτίας της ελαφρώς μειωμένης ροής που διέρχεται από αυτόν.

Παρατηρείται δηλαδή πως ναι μεν με την αύξηση της θερμοκρασίας στο συμπυκνωτήρα απαιτείται συνολικά λίγο λιγότερο φορτίο, όμως έχουμε ταυτόχρονα απώλεια νερού που πρέπει να προστεθεί και πάλι στη διεργασία:



Διάγραμμα 12: Μεταβολή απόλυτων θερμικών φορτίων συναρτήσει της θερμοκρασίας του συμπυκνωτήρα



Διάγραμμα 13: Μεταβολή ροής νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας του συμπυκνωτήρα

### Μεταβολή ποσοστού απορρόφησης

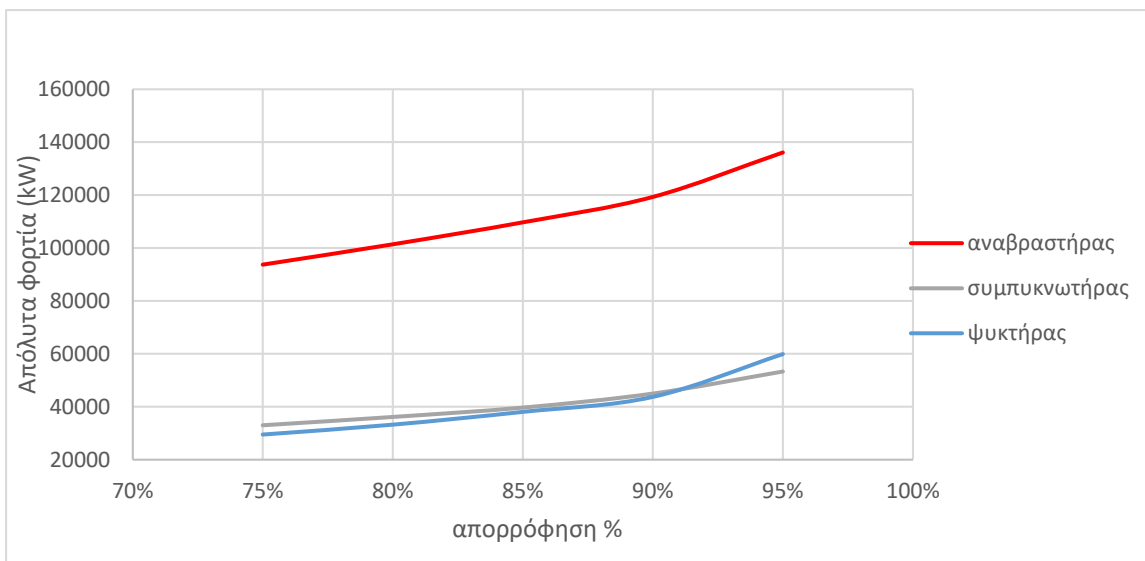
Πλέον το ποσοστό απορρόφησης μεταβάλλεται με σκοπό να γίνει κατανοητό πως επηρεάζει και τις υπόλοιπες μεταβλητές. Προέκυψαν τα ακόλουθα :

Πίνακας 20: Αποτελέσματα μεταβολής ποσοστού απορρόφησης

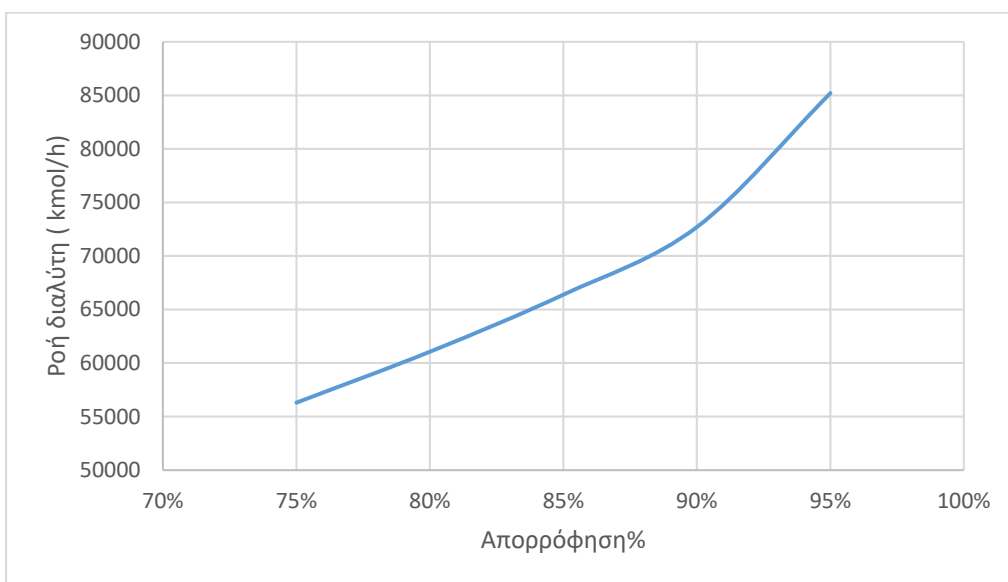
Απορροφήση	Ροή διαλύτη (kmol/h)	Φορτίο συμπυκνωτήρα (kW)	Έργο αναβραστήρα (kW)	Φορτίο ψυκτήρα (kW)
<b>75%</b>	56305	32970	93720	29510
<b>80%</b>	61060	36120	101400	33240
<b>85%</b>	66389	39670	109700	38070
<b>90%</b>	72700	44980	119300	43720
<b>95%</b>	85197	53340	136100	59890

Ξεκάθαρα η επιλογή της μικρότερης δυνατής απορρόφησης αποτελεί- όπως αναμενόταν- την πιο οικονομική επιλογή, καθώς τόσο η ροή του διαλύτη όσο και τα φορτία βρίσκονται στη μικρότερη τιμή τους. Ωστόσο, η επιλογή του ποσοστού απορρόφησης δεν εξαρτάται κυρίως από τις βιομηχανίες, αλλά από περιβαλλοντικούς κανόνες που έχουν θεσπιστεί.

Σε μια επεξήγηση των αποτελεσμάτων, είναι λογικό σε μια ίδια κατασκευαστικά στήλη να αυξάνεται η ροή του απορροφητικού μέσου για την επίτευξη μεγαλύτερης απορρόφησης. Αυτή η αυξημένη ροή όμως, και η μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου που δεσμεύει πλέον ο διαλύτης οδηγεί σε ανάγκη για μεγαλύτερα φορτία στη στήλη απογύμνωσης, ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός καθαρισμός του ρεύματος. Αντίστοιχα, λόγω της μεγαλύτερης ροής του διαλύτη με την αύξηση της απορρόφησης αυξάνεται και το φορτίο του ψυκτήρα. Ακολουθούν μερικά χαρακτηριστικά διαγράμματα :



Διάγραμμα 14: Μεταβολή απόλυτων θερμικών φορτίων συναρτήσει του ποσοστού απορρόφησης



Διάγραμμα 15: Μεταβολή ροής διαλύτη συναρτήσει του ποσοστού απορρόφησης

Αν το ποσοστό 75 % δε χρησιμοποιείται (μιας και προτιμάται η περιοχή 80-90%) για περιβαλλοντικούς λόγους, σίγουρα εφόσον αυτό ήταν δυνατό – που συνήθως είναι μια βιομηχανία δε θα εργαζόταν για απορρόφηση μεγαλύτερη του 90%, μιας και η κλίση τόσο των φορτίων όσο και της παροχής διαλύτη από αυτό το σημείο και έπειτα αυξάνεται απότομα.

Ολοκληρώνοντας, τα τελευταία χρόνια αμφισβητείται η ακριβής θερμοκρασία όπου αρχίζει η έντονη θερμική διάσπαση της MEA. Εξάλλου, είναι πιθανό να βρεθούν και αναστολείς που θα

επιτρέπουν τη χρήση της σε ψηλότερες θερμοκρασίες. Για αυτό αν και προς το παρόν δε συνιστάται η λειτουργία σε υψηλότερες T θα επιχειρηθεί μια ανάλυση ευαισθησίας ως προς τη θερμοκρασία του αναβραστήρα ( περιοχή όπου εμφανίζεται η μεγαλύτερη θερμοκρασία στη διεργασία ) :

#### Μεταβολή θερμοκρασίας στήλης απογύμνωσης

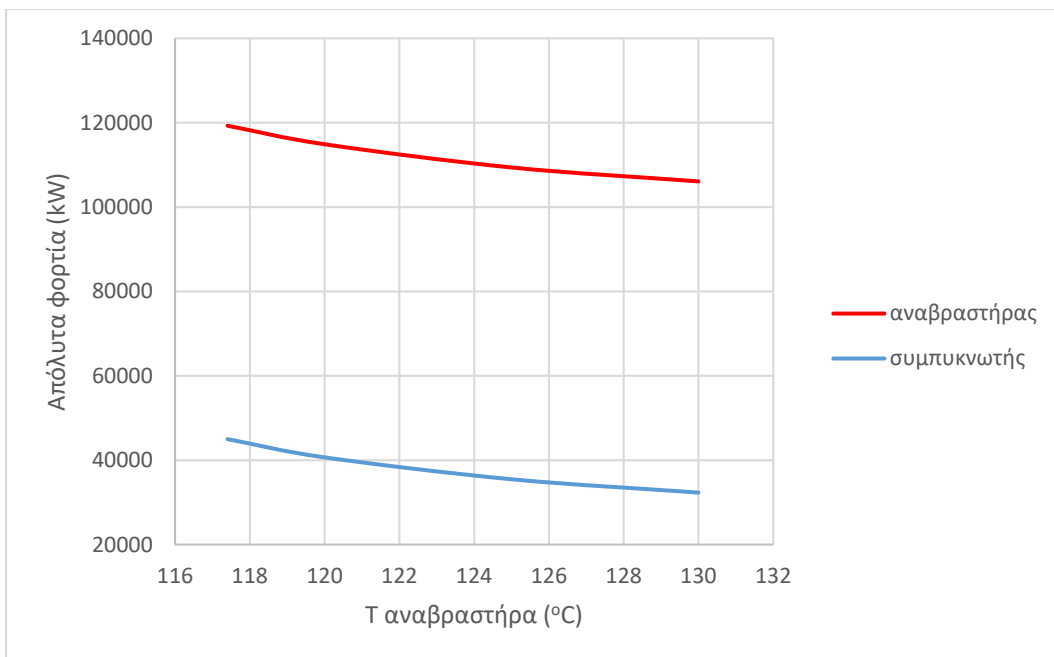
Δύο είναι οι μεταβλητές που μπορούν να καθορίσουν τη θερμοκρασία της στήλης απογύμνωσης: η θερμοκρασία εισόδου της <<πλούσιας>> αμίνης (με εμφανώς μικρότερη επιρροή) και η πίεση λειτουργίας της στήλης. Στη συγκεκριμένη ανάλυση η θερμοκρασία εισόδου του ρεύματος της τροφοδοσίας της στήλης απογύμνωσης είναι πάντα κατά δέκα βαθμούς περίπου μικρότερη από το ρεύμα από εξέρχεται από τη βάση της (T αναβραστήρα) ώστε να διατηρείται ένα ΔT κοντά στους δέκα βαθμούς στον εναλλάκτη, το οποίο αποτελεί μια κοινή παραδοχή. Έτσι ουσιαστικά η επιθυμητή θερμοκρασία στη βάση της στήλης επιτυγχάνεται κάθε φορά με την κατάλληλη προσαρμογή της πίεσης αυτής. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα :

Πίνακας 21: Αποτελέσματα μεταβολής θερμοκρασίας αναβραστήρα

T αναβραστήρα ( °C )	έργο αντλίας (kW)	P αναγεννητή (bar)	Λόγος αναρροής (L/G)	Φορτίο συμπυκνωτήρα (kW)	Έργο αναβραστήρα (kW)
<b>117,4</b>	160,5	1,72	1,4000	44980	119300
<b>120</b>	190	1,89	1,2650	40660	114900
<b>125</b>	255	2,23	1,0980	35480	109400
<b>130</b>	337,6	2,65	0,9964	32320	106100

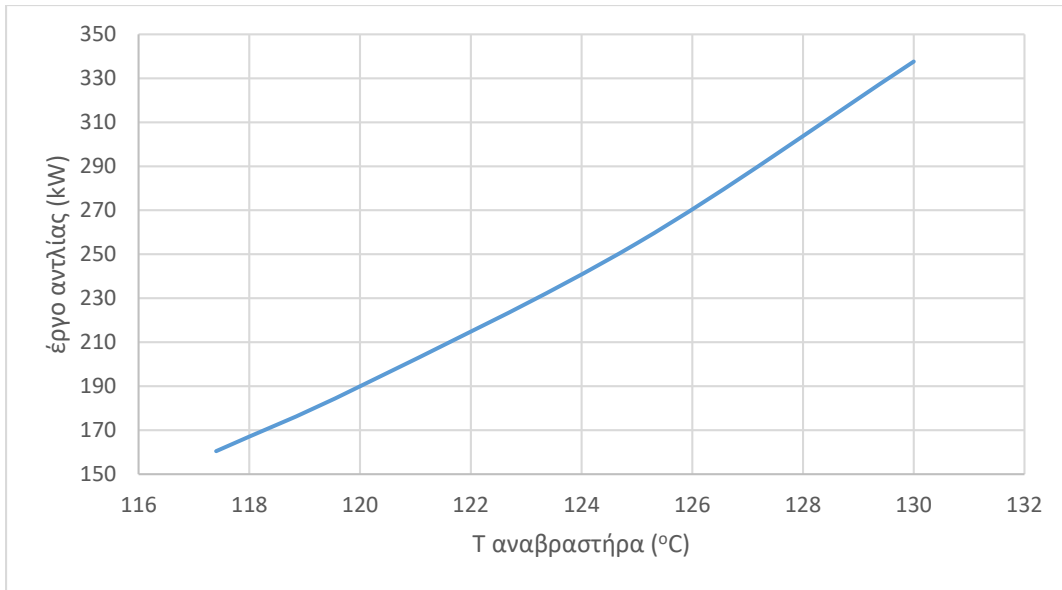
Είναι φανερό ότι η αύξηση του θερμοκρασιακού προφίλ της στήλης απογύμνωσης (αναγεννητή) διευκολύνει το διαχωρισμό όπως αποδεικνύει και το επόμενο διάγραμμα που είναι φανερό πως η αύξηση της θερμοκρασίας του αναβραστήρα οδηγεί σε μείωση των φορτίων της στήλης:



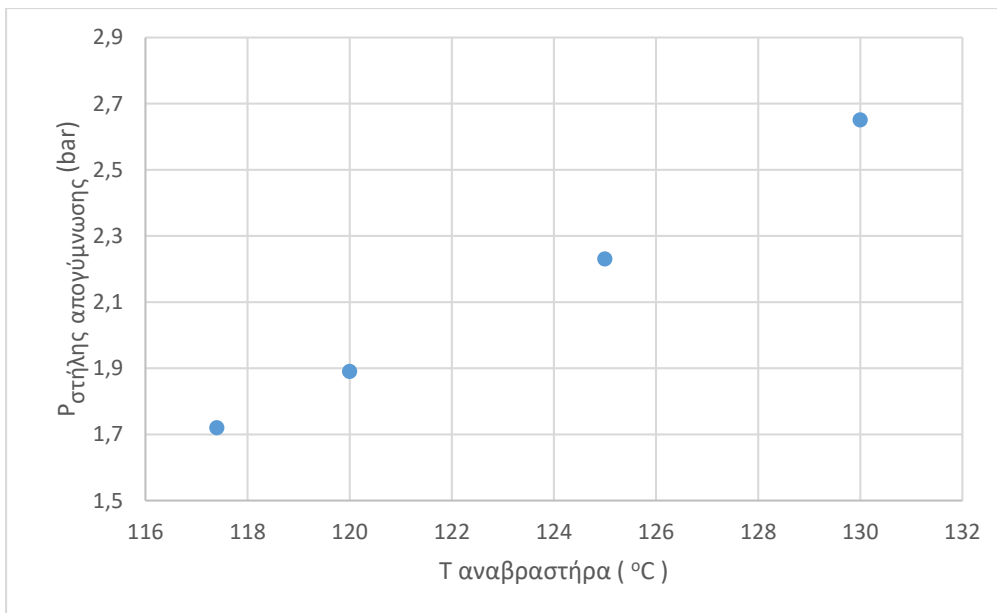


Διάγραμμα 16: Μεταβολή απόλυτων φορτίων αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα

Ωστόσο, δεν αποτελεί μόνο η θερμική διάσπαση της ΜΕΑ εμπόδιο για τη χρήση της υψηλότερης δυνατής θερμοκρασίας στον αναβραστήρα. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι για την αύξηση της θερμοκρασίας του αναβραστήρα απαιτείται αύξηση τόσο στην πίεση του ρεύματος εισόδου που εισέρχεται στη στήλη απογύμνωσης (και εκφράζεται με το έργο αντλίας ) όσο και της συνολικής πίεσης λειτουργίας της δεύτερης στήλης. Όσον αφορά το ρεύμα τροφοδοσίας, αυτό συμβαίνει γιατί η απαίτηση για αύξηση της θερμοκρασίας της βάσης της στήλης απογύμνωσης συνεπάγεται και αύξηση της θερμοκρασίας τροφοδοσίας (έχει ήδη αναφερθεί η απαίτηση για  $\Delta T$  περί τους  $10^{\circ}\text{C}$ ). Όμως σε καμία περίπτωση δε γίνεται η τροφοδοσία να περιέχει αέριο. Αντίθετα, η επιλογή είναι κορεσμένο υγρό για να αποφευχθεί η διαρροή όξινου αερίου στον εναλλάκτη. Αυτό επιτυγχάνεται σε κάθε περίπτωση με ανύψωση της πίεσης που παρέχει η αντλία. Οι τάσεις που αναλύθηκαν φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα :



Διάγραμμα 17: Μεταβολή έργου αντλίας συναρτήσει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα



Διάγραμμα 18: Μεταβολή πίεσης στήλης απογύμνωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα

Έτσι, ακόμα και αν τελικά τα χαρακτηριστικά της ΜΕΑ μας το επιτρέψουν η επιλογή για τη θερμοκρασία λειτουργίας είναι δύσκολη. Αν και η αναγκαία αύξηση της πίεσης δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη σε σχέση με το φορτίο που εξοικονομείται, δεν μπορεί να παραλειφθεί το γεγονός ότι το κόστος αυξάνεται γενικά με την αύξηση της πίεσης.

## Κεφάλαιο 5 : Εξαγωγή παραμέτρων με το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU

Το μοντέλο UMR-PRU που αναλύθηκε παραπάνω θα επεκταθεί σε περισσότερα συστήματα. Για το σκοπό αυτό απαραίτητος είναι ο υπολογισμός παραμέτρων UNIQUAC.

Για τον υπολογισμό των εκάστοτε παραμέτρων γίνεται κάθε φορά προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ελαχιστοποιώντας μια αντικειμενική συνάρτηση.

Στις περιπτώσεις προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα δυαδικού ή τριαδικού μίγματος επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση της παρακάτω συνάρτησης :

$$OF = \frac{1}{N_{experimental}} \sum_{i=1}^{N_{experimental}} abs \left( \frac{(P_{exp})_i - (P_{calc})_i}{(P_{exp})_i} \right) \cdot 100 \quad (83)$$

Ενώ στην περίπτωση του πολυσυστατικού μίγματος που ακολουθεί λόγω του μεγάλου εύρους πειραματικών μερικών πιέσεων χρησιμοποιείται η ακόλουθη λογαριθμική συνάρτηση :

$$OF = \frac{1}{N_{experimental}} \sum_{i=1}^{N_{experimental}} [\ln(PCO_2)_{i,calculated} - \ln(PCO_2)_{i,experimental} + \ln(PCH_4)_{i,calculated} - \ln(PCH_4)_{i,experimental}] \quad (84)$$

Πριν την παράθεση των αποτελεσμάτων της εκάστοτε προσαρμογής αναγκαίο είναι να δοθούν οι τύποι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των σφαλμάτων.

Έτσι για κάθε πειραματικό σημείο το σφάλμα δίνεται από τον τύπο :

$$\sigma\acute{\alpha}\lambda\mu\alpha\% = \frac{P_{experimental} - P_{calculated}}{P_{experimental}} \cdot 100 \quad (85)$$

Ενώ για κάθε ισόθερμη το σφάλμα αποτελεί το μέσο όρο της απόλυτης τιμής των σφαλμάτων των αντίστοιχων πειραματικών σημείων. Δηλαδή :

$$\sigma\acute{\alpha}\lambda\mu\alpha\% = \frac{\sum_{i=1}^{N \text{ of exp points}} abs \left( \frac{(P_{exp})_i - (P_{calc})_i}{(P_{exp})_i} \cdot 100 \right)}{\text{number of experimental points}} \quad (86)$$

Τέλος το συνολικό σφάλμα δίνεται ως ο σταθμισμένος μέσος όρος των σφαλμάτων όλων των ισόθερμων.

### 5.1 Προσδιορισμός παραμέτρων για τα μίγματα $CH_4 - MDEA - H_2O$ , $CO_2 - CH_4 - MDEA - H_2O$ και επεξήγηση salting-out effect

Το μεθάνιο κατά κύριο λόγο αλλά και άλλοι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες αποτελούν συστατικά του φυσικού αερίου. Μάλιστα, το φυσικό αέριο αναγκαστικά υφίσταται διεργασίες γλύκανσης (gas sweetening) με σκοπό την ελάττωση του περιεχομένου του σε όξινα αέρια. Είναι δηλαδή αναγκαία η σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς του παρουσία αμινών (όπως η MDEA και η MEA), καθώς αυτές αποτελούν τους διαλύτες της διεργασίας γλύκανσης.

Παρά τα λίγα πειραματικά δεδομένα επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης  $CH_4 - MDEA$  και  $MDEA - CH_4$  (αποτελούν τις μόνες μη υπολογισμένες παραμέτρους του συστήματος μεθάνιο-MDEA-νερό) τόσο με προσαρμογή σε δυαδικό μίγμα μεθανίου-MDEA όσο και με προσαρμογή σε τριαδικό μίγμα μεθανίου-MDEA-νερού και η μετέπειτα επέκταση σε μίγμα περισσότερων συστατικών που περιέχει και  $CO_2$ . Σκοπός ήταν η εύρεση ενός set παραμέτρων που θα περιγράφει ικανοποιητικά τα περισσότερα από τα μίγματα που προαναφέρθηκαν.

#### Προσαρμογή στο δυαδικό σύστημα

Τα μοναδικά πειραματικά δεδομένα που βρέθηκαν για το εν λόγω σύστημα ήταν αυτά των Jou και Mather (Jou & Mather, 2006). Για την ικανοποιητική περιγραφή του συστήματος με το UMR-PRU έγινε παλινδρόμηση για τον υπολογισμό των παραμέτρων που αναφέρθηκαν. Η σχέση που χαρακτηρίζει κάθε παράμετρο (Pol) τόσο στο δυαδικό όσο και στα συστήματα περισσότερων συστατικών είναι :

$$Pol(i, j) = A_{i,j} + B_{i,j} \cdot (T - 298, 15) + C_{i,j} \cdot (T - 298, 15)^2 \quad (87)$$

δηλαδή στο σύστημα μεθάνιο-MDEA υπολογίζονται 2 Pol: το Pol (μέθανιο, MDEA) και το Pol (MDEA, μεθάνιο). Έπειτα από την προσαρμογή και τον υπολογισμό των παραμέτρων η περιγραφή του δυαδικού συστήματος ήταν εξαιρετική. Ωστόσο, όταν οι παραπάνω παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν για την πρόβλεψη των πιέσεων σε τριαδικό σύστημα μεθανίου-MDEA-νερού (δεδομένα Jou και Schmidt) με το UMR-PRU τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν ήταν καθόλου καλά.

#### Προσαρμογή στο τριαδικό σύστημα

Σε αυτή την περίπτωση επιχειρείται η εξαγωγή των επιθυμητών παραμέτρων με προσαρμογή στο σύστημα μεθάνιο-MDEA-νερό και τα δεδομένα των Jou, Schmidt et.al (Schmidt, Jou, & Mather, 2008), (Jou, Carroll, Mather, & Otto, 1998). Οι υπόλοιπες παράμετροι (πχ

αλληλεπίδρασης του νερού με την MDEA) είναι ήδη καθορισμένες από την μέχρι πρότεινως επέκταση του μοντέλου UMR-PRU.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το fit ήταν-όπως και στην περίπτωση του μίγματος 2 συστατικών- εξαιρετικά. Με τις παραμέτρους που υπολογίστηκαν έπειτα από την προσαρμογή στο τριαδικό μίγμα έγινε πρόβλεψη των πιέσεων του δυαδικού μίγματος. Η πρόβλεψη δεν ήταν καθόλου καλή και παρατηρήθηκε ότι το UMR-PRU με τις παραμέτρους αυτές κάνει υπερεκτίμηση σε μεγάλο βαθμό των πιέσεων.

#### Προσπάθεια εύρεσης ικανοποιητικού σετ και για τα 2 μίγματα

Από τα παραπάνω έγινε αντιληπτό ότι δεν είναι δυνατό να βρεθεί ένα σετ των συγκεκριμένων παραμέτρων που θα περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τόσο το μίγμα δύο όσο και τριών συστατικών. Για αυτό επιχειρήθηκε να βρεθεί κάποιο σετ που να περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό και τα 2. Αυτό έγινε με προσαρμογή σε δεδομένα δυαδικού μίγματος και ταυτόχρονα πρόβλεψη σε τριαδικό για να γίνει αντιληπτό αν το σετ παραμέτρων που προκύπτει περιέγραφε ικανοποιητικά 2 συστήματα. Ο σκοπός δηλαδή δεν ήταν όπως στη πρώτη από τις περιπτώσεις που παρουσιάστηκε η ελαχιστοποίηση του σφάλματος στο δυαδικό μίγμα.

Τελικά το σφάλμα αυξήθηκε στην περίπτωση του δυαδικού μίγματος, όπου το μοντέλο κάνει σταθερά υποεκτίμηση της πίεσης, ενώ μειώθηκε στην πρόρρηση στο τριαδικό μίγμα σε βαθμό όμως όχι ικανοποιητικό. Και στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος γίνεται υποεκτίμηση της πίεσης σε μεγαλύτερο βαθμό όμως από το δυαδικό.

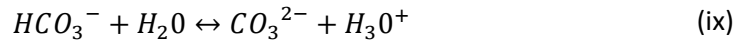
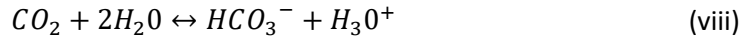
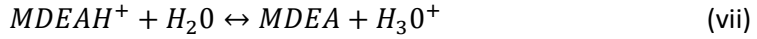
Είναι συνεπώς καλύτερο να επιλεγθεί ένα από τα προηγούμενα σετ παραμέτρων για τα ζεύγη  $CH_4 - MDEA$  και  $MDEA - CH_4$ , ώστε να αποφευχθεί το συστηματικό σφάλμα υποεκτίμησης της πίεσης και να υπάρχει τουλάχιστον η ικανοποιητική περιγραφή ενός από τα δύο συστήματα. Αυτό το set θα επιλεγθεί με βάση τη δυνατότητα που δίνει για ικανοποιητική περιγραφή συστήματος περισσότερων συστατικών όπως αυτό που ακολουθεί.

#### Φυσική ισορροπία πολυσυστατικού μίγματος

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα συστήματα υδρογονανθράκων με MDEA δεν έχουν μελετηθεί ευρέως πειραματικά. Έτσι και στην περίπτωση του συστήματος που θα αναλυθεί, όπου εκτός από μεθάνιο-MDEA-νερό στο σύστημα εισάγεται και το  $CO_2$  ως πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιούνται μόνο αυτά των Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002). Οι συγκεκριμένοι ερευνητές βέβαια παρέχουν τις συστάσεις ρευμάτων μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα, και MDEA-νερού πριν αυτά εισέλθουν σε ένα κελί ισορροπίας και την πίεση που τελικά προκύπτει. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή σε αντίθεση με το δυαδικό και τριαδικό σύστημα δεν αρκεί να γίνει μια απλή κανονικοποίηση των συστάσεων αυτών για την εύρεση της τελικής σύστασης στο κελί, μιας και η παρουσία  $CO_2$  μετατρέπει το σύστημα μας σε αντιδρόν. Έτσι, ήταν ανάγκη

προτού γίνει η περιγραφή της φυσικής ισορροπίας με το UMR-PRU με σκοπό να καθοριστούν οι καλύτερες παράμετροι  $CH_4 - MDEA$  και  $MDEA - CH_4$  να βρεθούν οι συστάσεις όλων των συστατικών (μορίων και ιόντων που προκύπτουν από τις αντιδράσεις) για κάθε πειραματική μέτρηση και αυτές να εισαχθούν μετέπειτα στο πρόγραμμα υπολογισμού.

Αρχικά, οι αντιδράσεις που διέπουν το συγκεκριμένο σύστημα είναι οι ακόλουθες :



με σταθερές ισορροπίας :

$$\ln K_1 = -83,4914 - \frac{819,7}{T} + 10,9756 \cdot \ln T \quad (88)$$

$$\ln K_2 = 231,465 - \frac{12092,1}{T} - 36,7816 \cdot \ln T \quad (89)$$

$$\ln K_3 = 216,049 - \frac{12431,7}{T} - 35,4819 \cdot \ln T \quad (90)$$

$$\ln K_4 = 132,899 - \frac{13445,9}{T} - 22,4773 \cdot \ln T \quad (91)$$

Ο υπολογισμός της σύστασης κάθε φορά γίνεται σε λογισμικό Mathcad. Το λογισμικό αυτό επιλύει ένα σύστημα εξισώσεων για την εύρεση των τελικών συστάσεων που αναλύεται παρακάτω και περιλαμβάνει:

Τις σταθερές ισορροπίας των παραπάνω αντιδράσεων :

$$\ln K_1 = \ln\left(\frac{x_{MDEA} \cdot x_{H_3O^+}}{x_{MDEAH^+} \cdot x_{H_2O}}\right) \quad (92)$$

$$\ln K_2 = \ln\left(\frac{x_{HCO_3^-} \cdot x_{H_3O^+}}{x_{CO_2} \cdot x_{H_2O}^2}\right) \quad (93)$$

$$\ln K_3 = \ln\left(\frac{x_{CO_3^{2-}} \cdot x_{H_3O^+}}{x_{HCO_3^-} \cdot x_{H_2O}}\right) \quad (94)$$

$$\ln K_4 = \ln\left(\frac{x_{OH^-} \cdot x_{H_3O^+}}{x_{H_2O}^2}\right) \quad (95)$$

Συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας :

$$x_{H_3O^+} + x_{MDEAH^+} - x_{HCO_3^-} - 2 \cdot x_{CO_3^{2-}} - x_{OH^-} = 0 \quad (96)$$

Άθροισμα μοριακών κλασμάτων συστατικών ισούται με τη μονάδα :

$$\sum_{i=1}^{\text{αριθμός συστατικών}} x_i = 1 \quad (97)$$

Λοιπές σχέσεις :

$$x_{MDEA} + x_{MDEAH^+} = \text{Mole fraction}_{of \text{ amine}} \quad (98)$$

$$x_{CO_2} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}} = \text{Mole fraction}_{of \text{ amine}} \cdot a_{CO_2} \quad (99)$$

$$x_{CH_4} = \text{Mole fraction}_{of \text{ amine}} \cdot a_{CH_4} \quad (100)$$

$$\text{όπου } \alpha = \frac{CO_{2 \text{ tot}}}{x_{amine \text{ tot}}} = \frac{x_{CO_2} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}}}{x_{MDEA} + x_{MDEAH^+}}$$

Αφού λοιπόν υπολογίστηκαν οι συστάσεις και εισήχθησαν στο πρόγραμμα τέθηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των σχηματιζόμενων ιόντων με το μεθάνιο 0, δόθηκαν οι ήδη υπολογισμένες τιμές στις γνωστές παραμέτρους αλληλεπίδρασης και έγινε πρόβλεψη των πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος με κάθε ένα από τα τρία σετ παραμέτρων που αναφέρθηκαν προηγουμένως ( $CH_4 - MDEA$  και  $MDEA - CH_4$ ). Σε κάθε μία από τις περιπτώσεις που προέκυψαν γινόταν υποεκτίμηση των πιέσεων με ένα συνολικό σφάλμα περί το 85%.

Ήταν λοιπόν φανερό ότι οι συγκεκριμένες παράμετροι δεν ήταν ικανές να περιγράψουν ικανοποιητικά το σύστημα. Το μόνο που μπορούσε να γίνει ήταν να δοθεί τιμή σε κάποια από

τις παραμέτρους που δεν είχαν υπολογισθεί και είχαν τεθεί μηδέν, δηλαδή αυτές των ιόντων με το μεθάνιο.

Κάνοντας λοιπόν μια ανάλυση ευαισθησίας στις παραμέτρους αυτές φάνηκε ότι στην περίπτωση εισαγωγής των παραμέτρων  $CH_4 - MDEA$  και  $MDEA - CH_4$  που υπολογίστηκαν από το δυαδικό μίγμα καμία δυαδική παράμετρος αλληλεπίδρασης ιόντος με το μεθάνιο δεν μπορούσε να βελτιώσει την πρόβλεψη και η μεγάλη υποεκτίμηση των πιέσεων συνεχιζόταν. Έτσι τελικά αυτό το σετ παραμέτρων απορρίφθηκε, μιας και εκτός από το τριαδικό μίγμα δεν μπορούσε να προβλέψει τις πιέσεις ούτε και στο πολυσυστατικό.

Αντίθετα, τα άλλα δύο σετ παραμέτρων φάνηκε πως μπορούσαν να κάνουν ικανοποιητική πρόβλεψη των πιέσεων αρκεί να δινόταν η κατάλληλη τιμή και στην παράμετρο  $MDEA^+ - μεθάνιο$  δίνοντας μάλιστα παρόμοια αποτελέσματα. Για αυτό το λόγο η επιλογή του σετ παραμέτρων  $CH_4 - MDEA$  και  $MDEA - CH_4$  κρίθηκε τελικά ανάμεσα σε αυτά τα δύο και **επιλέχθηκε αυτό που προέκυψε από προσαρμογή στο τριαδικό μίγμα**, καθώς παρά το γεγονός ότι δεν περιέγραφε καθόλου καλά το δυαδικό μίγμα το σετ που είχε απομείνει έκανε σοβαρή υποεκτίμηση της πίεσης τόσο στο δυαδικό όσο και στο τριαδικό μίγμα. Εξάλλου, στην πράξη το συγκεκριμένο δυαδικό μίγμα δε βρίσκει εφαρμογή αφού σχεδόν πάντα η αμίνη για λόγους διάβρωσης βρίσκεται σε μίγμα με νερό. Έτσι, οι τελικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

$$PoI(CH_4, MDEA) = 319,295174 - 6,6213123(T - 298,15) + 0,0342615(T - 298,15)^2 \quad (101)$$

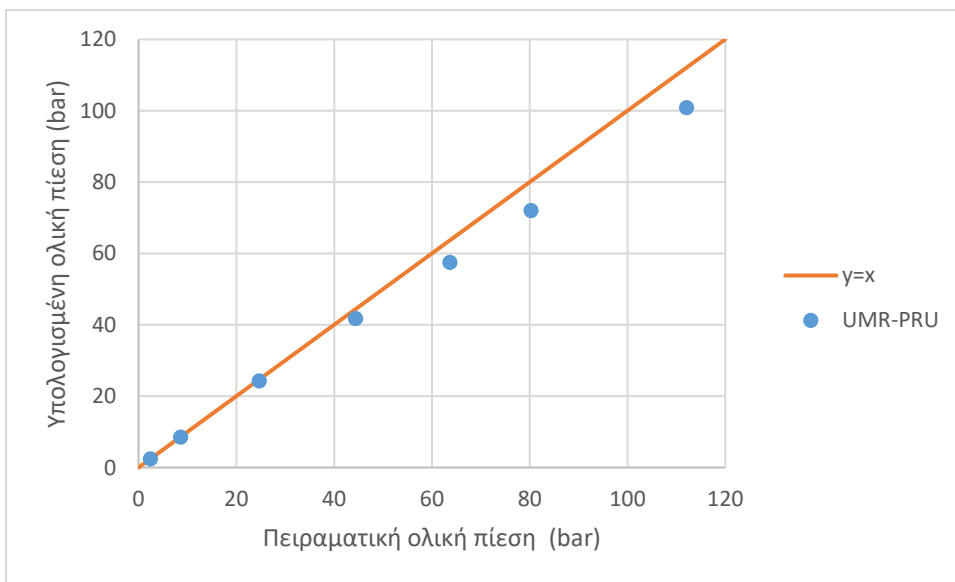
$$PoI(MDEA, CH_4) = 686,747605 - 0,7214763(T - 298,15) - 0,008703(T - 298,15)^2 \quad (102)$$

και

$$PoI(MDEA^+, CH_4) = 1150 \quad (103)$$

Ενώ τα αποτελέσματα στο τριαδικό μίγμα μετά τη συγκεκριμένη προσαρμογή ήταν τα ακόλουθα (γενικά προτιμήθηκε να παρατίθεται στο κυρίως μέρος της εργασίας ένα διάγραμμα σε μια ενδιάμεση θερμοκρασία σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εφόσον αυτή έδινε αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα):

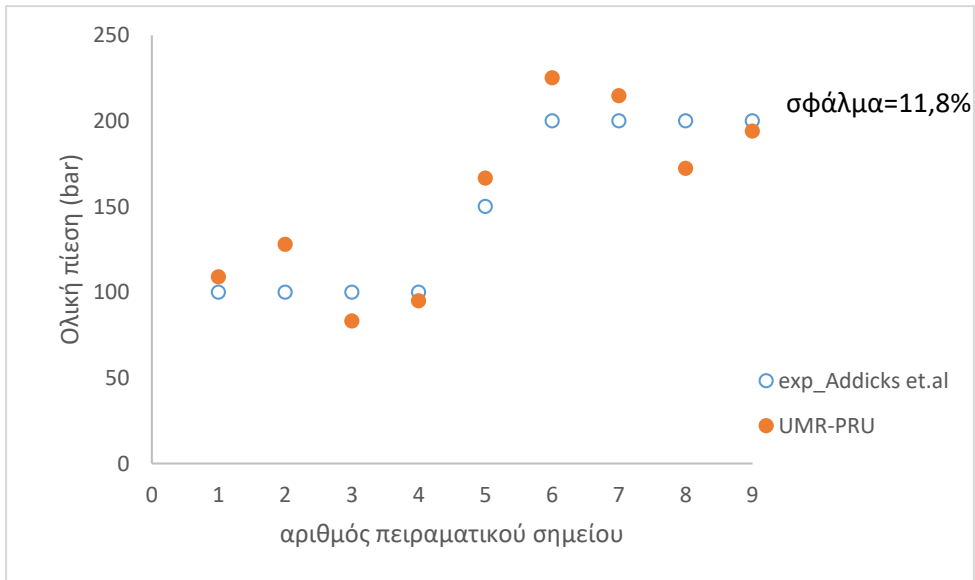




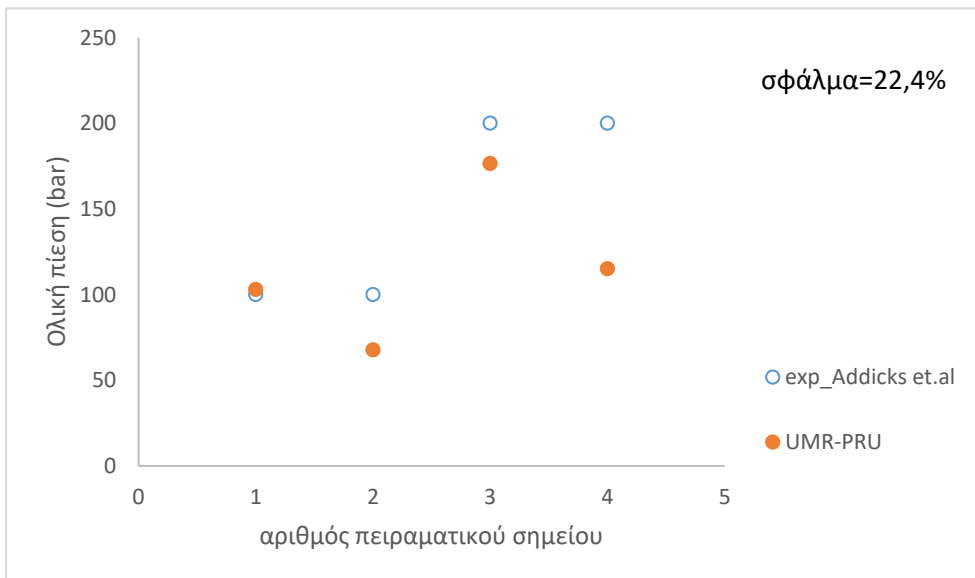
Διάγραμμα 19: Προσαρμογή με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του τριαδικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο ( $T=343,15\text{ K}$ , 35%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα: Jou et.al (Jou, Carroll, Mather, & Otto, 1998)

Σε κάθε περίπτωση τα σημεία στο παραπάνω διάγραμμα προσεγγίζουν την  $y=x$ . Το συνολικό μέσο σφάλμα λαμβάνοντας υπόψη όλες τις ισόθερμες υπολογίστηκε ίσο με 5,3%.

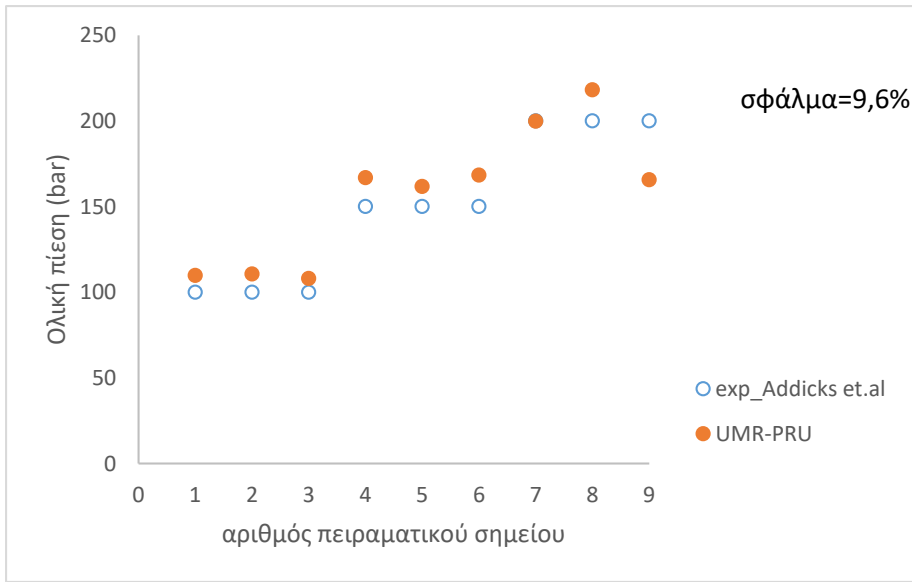
Τα τελικά αποτελέσματα στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και κατά βάρος συστάσεις MDEA που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα και αφορούν το πολυσυστατικό σύστημα συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 20: Αποτελέσματα προσαρμογής με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο-CO<sub>2</sub> (T=353.15K, 50%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα : ( o ) Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002)



Διάγραμμα 21: Αποτελέσματα προσαρμογής με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο-CO<sub>2</sub> (T=313.15K, 50%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα : ( o ) Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002)



Διάγραμμα 22: Αποτελέσματα προσαρμογής με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο-CO<sub>2</sub> (T=353.15K,30%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα : ( o ) Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002)



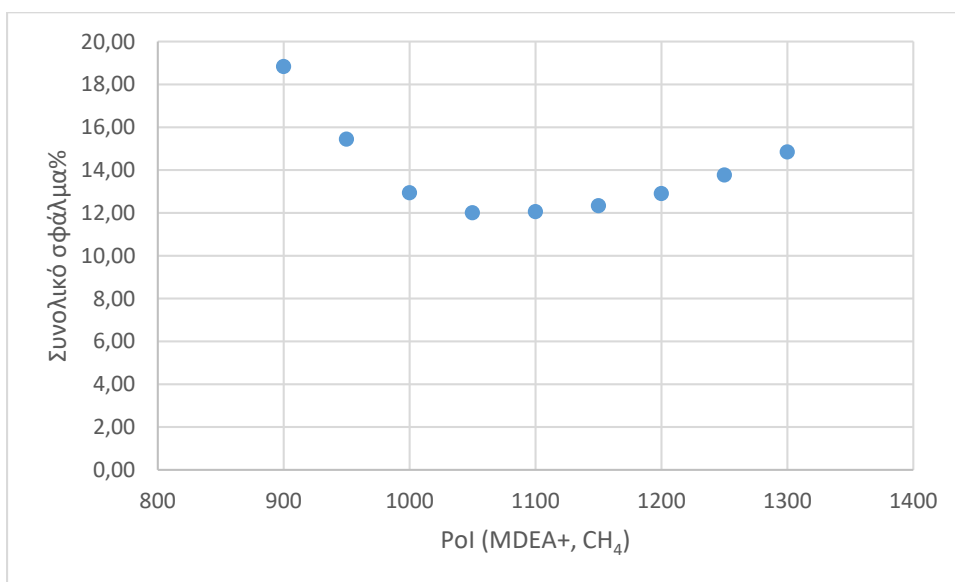
Διάγραμμα 23: Αποτελέσματα προσαρμογής με το UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του πολυσυστατικού μίγματος MDEA-νερό-μεθάνιο-CO<sub>2</sub> (T=313.15K,30%w/w MDEA). Πειραματικά δεδομένα : ( o ) Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002)

Με συνολικό μέσο σφάλμα για τα 4 datasets ίσο με 12,3%.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή  $Pol(MDEA^+, CH_4) = 1150$  δεν είναι αυτή που ελαχιστοποιεί το συνολικό σφάλμα. Ωστόσο, με αυτή την επιτυγχάνεται μια ομοιόμορφη περιγραφή των 4 διαθέσιμων datasets, καθώς τα τρία από αυτά περιγράφονται με ένα σφάλμα κοντά στο 11%, ενώ το σφάλμα στο 2 κατά σειρά dataset που σε κάθε περίπτωση είναι μεγάλο κινείται σε ικανοποιητικά επίπεδα. Επίσης, το συνολικό σφάλμα με τη συγκεκριμένη παράμετρο δεν διαφέρει αρκετά από το ελάχιστο σφάλμα που μπορεί να επιτευχθεί. Τα παραπάνω μαρτυρούν ο πίνακας και το διάγραμμα που ακολουθούν:

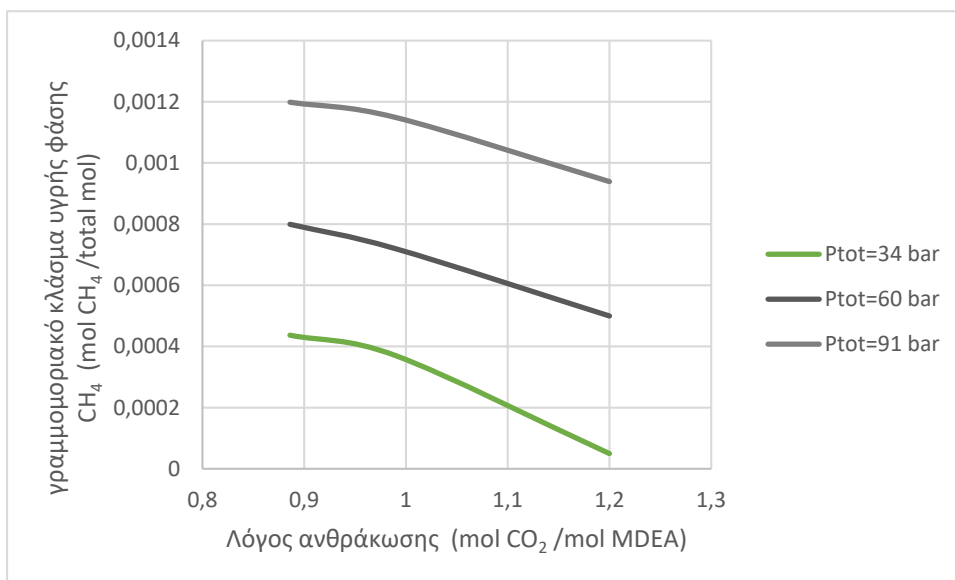
Πίνακας 22: Αποτελέσματα μεταβολής  $Pol(MDEA^+, CH_4)$

<b>Pol (MDEA+,CH<sub>4</sub>)</b>	<b>σφάλμα% (1set)</b>	<b>σφάλμα%(2set)</b>	<b>σφάλμα%(3set)</b>	<b>σφάλμα%(4set)</b>	<b>συνολικό σφάλμα%</b>
900	17,21	41,83	12,16	16,90	18,83
950	14,11	37,39	8,15	14,30	15,44
1000	12,60	33,03	5,08	12,19	12,93
1050	11,82	28,79	5,71	11,01	12,00
1100	11,78	24,74	7,71	11,04	12,06
<b>1150</b>	<b>11,84</b>	<b>22,39</b>	<b>9,55</b>	<b>11,12</b>	<b>12,33</b>
1200	12,21	20,58	11,87	11,18	12,90
1250	13,48	18,87	14,02	11,52	13,76
1300	14,97	18,28	15,96	12,06	14,84



Διάγραμμα 24: Απεικόνιση μεταβολής συνολικού σφάλματος συναρτήσει του  $Pol(MDEA^+, CH_4)$

Τέλος, ένα τυπικό διάγραμμα διαλυτότητας μεθανίου συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης του διοξειδίου του άνθρακα έχει με τη χρήση του UMR-PRU σε θερμοκρασία 323,15 K και σύσταση 50%w/w MDEA την ακόλουθη μορφή :



Διάγραμμα 25: Μεταβολή  $\chi_{CH_4}$  συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης (salting-out effect)

Το διάγραμμα αυτό μαρτυρά ότι το μοντέλο, έπειτα από την εξαγωγή των παραπάνω παραμέτρων μπορεί να περιγράψει και το λεγόμενο salting-out effect του  $CH_4$  σε ένα μίγμα με συστατικά σαν το πολυσυστατικό που προαναφέρθηκε. Αυτό το φαινόμενο υποδεικνύει ότι σε υψηλά loadings διοξειδίου και κατά επέκταση σε υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων, κατά τη χημική απορρόφηση του διοξειδίου από τις αμίνες στην υγρή φάση, η διαλυτότητα του μεθανίου στην υγρή φάση μειώνεται (Solbraa, 2002). Σε μια ανάγνωση του διαγράμματος γίνεται φανερό ότι για μια σταθερή ολική πίεση, αύξηση του λόγου ανθράκωσης συνεπάγεται μείωση της διαλυτότητας του μεθανίου, σε μια επαλήθευση του φαινομένου που παρουσιάστηκε. Παρόμοια συμπεριφορά με το μεθάνιο παρουσιάζουν όλα τα αέρια και κατά επέκταση και το διοξείδιο του άνθρακα στην περίπτωση αυτή. Επίσης, είναι εμφανές πως για ένα σταθερό λόγο ανθράκωσης η αύξηση της πίεσης συνεπάγεται μεγαλύτερη διαλυτότητα του μεθανίου στην υγρή φάση.

## 5.2 Προσδιορισμός παραμέτρων για το μίγμα $C_2H_6 - MDEA - H_2O$

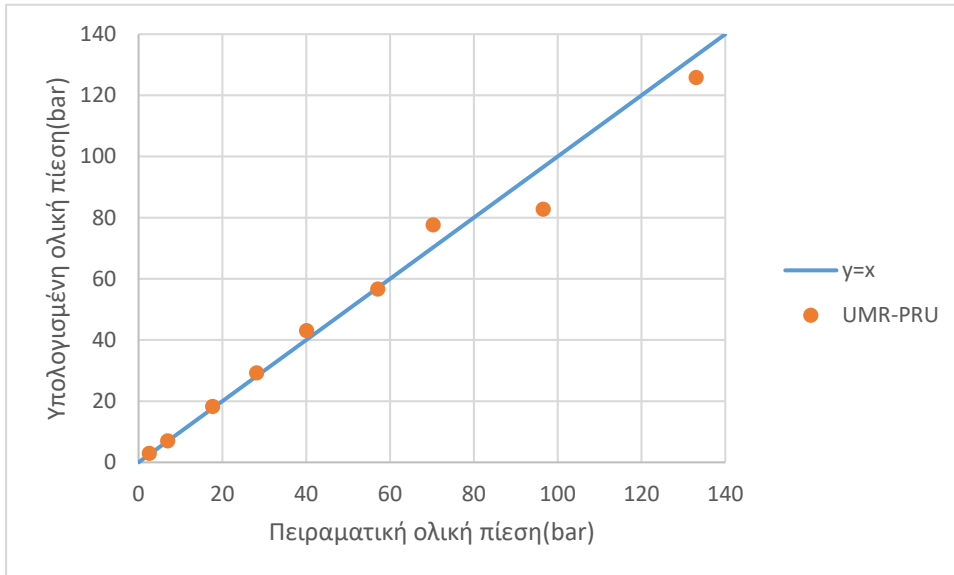
Για τους βαρύτερους του μεθανίου υδρογονάνθρακες τα πειραματικά δεδομένα είναι πολύ λίγα. Χαρακτηριστικά, για το αιθάνιο υπάρχουν μόνο δεδομένα για τριαδικό μίγμα αιθάνιο-MDEA-νερό των Jou et.al (Jou, Carroll, Mather, & Otto, 1998) και της GPA (Mohamadi, Mokraoui, & Sanchez, 2009). Έτσι, οι παράμετροι  $C_2H_6 - MDEA$  και  $MDEA - C_2H_6$  θα καθοριστούν αναγκαστικά με προσαρμογή στα δεδομένα αυτά.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα πειραματικά δεδομένα που έχουμε στη διάθεση μας (και αυτά που οδηγούν το σύστημα σε υψηλή πίεση) και κάνοντας προσαρμογή σε αυτά προκύπτουν οι παρακάτω παράμετροι:

$$PoI(C_2H_6, MDEA) = 34,930293 - 2,6169355(T - 298,15) + 0,00563(T - 298,15)^2 \quad (104)$$

$$PoI(MDEA, C_2H_6) = 875,79723 - 3,06631(T - 298,15) - 0,0099321(T - 298,15)^2 \quad (105)$$

και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 26: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του τριαδικού μίγματος MDEA-νερό-αιθάνιο ( $T=343,15$  K, 35%w/w MDEA ). Πειραματικά δεδομένα: Jou et.al (Jou, Carroll, Mather, & Otto, 1998)

Με ένα συνολικό μέσο σφάλμα σε όλα τα πειραματικά δεδομένα ίσο με 9,9%

Από το παραπάνω διαγράμμα αλλά και γενικά από τα αποτελέσματα σε όλα τα πειραματικά δεδομένα παρατηρείται ότι σε κάθε ισόθερμη γίνεται υποεκτίμηση της πίεσης όταν πρόκειται για υψηλές πιέσεις σε ανεκτό όμως βαθμό.

### 5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU με εμπορικά θερμοδυναμικά πακέτα ιδιοτήτων για συστήματα MDEA με ελαφριούς υδρογονάνθρακες

Ένας κλασικός υπολογισμός σημείου φυσαλίδας πραγματοποιήθηκε με τα υπολογιστικά πακέτα Acid gas του HYSYS αλλά και το παλαιότερο Amine Package του Unisim. Ο σκοπός ήταν διττός: Αρχικά, η αξιολόγηση των πακέτων με σύγκριση των πιέσεων που θα προκύψουν με τις πειραματικές και έπειτα εφόσον τα πακέτα αυτά αποδειχθεί πως αποτελούν καλά πακέτα για αυτά τα μίγματα η σύγκρισή τους με το UMR για την περαιτέρω αξιολόγηση των παραμέτρων που εξήχθησαν.

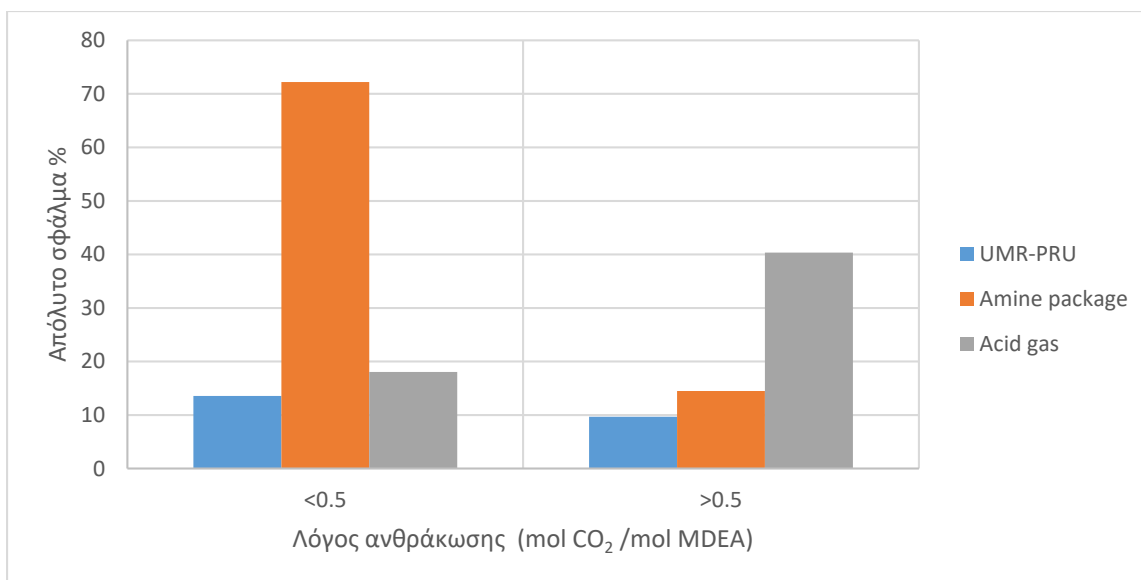
Έτσι, εφόσον στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης της MDEA με το μεθάνιο υπάρχουν δημοσιευμένα πειραματικά δεδομένα πιέσεων που αφορούν μίγματα παρουσία διοξειδίου του άνθρακα όπως έχει ήδη αναφερθεί, η σύγκριση των πακέτων και του UMR θα γίνει πάνω σε αυτά τα δεδομένα, μιας και προσομοιάζουν κατά το δυνατόν τη διεργασία της απορρόφησης όξινων αερίων (παρουσία υδρογονάνθρακα, αμίνης και όξινου αερίου).

Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν πως τόσο το Acid gas με ένα ποσοστό συνολικού σφάλματος 37,05 % όσο και το Amine Package με ποσοστό 29,46 % περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο, αν και από τις τιμές των σφαλμάτων το Amine Package μοιάζει το καλύτερο πακέτο, κάτι τέτοιο δεν ισχύει για τη διεργασία μας. Στα χαμηλότερα loadings  $CO_2$  (τιμές μικρότερες του 0,5) που είναι και αυτές που συναντώνται στη διεργασία του gas sweetening το Acid gas περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Όμως, στα πειράματα του Addicks που χρησιμοποιήθηκαν ως βάση για τη σύγκριση των μοντέλων η πλειονότητα των μετρήσεων αφορά λόγους ανθράκωσης διοξειδίου μεγαλύτερους του 0,5 και για αυτό το Amine package έχει τελικά το μικρότερο σφάλμα.

Από την άλλη το UMR-PRU περιγράφει πολύ ικανοποιητικά το σύνολο των πειραματικών δεδομένων και είναι εμφανώς το καλύτερο μοντέλο από όλα μιας και έχει αρκετά μικρότερο συνολικό σφάλμα και ίσο με 12,33%.

Αξίζει να τονισθεί πως προσπάθεια περιγραφής των παραπάνω πειραματικών δεδομένων έγινε και με χρήση της eNRTL του Aspen Plus εφοδιασμένης με τις κατάλληλες αντιδράσεις, ωστόσο σε κάθε περίπτωση το αποτέλεσμα ήταν μια τεράστια υπερεκτίμηση της πίεσης (θεωρώντας το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο ως μη συμπυκνώσιμα Henry συστατικά). Αυτό συμβαίνει, καθώς το μοντέλο αυτό δεν έχει παραμέτρους αλληλεπίδρασης του μεθανίου με τα άλλα συστατικά, πλην του νερού στην περίπτωση που θεωρηθεί Henry συστατικό. Έτσι, δεν περιγράφει ορθά τη συμπεριφορά του μεθανίου που είναι και αυτό που έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη διαμόρφωση της πίεσης στους υπολογισμούς αυτούς. Γενικά έπειτα από έλεγχο διαπιστώθηκε ότι στην περίπτωση της eNRTL αυτό συμβαίνει σε κάθε μίγμα που περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες με αμίνες και το μοντέλο αυτό κρίνεται ως ακατάλληλο.

Τα παραπάνω συνοψίζονται και στο ακόλουθο διάγραμμα με χρήση δεδομένων με αρκετές τιμές loading < 0.5 :



Διάγραμμα 27: Σύγκριση UMR-PRU και διαθέσιμων εμπορικών θερμοδυναμικών μοντέλων στα δεδομένα των Addicks et.al (Addicks & Owren, 2002)

Αυτό που επίσης έγινε αντιληπτό ήταν πως όπως και στην περίπτωση του UMR-PRU που αναλύθηκε προηγουμένως έτσι και στο Acid gas έγινε ένα αρχικό fit σε δεδομένα τριαδικού μίγματος μεθανίου-νερού-MDEA και μετά επέκταση στο πολυσυστατικό μίγμα, καθώς στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος το σφάλμα του Acid gas σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα σε ένα prediction είναι ίσο με 6,32 %, ενώ στο δυαδικό μίγμα το ανάλογο σφάλμα είναι ίσο με 53,06%.

Ικανοποιητική αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων τόσο με το Acid gas (σφάλμα 11,94% ), όσο και με το UMR-PRU (σφάλμα 9,90 %) παρατηρείται και για το τριαδικό μίγμα αιθανίου-MDEA-νερού, που είναι το μοναδικό διαθέσιμο.

Τα αποτελέσματα αυτά μαρτυρούν πως το Acid gas είναι το καλύτερο εμπορικό πακέτο για προσομοίωση μιγμάτων MDEA με ελαφριούς υδρογονάνθρακες και ότι πιθανώς οι παράμετροί του έχουν εξαχθεί από προσαρμογή σε δεδομένα τριαδικών μιγμάτων, ωστόσο το UMR είναι εμφανώς καλύτερο για τα μίγματα αυτά.

#### 5.4 Προσδιορισμός παραμέτρων για το δυαδικό μίγμα *MDEA – N<sub>2</sub>*

Ο προσδιορισμός των συγκεκριμένων παραμέτρων είναι αναγκαίος, καθώς το άζωτο αποτελεί συστατικό των απαιριών και μάλιστα η σύστασή του είναι συνήθως αρκετά μεγάλη. Άζωτο υπάρχει-σε μικρή όμως κατά mol σύσταση- και στο φυσικό αέριο. Ωστόσο, δεν υπάρχουν πειράματα που να αφορούν απορρόφηση αζώτου σε αμίνη MDEA και κατά συνέπεια ο υπολογισμός των συγκεκριμένων παραμέτρων με fit σε πειραματικά δεδομένα είναι αδύνατος. Για αυτό το λόγο, το μόνο που μπορεί να γίνει είναι η εξαγωγή των συγκεκριμένων παραμέτρων από ένα άλλο μοντέλο. Μιας και το μοντέλο Acid gas προτείνεται για διεργασίες απορρόφησης σε αμίνες θα μπορούσαν οι παράμετροι να παρθούν από κει. Ωστόσο, αυτές δε δίνονται



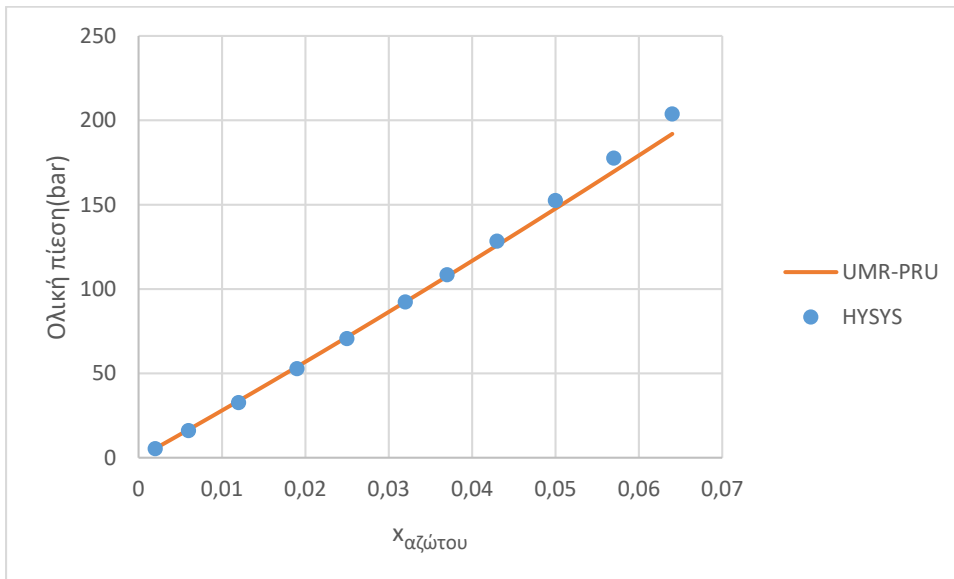
ξεκάθαρα στο μοντέλο αυτό. Για αυτό επιλέγεται να γίνει ένας υπολογισμός σημείου φυσαλίδας (υπολογισμός πίεσης και σύστασης ατμών φάσης με δεδομένη τη θερμοκρασία και τη σύσταση υγρής φάσης) στο Hysys με μοντέλο το Acid gas. Έπειτα, οι πιέσεις που θα υπολογιστούν από το μοντέλο αυτό χρησιμοποιούνται τελικά μαζί με τις συστάσεις της υγρής φάσης που εισάγονται για τον υπολογισμό σημείου φυσαλίδας ως <<πειραματικά δεδομένα>> για να γίνει το απαραίτητο fit με το UMR-PRU και να υπολογιστούν τελικά οι επιθυμητές παράμετροι. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υπολογισμοί σημείου φυσαλίδας έγιναν για ένα εύρος θερμοκρασιών 0-120°C, καθώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αρχίζει η θερμική διάσπαση της MDEA και για την παλινδρόμηση χρησιμοποιήθηκαν πιέσεις έως 200 bar.

Οι παράμετροι που προέκυψαν τελικά είναι :

$$PoI(N_2, MDEA) = 499,6335808 + 0,9356656(T - 298,15) \quad (106)$$

$$PoI(MDEA, N_2) = -8,6290159 - 1,1764035(T - 298,15) \quad (107)$$

Ενώ η προσαρμογή είναι πολύ καλή με συνολικό σφάλμα 3,1%, όπως μαρτυρά το παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 28: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του μίγματος MDEA-N<sub>2</sub>(T=343,15 K)

### 5.5 Προσδιορισμός παραμέτρων για το μίγμα CH<sub>4</sub> – MEA – H<sub>2</sub>O

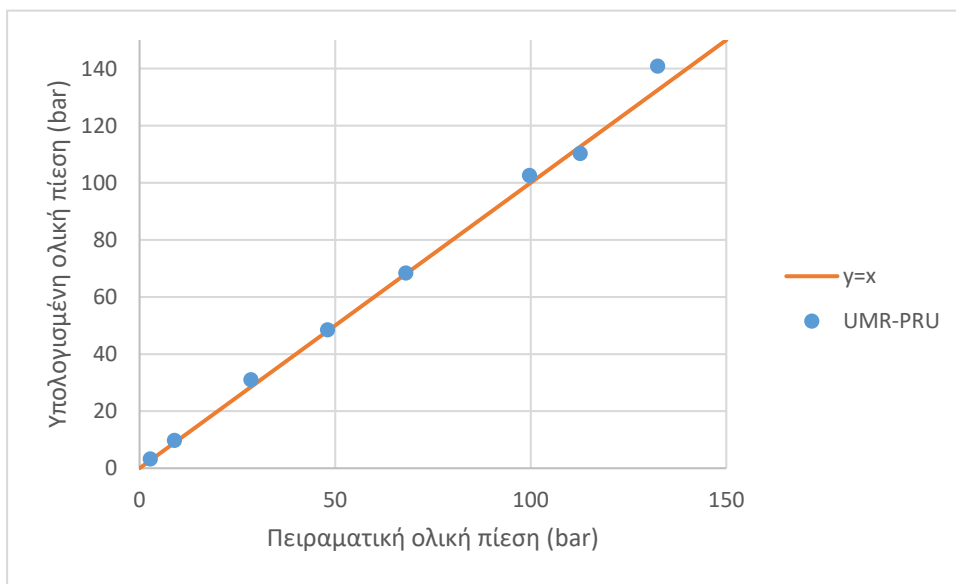
Τα μόνα πειραματικά δεδομένα από τα οποία μπορούν να εξαχθούν οι μη υπολογισμένες παράμετροι του μίγματος (CH<sub>4</sub> – MEA και MEA – CH<sub>4</sub>) είναι αυτά των Carroll et.al (Carroll, Jou, Mather, & Otto, 1998) που παρέχουν πειραματικές ολικές πιέσεις και των Lawson και Garst (Lawson & Garst, 1976) που δίνουν ως αποτέλεσμα μερικές πιέσεις μεθανίου. Πειραματικά δεδομένα δυαδικών μιγμάτων για τον υπολογισμό των συγκεκριμένων παραμέτρων δεν

υπάρχουν. Στο πλήθος των δεδομένων αυτών έγινε προσαρμογή με σκοπό την εύρεση των συγκεκριμένων άγνωστων παραμέτρων. Οι παράμετροι που προέκυψαν ήταν οι ακόλουθες :

$$PoI(CH_4, MEA) = 1101,4249894 - 1,8549264(T - 298,15) + 0,0544434(T - 298,15)^2 \quad (108)$$

$$PoI(MEA, CH_4) = 647,9103361 - 0,6600363(T - 298,15) - 0,0107847(T - 298,15)^2 \quad (109)$$

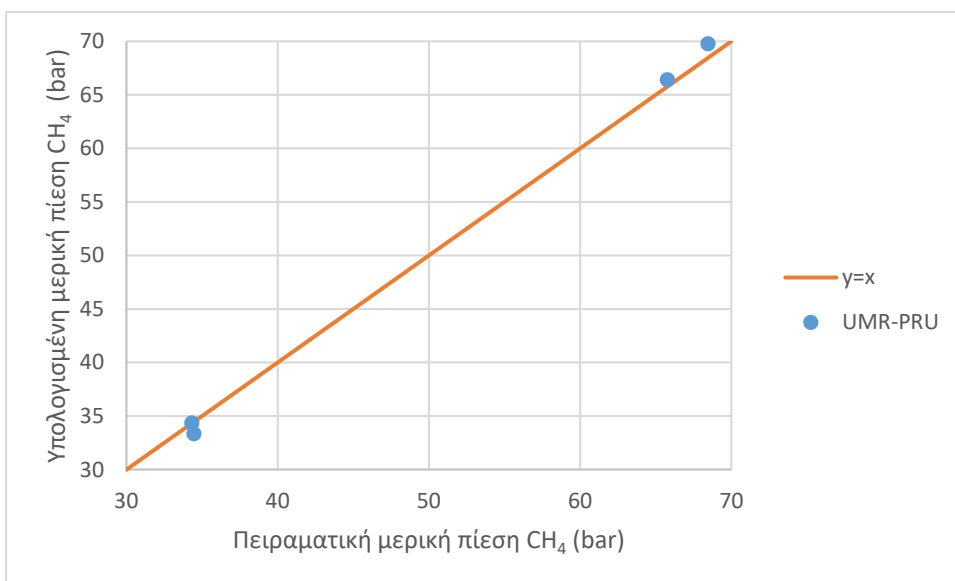
Στη συνέχεια παρατίθεται διάγραμμα που απεικονίζει την παραπάνω προσαρμογή σε δεδομένα ολικών πιέσεων σε μια ενδιάμεση θερμοκρασία:



Διάγραμμα 29: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων του τριαδικού μίγματος MEA-νερό-μεθάνιο ( $T=348,15$  K, 18.35% w/w MEA). Πειραματικά δεδομένα: Carroll et.al (Carroll, Jou, Mather, & Otto, 1998)

Είναι φανερό πως η προσαρμογή είναι πολύ καλή. Το σφάλμα μόνο για δεδομένα ολικών πιέσεων υπολογίστηκε ίσο με 5,48%.

Αντίστοιχα, ακολουθεί ένα διάγραμμα που απεικονίζει πως οι παραπάνω παράμετροι προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα μερικών πιέσεων, μιας και τα πειραματικά σημεία σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά λιγότερα :



Διάγραμμα 30: Προσαρμογή UMR-PRU σε δεδομένα μερικών πιέσεων του τριαδικού μίγματος ΜΕΑ-νερό-μεθάνιο ( $T=338,7\text{ K}$ ). Πειραματικά δεδομένα: Lawson et.al (Lawson & Garst, 1976)

Η προσαρμογή σε αυτά τα λίγα πειραματικά σημεία είναι πολύ καλή, ελαφρώς καλύτερη μάλιστα από ότι στα σημεία που αφορούν ολικές πιέσεις. Το σφάλμα, όσον αφορά δεδομένα μερικών πιέσεων υπολογίστηκε ίσο με 2,82%.

Τέλος, το συνολικό σφάλμα που αφορά το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων πρόκυψε ίσο με 4,89%. Η τιμή αυτή προσεγγίζει σε μεγαλύτερο βαθμό την τιμή του σφάλματος για δεδομένα ολικών πιέσεων, αποτέλεσμα λογικό καθώς οι μετρήσεις ολικών πιέσεων ήταν περίπου τριπλάσιες.

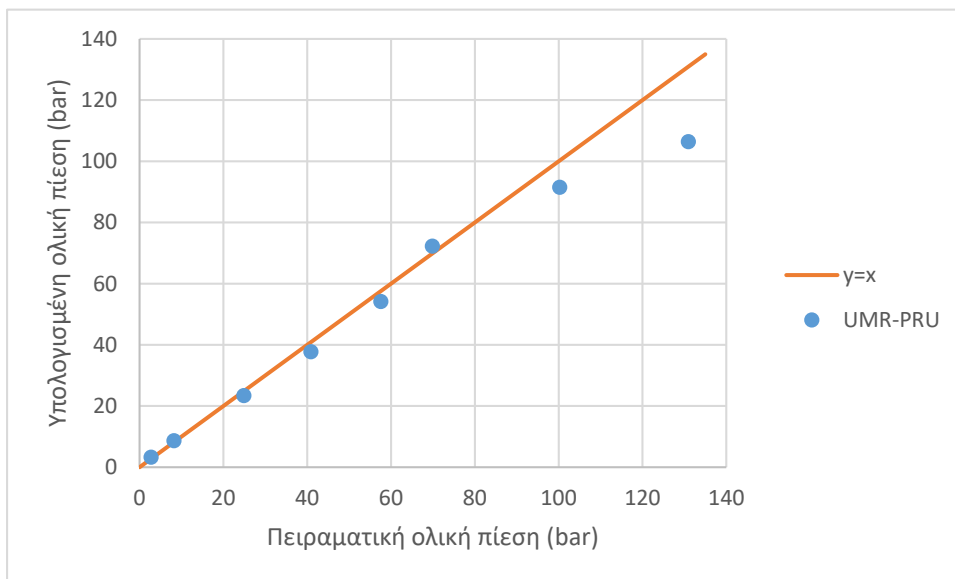
### 5.6 Προσδιορισμός παραμέτρων για το μίγμα $C_2H_6 - MEA - H_2O$

Οι παράμετροι που δεν έχουν υπολογιστεί ( $C_2H_6 - MEA$  και  $MEA - C_2H_6$ ) μπορούν να υπολογιστούν και πάλι μόνο από δεδομένα τριαδικού συστήματος, του αιθάνιο-μονοαιθανολαμίνη-νερό μιας και πειραματικά δεδομένα για σύστημα αιθάνιο-αιθανολαμίνη δεν υπάρχουν. Για την παλινδρόμηση χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα των Jou et.al (Jou & Mather, *Solubility of Ethane in Aqueous Solutions of Monoethanolamine and Diethanolamine*, 2006) και των Lawson και Garst για τις μερικές πιέσεις. Οι βέλτιστες παράμετροι που προέκυψαν ήταν οι ακόλουθες :

$$PoI(C_2H_6, MEA) = 689,2165549 - 6,5303665(T - 298,15) + 0,0596815(T - 298,15)^2 \quad (110)$$

$$PoI(MEA, C_2H_6) = 544,3666452 + 3,4225995(T - 298,15) - 0,0615107(T - 298,15)^2 \quad (111)$$

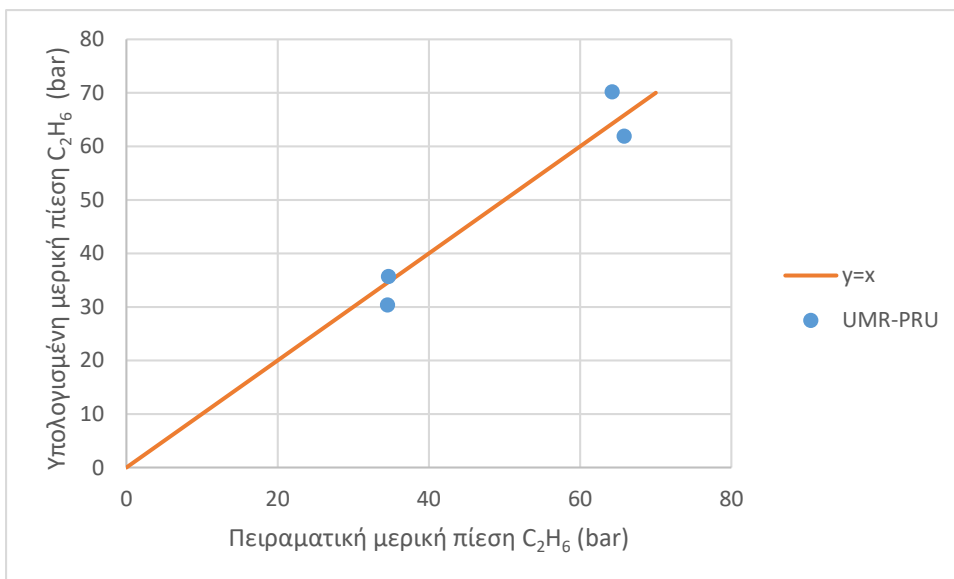
Η απεικόνιση των ολικών πιέσεων στο σύστημα αυτό από το UMR φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα :



Διάγραμμα 31: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα ολικών πιέσεων τριαδικού μίγματος MEA-νερό-αιθάνιο ( $T=348,15\text{K}$ , 18.35% w/w MEA). Πειραματικά δεδομένα: Jou et.al (Jou & Mather, Solubility of Ethane in Aqueous Solutions of Monoethanolamine and Diethanolamine, 2006)

Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά. Παρατηρήθηκε μόνο μικρή υποεκτίμηση της πίεσης σε περίπτωσης υψηλών πειραματικών πιέσεων σε ανεκτά όμως πλαίσια. Το συνολικό σφάλμα για την περίπτωση των ολικών πιέσεων κυμάνθηκε στο 10,78%.

Για τις μερικές πιέσεις υπάρχουν μόνο 6 μετρήσεις σε 2 διαφορετικές θερμοκρασίες, για αυτό παρατίθεται μόνο το ακόλουθο διάγραμμα :



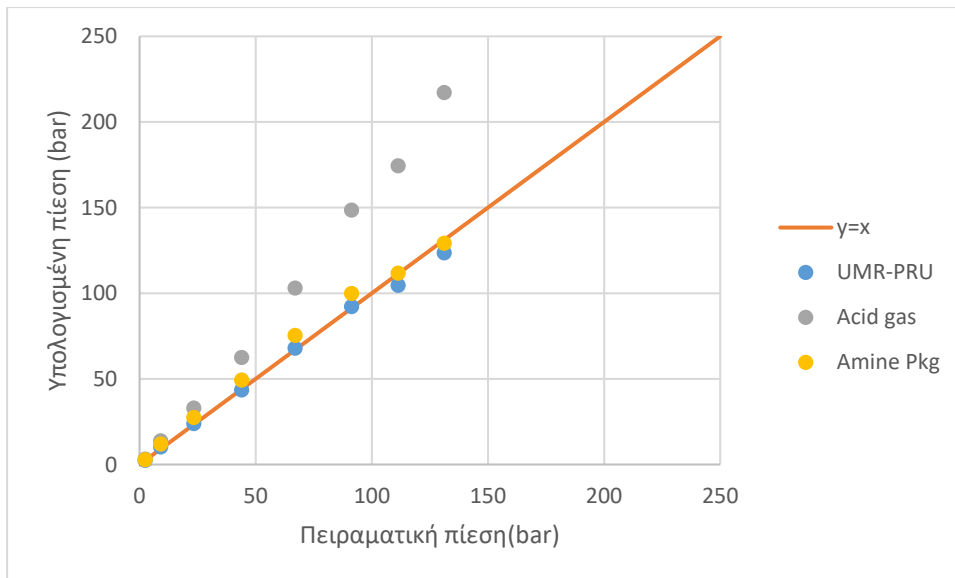
Διάγραμμα 32: Προσαρμογή με UMR-PRU σε δεδομένα μερικών πιέσεων τριαδικού μίγματος ΜΕΑ-νερό-αιθάνιο ( $T=338,7K$ ). Πειραματικά δεδομένα : Lawson et.al (Lawson & Garst, 1976)

Το μοντέλο ανταποκρίνεται ικανοποιητικά και στην περίπτωση των μερικών πιέσεων. Για τα λιγοστά πειραματικά σημεία μερικών πιέσεων στο σύστημα αυτό το σφάλμα υπολογίστηκε ίσο με 11,80%.

Τελικά, το συνολικό σφάλμα στο σύστημα αυτό προκύπτει ίσο με 11,15%.

### 5.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU με εμπορικά θερμοδυναμικά πακέτα ιδιοτήτων για συστήματα της ΜΕΑ με ελαφριούς υδρογονάνθρακες

Σε μια προσπάθεια ελέγχου της συμπεριφοράς του Acid gas επιχειρήθηκε ένας υπολογισμός σημείου φυσαλίδας στο HYSYS. Τα αποτελέσματα που έδωσε το Acid gas ήταν αρκετά μακριά από τα πειραματικά, γεγονός που μαρτυρά πως κατά την εξαγωγή των παραμέτρων του συστήματα σαν και αυτά που μελετήθηκαν παραπάνω πιθανώς δε λήφθηκαν υπόψη. Φαίνεται δηλαδή, ότι η αλληλεπίδραση της ΜΕΑ με υδρογονάνθρακες δεν έχει ληφθεί υπόψη στο νέο αυτό πακέτο. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του τριαδικού συστήματος μεθάνιο-μονοαιθανολαμίνη-νερό, προέκυψε με τη χρήση του Acid gas σε δεδομένα ολικών πιέσεων ένα συνολικό σφάλμα 54,19%, ενώ με το UMR-PRU το σφάλμα εκτιμήθηκε ίσο με 4,89%. Η απόκλιση ήταν πολύ μεγάλη, για αυτό επιχειρήθηκε η μελέτη των ίδιων συστημάτων με το Amine Pkg του Unisim, το οποίο ήταν εμφανώς καλύτερο του Acid gas με συνολικό σφάλμα 24,11%, γεγονός που μαρτυρά ότι σε αυτό πακέτο η αλληλεπίδραση της ΜΕΑ με υδρογονάνθρακες περιγράφεται ορθότερα. Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα που μαρτυρά τα όσα προαναφέρθηκαν είναι το ακόλουθο. Η θερμοκρασία των 50°C επιλέχθηκε καθώς συναντάται στον απορροφητήρα στις διεργασίες χημικής απορρόφησης :



Διάγραμμα 33: : Σύγκριση UMR-PRU και εμπορικών θερμοδυναμικών μοντέλων σε δεδομένα πιέσεων του τριαδικού μίγματος MEA-νερό-μεθάνιο

Από το διάγραμμα αυτό για μεθάνιο, αλλά και γενικά από τα αποτελέσματα που προέκυψαν προκύπτει ότι το Acid gas κάνει στα συστήματα της MEA με υδρογονάνθρακες υπερεκτίμηση της πίεσης σε πολύ μεγάλο βαθμό, ιδιαίτερα στις υψηλές πιέσεις και είναι ακατάλληλο για την περιγραφή τους. Αντίθετα, το Amine Pkg μπορεί να περιγράψει αρκετά καλύτερα τη συμπεριφορά τέτοιων μιγμάτων, ιδιαίτερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, καθώς στις υψηλότερες τα αποτελέσματα είναι χειρότερα και για αυτό δε θεωρείται ένα ιδιαίτερα αξιόπιστο πακέτο για την περιγραφή της στήλης απογύμνωσης. Ωστόσο, κανένα από τα 2 πακέτα δεν αναπαριστά καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα από το UMR.

Αντίθετα, στην περίπτωση του μίγματος MEA-αιθάνιο-νερό κανένα από τα εμπορικά πακέτα δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Είναι λοιπόν εμφανές, ότι για συστήματα που εισέρχεται το μεθάνιο το Amine Pkg είναι το καλύτερο εμπορικό πακέτο στην περίπτωση που ως διαλύτης χρησιμοποιείται η MEA. Βέβαια, κανένα εμπορικό πακέτο δεν ανταποκρίνεται περισσότερο στην πραγματικότητα- και σε αυτή την περίπτωση- από το UMR-PRU.

### 5.8 Προσδιορισμός παραμέτρων για το δυαδικό μίγμα MEA – N<sub>2</sub>

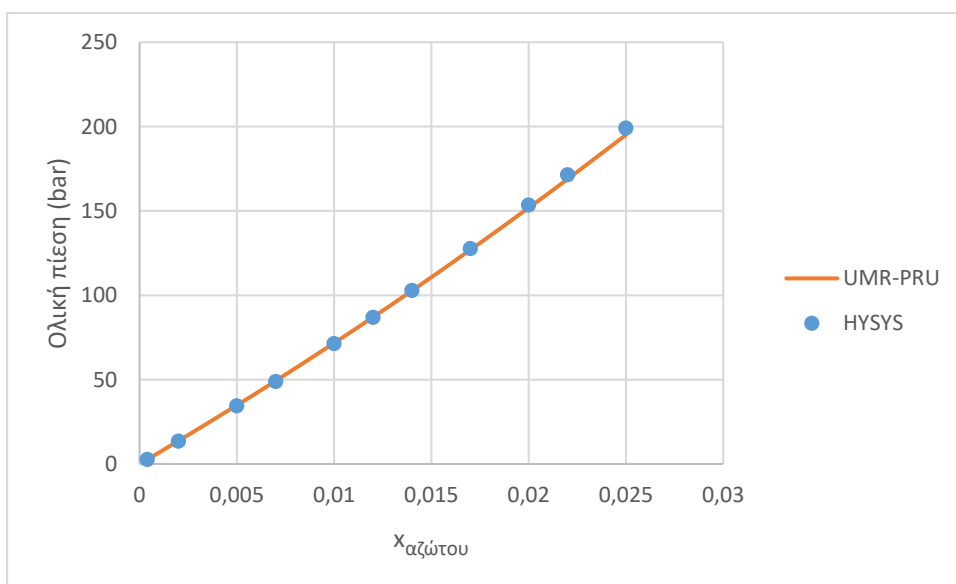
Όπως έχει ήδη προαναφερθεί δεν υπάρχουν δεδομένα διαλυτότητας αζώτου σε αμίνες. Έτσι, με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των παραμέτρων N<sub>2</sub> – MDEA και MDEA – N<sub>2</sub> θα εξαχθούν και οι παράμετροι που τώρα ζητούνται. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των παραμέτρων κυμάνθηκαν στο διάστημα 25-120°C μιας και το σημείο θερμικής διάσπασης της MEA είναι κοντά στους 125°C και λειτουργία στηλών που την περιέχουν στη θερμοκρασία αυτή είναι απαγορευτική, ενώ στο fit χρησιμοποιήθηκαν και πάλι πιέσεις έως 200 bar.

Προέκυψαν οι ακόλουθες παράμετροι :

$$P_{oI}(N_2, MEA) = 482,0046207 + 0,0802281(T - 298,15) \quad (112)$$

$$P_{oI}(MEA, N_2) = 245,2354205 - 0,8100103(T - 298,15) \quad (113)$$

Το συνολικό σφάλμα ήταν 1%, άρα μπορεί να ειπωθεί ότι οι επιθυμητές παράμετροι ανακτήθηκαν όπως μαρτυρά και το διάγραμμα :



Διάγραμμα 34: Προσαρμογή του UMR-PRU σε δεδομένα πιέσεων δυαδικού μίγματος MEA-N<sub>2</sub> (T=343,15 K)

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι παράμετροι που δεν προέκυψαν με παλινδρόμηση στα πλαίσια αυτής της εργασίας και αφορούσαν τη δυαδική αλληλεπίδραση αμίνης με νερό ή διοξείδιο του άνθρακα προέκυψαν από το paper των Plakia et.al (Plakia, Pappa, & Voutsas, 2018, σ. 22) ενώ αυτές που αφορούσαν τη δυαδική αλληλεπίδραση νερού με υδρογονάνθρακες από τη δημοσίευση των Petropoulou et.al (Petropoulou & Voutsas, 2018).

## Κεφάλαιο 6: Εισαγωγή UMR-PRU στον εμπορικό προσομοιωτή Aspen HYSYS

Η ένωση του Cape-Open δημιουργήθηκε το 1995 από ένα πλήθος βιομηχανιών (Bayer, French Institute of Petroleum, Imperial Chemical Industries κ.α) μαζί με 15 πωλητές λογισμικού, όπως η Aspen, η Hyprotech η Prosim κ.α. Ο σκοπός του project αυτού ήταν ξεκάθαρος: να επιτραπεί μέσω κατάλληλα αναπτυγμένου κώδικα σε όποιον το επιθυμεί να εισάγει στους εμπορικούς προσομοιωτές το δικό του λογισμικό.

Η ανάγκη εισαγωγής λογισμικού στους ήδη υπάρχοντες εμπορικούς προσομοιωτές έχει γίνει έντονη τα τελευταία χρόνια. Οι βιομηχανίες πληρώνουν αρκετά χρήματα για τη χρήση εμπορικών προσομοιωτών οι οποίοι όμως δεν τους ικανοποιούν στο έπακρο, καθώς αρκετά από τα μοντέλα τους και όχι μόνο δεν μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά διεργασίες που τυχόν ενδιαφέρουν τις εταιρίες. Επίσης, συχνά για ερευνητικούς σκοπούς, εταιρίες θέλουν να εισάγουν τα δικά τους μοντέλα σε ένα εμπορικό προσομοιωτή. Η εισαγωγή πλέον νέων μοντέλων, αλλά και εξοπλισμού είναι δυνατή με την προσθήκη από το χρήστη των κατάλληλων υπορουτινών, οι οποίες μέσω ενός προγράμματος (wrapper) επικοινωνούν τελικά με το λογισμικό του εμπορικού προσομοιωτή. (Wikipedia, 2018)

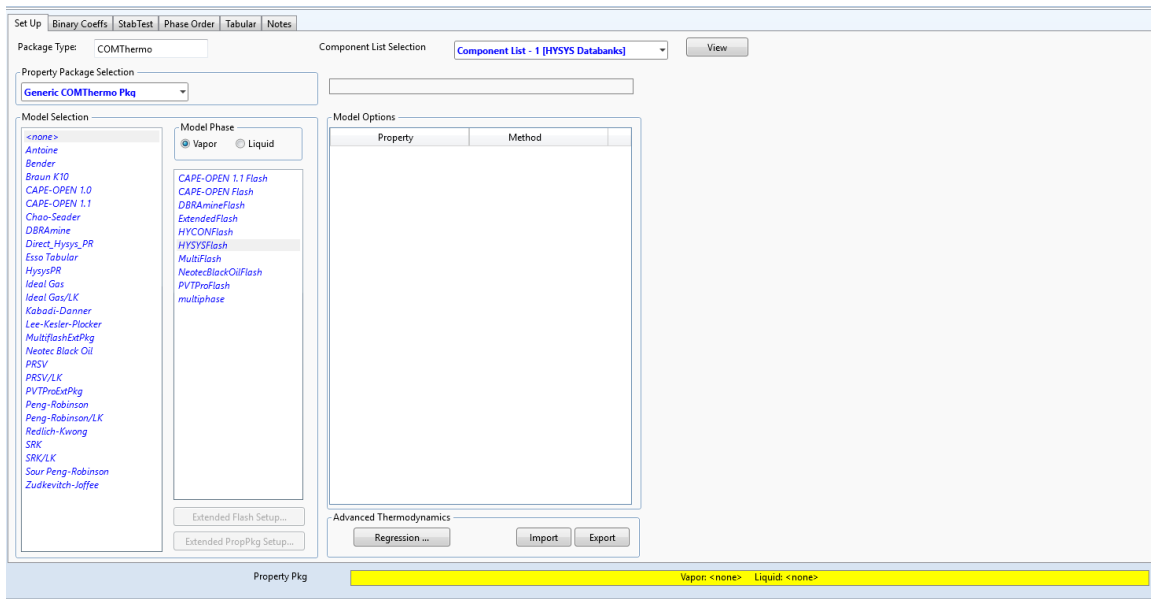
### 6.1 Χρήση μοντέλου UMR-PRU από το περιβάλλον του HYSYS

Έπειτα από τον υπολογισμό των παραγώγων για τον όρο Debye-Hueckel (παράρτημα Α) και την κατάλληλη διαμόρφωση του κώδικα από τα μέλη του εργαστηρίου Θερμοδυναμικής ήταν δυνατή η εισαγωγή του UMR στο HYSYS και η πραγμάτωση ορισμένων υπολογισμών.

Η χρήση ενός μοντέλου που έχει εισαχθεί με την τεχνολογία Cape-Open διαφέρει λίγο σχετικά με τη χρήση ενός μοντέλου που προϋπήρχε στον εμπορικό προσομοιωτή για αυτό και περιγράφεται παρακάτω.

Αρχικά, δε γίνεται εισαγωγή συστατικών όπως συνήθως, αλλά ο χρήστης οδηγείται απευθείας στην επιλογή πακέτου όπου κάνει την επιλογή COMThermo. Έπειτα, στην οθόνη του παρουσιάζεται η παρακάτω εικόνα:

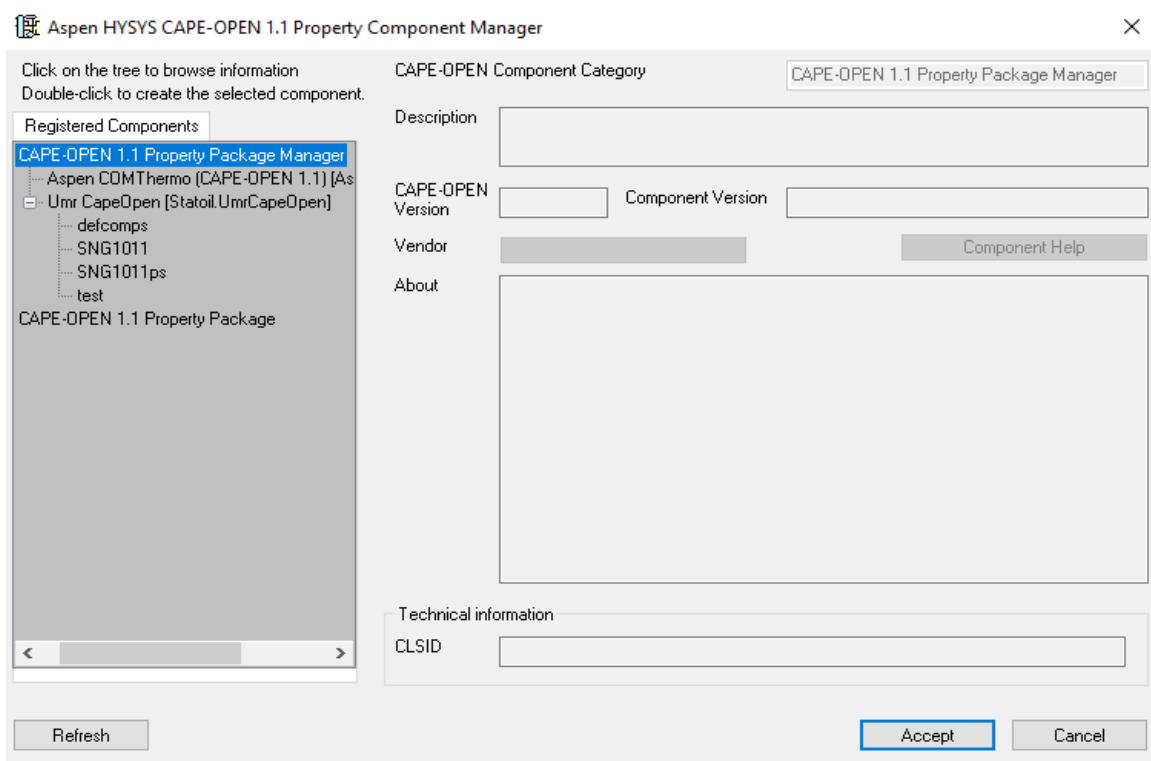




Εικόνα 11:Επιλογή μοντέλου με Cape-Open

Εδώ, τόσο για την υγρή όσο και για την αέρια φάση γίνεται η επιλογή CAPE-OPEN 1.1 και HYSYSFlash για επιλογή του UMR το οποίο όμως θα προσδώσει μόνο τιμές σε ιδιότητες και δε θα κάνει υπολογισμούς flash, μιας και δεν είναι εφοδιασμένο με τέτοιο αλγόριθμο. Οι υπολογισμοί αυτοί θα γίνουν από το HYSYS.

Έπειτα από αυτές τις επιλογές εμφανίζεται στην οθόνη το ακόλουθο παράθυρο:



Εικόνα 12:Επιλογή database συστατικών

Αριστερά στο παράθυρο αυτό ο χρήστης μπορεί να εισάγει μια database με τα συστατικά που επιθυμεί να υπάρχουν στη διεργασία του. Βέβαια, η database αυτή κατασκευάζεται σε ένα αρχείο dat εκτός του περιβάλλοντος του Hysys το οποίο βρίσκεται σε συγκεκριμένη θέση σε ένα ειδικά διαμορφωμένο φάκελο για την ομαλή λειτουργία του προγράμματος.

Έπειτα από την επιτυχή εισαγωγή των συστατικών αυτά απεικονίζονται στο περιβάλλον του Hysys:

Component ID	Formula	Name	CAS Number	Mol. Wt.	Normal Boiling Point
1	CO2	carbon dioxide	124-38-9	44.01	216.58
3	H2O	water	7732-18-5	18.015	373.1
622	MDEA	methyl-diethanolamin	105-59-9	119.162	520.15
122	MDEA+	mdea-cation	0000-00-0	120.1	620.
255	H3O+	H3O+	0000-00-0	19.02	620.
256	HCO3-	HCO3-	0000-00-0	61.01	620.
257	CO3--	CO3--	0000-00-0	60.01	620.
258	OH-	OH-	0000-00-0	17.	620.
101	CH4	methane	74-82-8	16.043	190.6

Allow subsets and sorting of the supported components (may not be supported by some packages)

Treat all components as Hypothetical (user defined)

General Components Properties Phases About

OK

Εικόνα 13: Απεικόνιση συστατικών μιας database

Ο χρήστης πλέον μπορεί να προχωρήσει στο κύριο μέρος της προσομοίωσής του.

## 6.2 Υπολογισμοί με το UMR-PRU στο HYSYS

Η προσομοίωση ολόκληρης στήλης για τη διεργασία της χημικής απορρόφησης δεν είναι μέχρι τώρα δυνατή. Το πρόβλημα έγκειται πιθανώς στην ανάγκη επίλυσης πέντε παράλληλων αντιδράσεων ισορροπίας για τη μοντελοποίηση της στήλης με το εισαχθέν μοντέλο και χρήζει επίλυσης. Αντίθετα, δοκιμάστηκε και είναι δυνατή η επίλυση μιας αντίδρασης, με τον έλεγχο να πραγματοποιείται για την αντίδραση διάστασης του νερού.

Για τον έλεγχο της ορθότητας των υπολογισμών που εκτελεί το UMR-PRU στο Hysys, έγινε υπολογισμός σημείου φυσαλίδας σε δεδομένα μίγματος  $CO_2$ -MDEA- $H_2O$ - $CH_4$ . Βέβαια το συγκεκριμένο μίγμα είναι αντιδρόν, καθώς συμβαίνουν τέσσερις παράλληλες αντιδράσεις. Έτσι, λόγω της προαναφερθείσας αδυναμίας επίλυσης παράλληλων αντιδράσεων επιλύθηκε αρχικά η χημική ισορροπία στο Mathcad (με τον τρόπο που αναλύθηκε στο 4 κεφάλαιο της παρούσας

εργασίας). Η σύσταση που προέκυψε εισήλθε στο Hysys για τον υπολογισμό σημείου φυσαλίδας με το UMR. Η σύσταση αέριας φάσης και η πίεση που προέκυψε συγκρίθηκαν με το ήδη υπάρχον ηλεκτρολυτικό μοντέλο UMR που υπάρχει σε εξωτερικό κώδικα

Με την προηγούμενη διαδικασία έγινε αντιληπτή η δυνατότητα απεικόνισης της φυσικής ισορροπίας για ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Ανάλογος υπολογισμός σημείου φυσαλίδας πραγματοποιήθηκε και για μη αντιδρώντα μίγματα, όπως το MDEA- $H_2O$ - $CH_4$  για τη μελέτη της ισορροπίας μη ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με το νεοεισαχθέν μοντέλο UMR-PRU (Plakia, Pappa, & Voutsas, 2018) στο HYSYS και το UMR του εξωτερικού κώδικα ήταν πρακτικά τα ίδια σε κάθε περίπτωση. Έτσι, μπορεί να ειπωθεί ότι η εισαγωγή του μοντέλου στον προσομοιωτή ήταν επιτυχής.

## Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκαν οι διεργασίες απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (απορρόφηση από απαέρια, καθαρισμός φυσικού αερίου) με προτεινόμενα εμπορικά πακέτα και έπειτα πραγματοποιήθηκε επέκταση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU και προετοιμασία του για εισαγωγή σε εμπορικούς προσομοιωτές.

Όσον αφορά το πρώτο σκέλος της εργασίας, τη μελέτη των διεργασιών χημικής απορρόφησης, μπορεί με ασφάλεια να ειπωθεί ότι το Acid gas, που περιέχεται στον προσομοιωτή Aspen Hysys, είναι ένα αρκετά καλό πακέτο ιδιοτήτων, όσον αφορά την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από MEA σύστασης 30% w/w, για όλο το εύρος loading  $CO_2$  και για τις θερμοκρασίες που εμφανίζονται στη βιομηχανική διεργασία απορρόφησης αερίων, έπειτα από σύγκριση των αποτελεσμάτων που έδινε το συγκεκριμένο μοντέλο σε υπολογισμούς σημείου φυσαλίδας με αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις. Έτσι, μιας και εκλείπουν πειραματικά δεδομένα απορρόφησης απαερίων (περιέχουν επιπλέον οξυγόνο και άζωτο), με βάση την παραπάνω σύγκριση το εν λόγω πακέτο ιδιοτήτων καθίσταται ιδανικό για προσομοίωση στις συνθήκες όπου και χρησιμοποιήθηκε και τα όποια αποτελέσματα είναι αξιόπιστα.

Στην ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε για την ανάδειξη των σημαντικών μεταβλητών της διεργασίας, μπορεί συνοπτικά να ειπωθεί ότι ο λόγος ανθράκωσης του εισερχόμενου διαλύτη είναι πιθανώς η μεταβλητή μεγαλύτερης σημασίας και ότι η συνηθισμένη βιομηχανικά επιλογή για loading ίσο με 0,2 (που χρησιμοποιήθηκε στο base case) είναι αυτή που οδηγεί στη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Από την άλλη, η μεταβολή του ύψους των στηλών επιδέχεται βελτιστοποίησης, καθώς αύξηση του ύψους μειώνει το λειτουργικό αλλά αυξάνει το πάγιο κόστος, ενώ όπως είναι φυσιολογικό με την αύξηση της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται και το ενεργειακό κόστος. Μάλιστα, για απορροφήσεις μεγαλύτερες του 90% η αύξηση είναι κατακόρυφη και καλό θα ήταν να μην προτιμώνται. Τέλος, είναι φανερό ότι η επιλογή του υψηλότερου δυνατού θερμοκρασιακού προφίλ στον αναγεννητή επιφέρει το μικρότερο δυνατό ενεργειακό κόστος, ωστόσο συνεπάγεται ελαφρώς μεγαλύτερη πίεση λειτουργίας που πιθανώς να χρειάζεται ακριβότερο και πιο ανθεκτικό εξοπλισμό.

Στην περίπτωση του φυσικού αερίου τη μεγαλύτερη σύσταση (με συγκέντρωση 80-90%) έχουν οι υδρογονάνθρακες, με σημαντικότερο αυτών το μεθάνιο. Έτσι, παρατηρώντας με υπολογισμούς σημείου φυσαλίδας ότι το Acid gas αδυνατεί να περιγράψει τη φυσική ισορροπία ενός τριαδικού συστήματος μεθανίου-MEA-νερού σε θερμοκρασίες ενδιαφέροντος δίνοντας αρκετά μεγάλο σφάλμα και το Amine Package του Unisim ανταποκρίνεται αρκετά καλύτερα στο μίγμα αυτό και ελλείπει περισσότερων πειραματικών δεδομένων (στην περίπτωση της MEA) που να αναφέρονται σε φυσικό αέριο αποφασίστηκε η προσομοίωση του φυσικού αερίου να γίνει με το Unisim.

Όσον αφορά το UMR-PRU, οι απαραίτητες παράγωγοι του όρου Debye-Hueckel υπολογίστηκαν με επιτυχία τόσο ως προς τη θερμοκρασία, όσο και ως προς τα mol οποιουδήποτε συστατικού, καθώς ελέγχθηκαν και αριθμητικά και έδιναν το σωστό αποτέλεσμα για πλήθος διαφορετικών συστάσεων και θερμοκρασιών.

Επίσης, η επέκταση του κρίνεται επιτυχής μιας και οι δυαδικές παράμετροι που εξήχθησαν προσαρμόζονταν στα εκάστοτε πειραματικά δεδομένα με μικρό σε κάθε περίπτωση σφάλμα τόσο για MDEA όσο και για MEA, ενώ σε κάθε σύγκριση με τα πακέτα ιδιοτήτων Acid gas και Unisim το UMR-PRU βρισκόταν πιο κοντά στα πειραματικά δεδομένα έπειτα από υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων. Μάλιστα, είναι δυνατή με το μοντέλο αυτό και η περιγραφή φαινομένων όπως το salting-out effect.

Τέλος, οι υπολογισμοί που έγιναν έπειτα από την εισαγωγή του UMR-PRU στον εμπορικό προσομοιωτή HYSYS και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με το αντίστοιχο UMR-PRU που υπάρχει περασμένο σε εξωτερικό κώδικα μαρτυρά την επιτυχή –μέχρι το στάδιο αυτό- εισαγωγή του μοντέλου.

## Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η απορρόφηση όξινων αερίων με χρήση υδατικών διαλυμάτων αλκανολαμινών παρουσιάζει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον. Συνοπτικά, οι ακόλουθες ενέργειες μπορούν να γίνουν μελλοντικά για την πληρέστερη περιγραφή των συγκεκριμένων διεργασιών απορρόφησης:

- Πειραματική μελέτη μιγμάτων υδρογονανθράκων με όξινα αέρια και αλκανολαμίνες. Τα μόνα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, αφορούν μίγμα  $CH_4 - CO_2 - MDEA - H_2O$ . Ωστόσο, συστατικά του φυσικού αερίου αποτελούν και βαρύτεροι του μεθανίου υδρογονάνθρακες, η ύπαρξη των οποίων επηρεάζει τη διαλυτότητα των όξινων αερίων στην υγρή φάση. Επίσης, στην απορρόφηση χρησιμοποιούνται και άλλοι –εκτός της MDEA- διαλύτες. Τα πειραματικά δεδομένα αυτά μπορούν να αποτελέσουν βάση για την επέκταση αλλά και αξιολόγηση των προτεινόμενων για τις διεργασίες χημικής απορρόφησης θερμοδυναμικών μοντέλων.
- Πειραματική μελέτη μιγμάτων αζώτου με  $CO_2$  και αλκανολαμίνες. Αν και υπάρχει πλήθος πειραματικών δεδομένων για μίγματα διοξειδίου του άνθρακα με υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών, δεν έχουν μελετηθεί μίγματα που περιέχουν και άζωτο. Το άζωτο όμως βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα απαέρια καύσης (70-80%), επηρεάζοντας τη διεργασία της απορρόφησης. Το γεγονός αυτό καθιστά τα παραπάνω δεδομένα σημαντικά για την επέκταση των μοντέλων και την ορθότερη περιγραφή της δέσμευσης  $CO_2$  από απαέρια καύσης.
- Επέκταση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU, ώστε να μπορεί να περιγράψει συστήματα που χρησιμοποιούν ως απορροφητικό μέσο και άλλες αμίνες (DEA, DGA κ.α) ή και μίγματα αμινών.
- Επέκταση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU σε συστήματα που αφορούν την απορρόφηση  $H_2S$  ή και μίγμα όξινων αερίων  $CO_2-H_2S$  με υδατικό διάλυμα αλκανολαμίνης παρουσία υδρογονανθράκων.

## Βιβλιογραφία

- Addicks, J., & Owren, G. A. (2002, January 5). Solubility of Carbon Dioxide and Methane in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47, pp. 855-860.
- Al-Rashed, Q., & Ali, S. (2012). Modeling the solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in DEA-MDEA alkanolamine solutions using the electrolyte-Uniquac model. *Sep. Purif. Technol.*, 94, p.p 71-83.
- Aronu, U., Gondal, S., Hessen, E., Haug-Warberg, T., Hartono, A., Hoff, K., & Svendsen, H. (2011). Solubility of CO<sub>2</sub> in 15,30,45 and 60 mass% MEA from 40 to 120 oC and model representation using the extended Uniquac framework. *Chemical Engineering Science*, 66, pp. 6393-6406.
- AspenTech. (n.d.). Help Hysys.
- Australian Government: Department of the Environment and Energy. (2015). Retrieved from <https://www.environment.gov.au/climate-change/climate-science-data/climate-science/greenhouse-effect>
- Bulasek, J., & Bullin, J. A. (1994). Selecting Amines for Sweetening Units. *Process Considerations in Selecting Amines* (pp. 3-4). Tulsa: Gas Processors Association.
- Carroll, J. J., Jou, F.-Y., Mather, A. E., & Otto, F. D. (1998). The Solubility of Methane in Aqueous Solutions of Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76, pp. 945-947.
- Chen, C. C., & Evans, I. B. (1986). A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE Journal*, vol 32 No. 3, pp.444-448.
- Davis, J., & Rochelle, G. (2008). Thermal Degradation of MEA at Stripper Conditions. *Proceedings of GHGT-9 Conference*. Washington DC: Energy Procedia.
- EPA : United States Environmental Protection Agency. (2017, January 2017). Retrieved from [https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases?fbclid=IwAR10Csa3TQhs8YzUNeD\\_EbRAaf2uwNlkPTUR5x\\_idO7j3if0cVaM5\\_fiCuk](https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases?fbclid=IwAR10Csa3TQhs8YzUNeD_EbRAaf2uwNlkPTUR5x_idO7j3if0cVaM5_fiCuk)
- Faramarzi, L., & Kontogeorgis, G. T. (2009). Extended UNIQUAC model for thermodynamic modeling of CO<sub>2</sub> absorption in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 282, pp.121-132.
- Fisher, K. S., Beitler, C., Rueter, C., & Searcy, K. (2005). *INTERGRATING MEA REGENERATION WITH CO<sub>2</sub> COMPRESSION AND PEAKING TO REDUCE CO<sub>2</sub> CAPTURE COSTS*. Austin: U.S Department of Energy, National Energy Technology Laboratory.
- Freguia, S. (2002). Modeling of CO<sub>2</sub> Removal from Flue Gases with Monoethanolamine. The University of Texas at Austin.

- Gabrielsen, J. (2007). CO<sub>2</sub> Capture from Coal Fired Power Plants, Ph.D. Thesis. Lyngby, Denmark: DTU.
- Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., & Honda, M. (1977). The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method. *Chem. Eng. J*, 13, pp. 7-12.
- Honeywell. (2005). Unisim Design Simulation Basis : Reference guide. Canada.
- Jansen, D., Gazzani, M., Manzolini, G., Van Dijk, E., & Carbo, M. (2015, May 19). Pre-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. *Greenhouse Gas Control*, 40, pp. 167-168.
- Jou, F.-Y., & Mather, A. E. (2006). Solubility of Ethane in Aqueous Solutions of Monoethanolamine and Diethanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, pp. 1141-1143.
- Jou, F.-Y., & Mather, A. E. (2006). Solubility of Methane in Methyldiethanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, pp. 1429-1430.
- Jou, F.-Y., Carroll, J. J., Mather, A. E., & Otto, F. D. (1998, July 23). Solubility of Methane and Ethane in Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 5, pp. 781-784.
- Jou, F.-Y., Mather, A., & Otto, F. (1995). The Solubility of CO<sub>2</sub> in a 30 mass percent monoethanolamine solution. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, pp. 140-147.
- Kent, R., & Eisenberg, B. (1976). Better data for amine treating. *Hydrocarbon Process* 55, 87-90.
- Lawson, D. J., & Garst, A. (1976). Hydrocarbon Gas Solubility In Sweetening Solutions: Methane and Ethane in Aqueous Monoethanolamine and Diethanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol 21 No.1, pp. 30-32.
- Lee, J., Otto, F., & Mather, A. (1976). Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 26, pp. 541-549.
- Macedo, E. A., Skovborg, P., & Rasmussen, P. (1989, August 9). Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures. *Chemical Engineering Science*, vol 45 No.4, pp. 878-879.
- Mitra, S. (2015). A technical report on gas sweetening system. *Researchgate*, 20-24.
- Mohamadi, A. H., Mokraoui, S., & Sanchez, F. A. (2009). Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling (Using a Group Contribution Associating Equation of State) of Hydrocarbon+Amine+Water System. *GPA Annual Meeting*. Texas.
- Naturalgas.org*. (2013, September 20). Retrieved from <http://naturalgas.org/overview/uses-electrical/>



- Penteado, A. T., Esche, E., Salerno, D., Godini, H. R., & Wozny, G. (2016). Design and Assessment of a Membrane and Absorption Based Carbon Dioxide Removal Process for Oxidative Coupling of Methane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, pp. 7473-7483.
- Petropoulou, E., & Voutsas, E. (2018). Thermodynamic modeling and simulation of natural gas dehydration using triethylene glycol with the UMR-PRU model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57, pp.8584-8604.
- Pinsent, B., Pearson, L., & Roughton, F. (1956). The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Hydroxide Ions. *Trans. Faraday. Soc*, 52, pp.1512-1520.
- Plakia, A., Pappa, G., & Voutsas, E. (2018, September 20). Modeling of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous alkanolamine solutions with an extended UMR-PRU model. *Fluid Phase Equilibria*, 476, pp. 5-7,22.
- Posey, M. L. (1996, December). Thermodynamic Model for Acid Gas Loaded Aqueous Alkanolamine Solutions. Austin, Texas, United States of America: University of Texas at Austin.
- Rogers, C. D. (2018, January 9). Retrieved from Sciencing: <https://sciencing.com/list-5921485-effects-carbon-dioxide-air-pollution.html>
- Sadegh, N. (2013). *Acid GAs Removal from Natural Gas with Alkanolamines: A Modeling and Experimental Study*. Lyngby: DTU Chemical Engineering.
- Scmhidt, K. A., Jou, F.-Y., & Mather, A. E. (2008, July 15). Solubility of Methane in an Aqueous Methyldiethanolamine Solution (mass fraction 50%). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53, pp. 1725-1727.
- Skouras, D. S. (2017, November). *Acid gas removal by absorption (physico-chemical) in amines*. Retrieved from chemeng.ntua.
- Solbraa, E. (2002, December). Equilibrium and Non-Equilibrium Thermodynamics of Natural Gas Processing.
- Stanger, R., & et.al. (2015, August 4). Oxyfuel combustion for CO<sub>2</sub> capture in power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, pp. 55-125.
- Stichlmair, J., Bravo, J., & Fair, J. (1989, October 24). General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns. *Gas Separation & Purification*, 3, pp. 20-24.
- Suleman, H., Maulud, A., & Man, Z. (2015). Review and selection criteria of classical thermodynamic models for acid gas absorption thermodynamic models for acid gas absorption in aqueous alkanolamines. *Reviews in Chemical Engineering*, vol 31 No.6, pp. 599-639.
- Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., & Ramshaw, C. (2011, September). Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*, vol 89 No.9, pp. 1609-1624.

*Wikipedia*. (2018, June 14). Retrieved from [https://en.wikipedia.org/wiki/CAPE-OPEN\\_Interface\\_Standard](https://en.wikipedia.org/wiki/CAPE-OPEN_Interface_Standard)

*Wikipedia*. (2018). Retrieved from [https://en.wikipedia.org/wiki/Paris\\_Agreement](https://en.wikipedia.org/wiki/Paris_Agreement)

*Wikipedia*. (2019). Retrieved from <https://en.wikipedia.org/wiki/Photosynthesis>

Βραχνός, Α. (2007). Απορρόφηση όξινων αερίων σε υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών: Πειραματική διερεύνηση και θερμοδυναμική μοντελοποίηση. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Μπήτος, Κ. (2018, Ιούνιος). Μοντελοποίηση της διεργασίας απομάκρυνσης του υδροθείου από το φυσικό αέριο.

Νικολαΐδης, Η. (2013, Νοέμβριος). Προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων. Αθήνα.

## Παράρτημα Α : Υπολογισμός παραγώγων

Για την εξαγωγή των θερμοδυναμικών μεγεθών και ιδιοτήτων από το UMR αναγκάιος κρίνεται μεταξύ άλλων τόσο ο υπολογισμός της πρώτης και δεύτερης παραγώγου του όρου των Debye-Hückel τόσο ως προς τη θερμοκρασία όσο και της πρώτης παραγώγου ως προς τα γραμμομόρια των εκάστοτε συστατικών. Στο ακόλουθο παράρτημα παρουσιάζονται οι χρήσιμες παράγωγοι και σχέσεις με σκούρο χρώμα και αρίθμηση, ενώ οι σχέσεις που εισέρχονται σε αυτές δίνονται χωρίς σκούρο χρώμα.

### Υπολογισμός πρώτης παραγώγου (μορίων) ως προς τη θερμοκρασία :

Παρατηρώντας τον όρο των Debye-Hückel φαίνεται πως θερμοκρασιακή εξάρτηση εμφανίζουν:

- Η πυκνότητα καθαρού διαλύτη  $d_n$
- Η πυκνότητα του μίγματος  $d_s$
- Ο όγκος  $V$  του μίγματος
- Η διηλεκτρική σταθερά  $D$
- Οι όροι  $A$  και  $B$  αφού περιέχουν τη σταθερά  $D$  και την πυκνότητα

#### 1) Πρώτη παράγωγος πυκνότητας διαλύτη ως προς τη θερμοκρασία

Όπως έχει ήδη ειπωθεί :

$$d_n = \frac{E}{H^{(1+(1-\frac{T}{C})^G)}} \cdot M_n \cdot 1000$$

Η πυκνότητα εμφανίζει θερμοκρασιακή εξάρτηση στον παρανομαστή του κλάσματος ο οποίος αποτελεί μια συνάρτηση του  $T$ . Έτσι σύμφωνα με τους κανόνες παραγωγίσης σύνθετων συναρτήσεων ισχύει τελικά :

$$\frac{\partial d_n}{\partial T} = 1000 \cdot E \cdot M_n \cdot \ln H \cdot \frac{G}{C} \cdot \frac{(1 - \frac{T}{C})^{(G-1)}}{H^{(1+(1-\frac{T}{C})^G)}} \quad (A-1)$$

και προφανώς :

$$\frac{\partial d_n^*}{\partial T} = E \cdot \ln H \cdot \frac{G}{C} \cdot \frac{(1 - \frac{T}{C})^{(G-1)}}{H \left(1 + (1 - \frac{T}{C})^G\right)} \quad (\text{A-2})$$

2) Πρώτη παράγωγος πυκνότητας μίγματος ως προς θερμοκρασία

$$\frac{\partial d_s}{\partial T} = \frac{\partial \left[ 1000 \cdot \left( \sum_{i=1}^{molecules} x_i \cdot Mr_i \right) \cdot \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{Nsol} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)} \right]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial d_s}{\partial T} = 1000 \cdot \left( \sum_{i=1}^{N=molecules} x_i \cdot Mr_i \right) \cdot \frac{\partial \left[ \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{Nsol} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)} \right]}{\partial T}$$

Έχει ήδη παρατεθεί η παράγωγος των εκάστοτε  $d_n$  οπότε εύκολα προκύπτει ότι η παράγωγος του μίγματος είναι :

$$\frac{\partial d_s}{\partial T} = 1000 \cdot \left( \sum_{i=1}^{N=molecules} x_i \cdot Mr_i \right) \cdot \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{Nsol} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)^2} \cdot \sum_{i=1}^{Nsol} \frac{x_i'}{(d_{ni}^*)^2} \cdot \frac{\partial d_{ni}^*}{\partial T} \quad (\text{A-3})$$

3) Πρώτη παράγωγος του όγκου ως προς τη θερμοκρασία

Χωρίς περαιτέρω εξήγηση μιας και η συγκεκριμένη παράγωγος έχει ήδη υπολογιστεί στην πυκνότητα μίγματος :

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial \left( \sum_{i=1}^{Nsol} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)}{\partial T} = \sum_{i=1}^{Nsol} - \frac{x_i'}{(d_{ni}^*)^2} \cdot \frac{\partial d_{ni}^*}{\partial T} \quad (\text{A-4})$$

4) Πρώτη παράγωγος ως προς θερμοκρασία διηλεκτρικής σταθεράς

Η θερμοκρασία υπεισέρχεται στους όρους  $D_1$  και  $D_2$ , αλλά και στον όρο  $\frac{V_2}{V}$ . Πιο συγκεκριμένα :

$$\frac{\partial D_n}{\partial T} = \frac{\partial \left[ d^{(0)} + \frac{d^{(1)}}{T} + d^{(2)}T + d^{(3)}T^2 + d^{(4)}T^3 \right]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial D_n}{\partial T} = -\frac{d^{(1)}}{T^2} + d^{(2)} + 2 \cdot d^{(3)}T + 3 \cdot d^{(4)}T^2$$

Ενώ για τον όρο  $\frac{V_2}{V}$  ισχύει, λόγω της ιδιότητας παραγωγίσιμης κλάσματος και με απλές πράξεις :

$$\frac{\partial \frac{V_2}{V}}{\partial T} = \frac{\partial \left[ \frac{1}{d_{n2}^*} \right]}{\partial T} = \frac{\partial \left[ \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)} \right]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \frac{V_2}{V}}{\partial T} = \frac{1}{\left[ \left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)^2 \right]} \cdot \left[ -\frac{\partial \frac{1}{d_{n2}^*}}{\partial T} \cdot \left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right) + \frac{1}{d_{n2}^*} \cdot \frac{\partial \left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)}{\partial T} \right]$$

Παρατηρώντας το  $D_1$  αποτελείται από τρεις όρους που πρέπει να υποστούν παραγωγή. Δηλαδή τους :

$$\frac{\partial D_1}{\partial T} = -\frac{d^{(1)}}{T^2} + d^{(2)} + 2 \cdot d^{(3)}T + 3 \cdot d^{(4)}T^2$$

Ο δεύτερος όρος προκύπτει με κατάλληλες απλοποιήσεις και είναι :

$$\frac{\partial \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2 \cdot D_2} - (D_1 - 1) \right]}{\partial T} = \frac{\partial D_2}{\partial T} \cdot \frac{(2 \cdot D_2^2 + 1)}{2 \cdot D_2^2} - \frac{\partial D_1}{\partial T}$$

Και τον ήδη υπολογισμένο  $\frac{V_2}{V}$

Άρα για κάθε αμίνη :

$$\frac{\partial D_i}{\partial T} = \frac{\partial \left[ D_1 + \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2D_2} - (D_1 - 1) \right] \cdot x_2' \cdot \frac{V_2}{V} \right]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial D_i}{\partial T} = \frac{\partial D_1}{\partial T} + \frac{\partial \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2 \cdot D_2} - (D_1 - 1) \right]}{\partial T} \cdot x_2' \cdot \frac{V_2}{V} \quad (\text{A-5})$$

$$+ \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2D_2} - (D_1 - 1) \right] \cdot x_2' \cdot \frac{\partial \frac{V_2}{V}}{\partial T}$$

Ενώ για μίγμα αμινών :

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \sum_{i=1}^{\text{amines}} x_i^* \cdot \frac{\partial D_i}{\partial T} \quad (\text{A-6})$$

5) Πρώτη παράγωγος του όρου B ως προς τη θερμοκρασία

Έχουν ήδη υπολογιστεί οι παράγωγοι των όρων που εισέρχονται στο B. Έτσι μιας και το B πρόκειται για κλάσμα με τις απαραίτητες προκύπτει :

$$\frac{\partial B}{\partial T} = \frac{\partial \left[ 6,359696 \cdot \frac{d_s^{\frac{1}{2}}}{(D \cdot T)^{\frac{1}{2}}} \right]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial B}{\partial T} = 6,359696 \cdot \left[ \frac{1}{2\sqrt{d_s}} \cdot \frac{\partial d_s}{\partial T} \cdot (D \cdot T)^{-\frac{1}{2}} - d_s^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} (D \cdot T)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{\partial D}{\partial T} \cdot T + D \right) \right] \quad (\text{A-7})$$

Πλέον είναι δυνατό το ζητούμενο ο υπολογισμός δηλαδή των παραγώγων των F και P. Έτσι :

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial [1032,379865 \cdot M_n \cdot \frac{1}{d_n}]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -1032,379865 \cdot M_n \cdot \frac{1}{d_n^2} \cdot \frac{\partial d_n}{\partial T} \quad (\text{A-8})$$

και :

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \left( 1 + B\sqrt{I} - \frac{1}{1 + B\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + B\sqrt{I}) \right)}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \left( \frac{\partial B}{\partial T} \sqrt{I} \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{(1 + B\sqrt{I})^2} - \frac{2}{1 + B\sqrt{I}} \right) \quad (\text{A-9})$$

Η πρώτη παράγωγος του όρου Debye-Hückel ως προς τη θερμοκρασία είναι ίση :

$$\frac{\partial \ln \gamma_n^{DH}}{\partial T} = \frac{\partial [F \cdot P]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_n^{DH}}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial T} \cdot P + F \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \quad (\text{A-10})$$

(όπου οι επιμέρους παράγωγοι υπολογίζονται σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε παραπάνω)

Υπολογισμός δεύτερης παρανώγου ως προς τη θερμοκρασία :

Εφόσον έχει υπολογιστεί η πρώτη παράγωγος ως προς τη θερμοκρασία μπορεί να υπολογιστεί και η δεύτερη παράγωγος με εκ νέου παραγωγή της πρώτης. Κατά αντιστοιχία με την ανάλυση που έγινε για τη συνάρτηση του  $\ln \gamma_n^{DH}$  και η  $\frac{\partial \ln \gamma_n^{DH}}{\partial T}$  εμφανίζει θερμοκρασιακή εξάρτηση:

- Στην πυκνότητα καθαρού διαλύτη  $d_n$  και στη παράγωγο αυτής
- Στην πυκνότητα του μίγματος  $d_s$  και στην παράγωγο του
- Στον όγκο V του μίγματος και στην παράγωγο του
- Στη διηλεκτρική σταθερά D και στην παράγωγο της
- Στους όρους A και B αφού περιέχουν τη σταθερά D και την πυκνότητα και στην παράγωγο αυτών

1) Δεύτερη παράγωγος πυκνότητας διαλύτη ως προς τη θερμοκρασία

Εφόσον η πρώτη παράγωγος έχει ήδη υπολογιστεί το πρόβλημα ανάγεται σε παραγωγή της πρώτης παραγώγου της πυκνότητας του διαλύτη :

$$\frac{\partial^2 d_n}{\partial T^2} = \frac{\partial \left[ \frac{1000 \cdot E \cdot M_n \cdot \ln H \cdot \frac{G}{C} \cdot \frac{(1 - \frac{T}{C})^{(G-1)}}{H(1 + (\frac{T}{C})^G)} \right]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 d_n}{\partial T^2} = 1000 \cdot E \cdot M_n \cdot \ln H \cdot \frac{G}{C} \cdot \frac{\partial \left[ \frac{(1 - \frac{T}{C})^{(G-1)}}{H(1 + (\frac{T}{C})^G)} \right]}{\partial T}$$

Όπως είναι φανερό πρέπει να γίνει παραγωγή κλάσματος. Ο παρανομαστής έχει ήδη υπολογιστεί από την πρώτη παράγωγο προς θερμοκρασία της πυκνότητας καθαρού διαλύτη ενώ η παραγωγή του αριθμητή είναι εύκολο. Τελικά :

$$\frac{\partial^2 d_n}{\partial T^2} = 1000 E M_n \ln H \frac{G}{C} \cdot \left[ \frac{\left(-\frac{1}{C}\right) \cdot (G-1) \cdot \left(1 - \frac{T}{C}\right)^{G-2} + \left(\frac{G}{C}\right) \cdot \ln H \cdot \left(1 - \frac{T}{C}\right)^{2(G-1)}}{H \left(1 + \left(\frac{T}{C}\right)^G\right)} \right] \quad (\text{A-11})$$

Ενώ :

$$\frac{\partial^2 d_n^*}{\partial T^2} = E \ln H \frac{G}{C} \cdot \left[ \frac{\left(-\frac{1}{C}\right) \cdot (G-1) \cdot \left(1 - \frac{T}{C}\right)^{G-2} + \left(\frac{G}{C}\right) \cdot \ln H \cdot \left(1 - \frac{T}{C}\right)^{2(G-1)}}{H \left(1 + \left(\frac{T}{C}\right)^G\right)} \right] \quad (\text{A-12})$$

2) Δεύτερη παράγωγος όγκου ως προς τη θερμοκρασία

Έχει ήδη υπολογιστεί η πρώτη παράγωγος του όγκου άρα :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 \left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)}{\partial T^2} = \frac{\partial \left[ \sum_{i=1}^{N_{sol}} - \frac{x_i'}{(d_{ni}^*)^2} \cdot \frac{\partial d_{ni}}{\partial T} \right]}{\partial T} \Rightarrow$$



$$\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} = \sum_{i=1}^{N_{sol}} \left( -\frac{x_i}{(d_{ni}^*)^2} \cdot \frac{\partial^2 d_{ni}^*}{\partial T^2} + \frac{x_i}{(d_{ni}^*)^3} \cdot 2 \left( \frac{\partial d_{ni}^*}{\partial T} \right)^2 \right) \quad (A-13)$$

3) Δεύτερη παράγωγος πυκνότητας μίγματος ως προς θερμοκρασία

Για τη συγκεκριμένη παράγωγο χρειάζεται η δεύτερη παράγωγος του όγκου που υπολογίστηκε παραπάνω και η παράγωγος που ακολουθεί :

$$\frac{\partial^2 d_s}{\partial T^2} = \frac{\frac{\partial \left[ -1000 \cdot \left( \sum_{i=1}^{N_{molecules}} x_i \cdot Mr_i \right) \cdot \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)^2} \right]}{\partial T}}{\partial T} = \frac{1000 \cdot \left( \sum_{i=1}^{N_{molecules}} x_i \cdot Mr_i \right)}{\left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)^3} \cdot 2 \frac{\partial V}{\partial T}$$

$$\frac{\partial^2 d_s}{\partial T^2} = \frac{\frac{\partial \left[ -1000 \cdot \left( \sum_{i=1}^{N_{molecules}} x_i \cdot Mr_i \right) \cdot \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)^2} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \right]}{\partial T}}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 d_s}{\partial T^2} = \frac{\frac{\partial \left[ -1000 \cdot \left( \sum_{i=1}^{N_{molecules}} x_i \cdot Mr_i \right) \cdot \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)^2} \right]}{\partial T}}{\left( \sum_{i=1}^{N_{molecules}} x_i \cdot Mr_i \right)} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} - 1000 \cdot \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} \right)^2} \cdot \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \quad (A-14)$$

4) Δεύτερη παράγωγος ως προς θερμοκρασία διηλεκτρικής σταθεράς

$$\frac{\partial^2 D_n}{\partial T^2} = \frac{\partial[-\frac{d^{(1)}}{T^2} + d^{(2)} + 2 \cdot d^{(3)}T + 3 \cdot d^{(4)}T^2]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 D_n}{\partial T^2} = 2 \cdot \frac{d^{(1)}}{T^3} + 2 \cdot d^{(3)} + 6 \cdot d^{(4)}T$$

Κατά αντιστοιχία με ότι συνέβη και στην πρώτη παράγωγο πρέπει να υπολογιστούν οι ακόλουθοι επιμέρους όροι του  $\frac{\partial^2 D}{\partial T^2}$ :

$$\frac{\partial^2 \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2 \cdot D_2} - (D_1 - 1) \right]}{\partial T^2} =$$

$$= \frac{D_2 \frac{\partial^2 D_2}{\partial T^2} - 2 \left( \frac{\partial D_2}{\partial T} \right)^2}{2(D_2)^3} \cdot (2D_2^2 + 1) + \frac{\partial D_2}{\partial T} \cdot 4D_2 \frac{\partial D_2}{\partial T} - \frac{\partial^2 D_1}{\partial T^2}$$

( Το αποτέλεσμα προέκυψε με πράξεις που παραλείπονται)

Για τον επιμέρους όρο  $\frac{\partial^2 V_2}{\partial T^2}$  τελικά προκύπτει :

$$x_2' \frac{\partial^2 V_2}{\partial T^2} = -x_2' \cdot \left( -\frac{2}{[d_{n2}^* \cdot (\sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*})]^3} \right) \cdot \left( \frac{\partial d_{n2}^*}{\partial T} \cdot \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} + d_{n2}^* \cdot \frac{\partial (\sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*})}{\partial T} \right)^2$$

$$- x_2' \cdot \frac{1}{[d_{n2}^* \cdot (\sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*})]^2}$$

$$\cdot \left( \frac{\partial^2 d_{n2}^*}{\partial T^2} \cdot \sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*} + 2 \frac{\partial d_{n2}^*}{\partial T} \frac{\partial (\sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*})}{\partial T} + d_{n2}^* \cdot \frac{\partial^2 (\sum_{i=1}^{N_{sol}} \frac{x_i'}{d_{ni}^*})}{\partial T^2} \right)$$

Με χρήση των παραπάνω υπολογισμών για μια αμίνη :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 D_i}{\partial T^2} &= \frac{\partial^2 D_1}{\partial T^2} + \left( \frac{\partial^2 \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2 \cdot D_2} - (D_1 - 1) \right]}{\partial T^2} \right) \left( x_2' \frac{V_2}{V} \right) \\ &+ 2 \left( \frac{\partial \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2 \cdot D_2} - (D_1 - 1) \right]}{\partial T} \right) \left( x_2' \frac{\partial V_2}{\partial T} \right) \\ &+ \left( \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2 \cdot D_2} - (D_1 - 1) \right) \left( x_2' \frac{\partial^2 V_2}{\partial T^2} \right) \end{aligned} \quad (A-15)$$

Ενώ για μίγμα αμινών :

$$\frac{\partial^2 D}{\partial T^2} = \sum_{i=1}^{N=\text{amines}} x_i^* \cdot \frac{\partial^2 D_i}{\partial T^2} \quad (A-16)$$

5) Δεύτερη παράγωγος του όρου B ως προς τη θερμοκρασία

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις πρέπει να υπολογιστούν κάποιες επιμέρους παράγωγοι του όρου B . Πιο συγκεκριμένα:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [0,5(d_s)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial d_s}{\partial T} \cdot (DT)^{-\frac{1}{2}}]}{\partial T} &= \\ &= (-0,25(d_s)^{-\frac{3}{2}} \cdot \frac{\partial d_s^2}{\partial T} \cdot (DT)^{-\frac{1}{2}}) + (0,5(d_s)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial^2 d_s}{\partial T^2} \cdot (DT)^{-\frac{1}{2}} - (0,5(d_s)^{-\frac{1}{2}} \\ &\cdot \frac{\partial d_s}{\partial T} \cdot 0,5(DT)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{\partial D}{\partial T} T + D \right)) \end{aligned}$$

και :

$$\begin{aligned} \frac{\partial [d_s^{1/2} \cdot 0,5(DT)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{\partial D}{\partial T} T + D \right)]}{\partial T} &= \\ &= \left( 0,25d_s^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial d_s}{\partial T} \cdot (DT)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{\partial D}{\partial T} T + D \right) \right) - (d_s^{\frac{1}{2}} \cdot 0,75(DT)^{-\frac{5}{2}} \\ &\cdot \left( \frac{\partial D}{\partial T} T + D \right)^2) + (d_s^{\frac{1}{2}} \cdot 0,5(DT)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{\partial^2 D}{\partial T^2} T + 2 \frac{\partial D}{\partial T} \right)) \end{aligned}$$

Τελικά :

$$\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} = \frac{\partial \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)}{\partial T} = 6,359696 \frac{\partial [0,5(d_s)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial d_s}{\partial T} \cdot (DT)^{-\frac{1}{2}}]}{\partial T} \quad (A-17)$$

$$- 6,359696 \frac{\partial [d_s^{1/2} \cdot 0,5(DT)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{\partial D}{\partial T} T + D \right)]}{\partial T}$$

Τώρα είναι δυνατός ο υπολογισμός της δεύτερης παραγώγου ως προς τη θερμοκρασία των F και P :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{\partial \left[ -1032,379865 \cdot M_n \cdot \frac{1}{d_n^2} \cdot \frac{\partial d_n}{\partial T} \right]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = 1032,379865 M_n \frac{1}{d_n^2} \cdot \left( -\frac{\partial^2 d_n}{\partial T^2} + \frac{2}{d_n} \left( \frac{\partial d_n}{\partial T} \right)^2 \right) \quad (A-18)$$

Ενώ :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} = \frac{\partial \left[ \left( \frac{\partial B}{\partial T} \sqrt{I} \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{(1+B\sqrt{I})^2} - \frac{2}{1+B\sqrt{I}} \right) \right]}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} = \left( \frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \sqrt{I} \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{(1+B\sqrt{I})^2} - \frac{2}{1+B\sqrt{I}} \right) + \frac{2 \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)^2 I}{(1+B\sqrt{I})^2} \cdot \left( \frac{-1}{1+B\sqrt{I}} + 1 \right) \quad (A-19)$$

Έτσι :

$$\frac{\partial^2 \ln \gamma_n^{DH}}{\partial T^2} = \frac{\partial \left( \frac{\partial F}{\partial T} \cdot P + F \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \right)}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 \ln \gamma_n^{DH}}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} P + 2 \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial P}{\partial T} + F \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \quad (\text{A-20})$$

με αντικατάσταση των όρων από τους παραπάνω υπολογισμούς

Η ίδια τελική σχέση ισχύει και για τα μη συμπυκνώσιμα συστατικά τόσο για την πρώτη όσο και για τη δεύτερη παράγωγο. Η μόνη διαφοροποίηση είναι η διαφορετική σχέση στον όρο F, καθώς και το γεγονός πως πρώτη και δεύτερη παράγωγος του F ισούνται με το 0.

#### Αριθμητικός έλεγχος παραγώγων

Εφόσον υπολογίστηκαν και παρατέθηκαν οι αναλυτικές σχέσεις της πρώτης και της δεύτερης παραγώγου του όρου Debye-Hückel ως προς τη θερμοκρασία είναι αναγκαίο να ελεγχθεί αν αυτές υπολογίστηκαν σωστά. Αυτό μπορεί να ελεγχθεί με αριθμητικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, ο τρόπος που επιλέχθηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας είναι η χρήση του τύπου των εμπρός (forward) πεπερασμένων διαφορών (έδινε το ίδιο αποτέλεσμα με τις central). Έτσι, θεωρώντας ως g τη συνάρτηση  $\ln \gamma_n^{DH}$  η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών δίνει αποτέλεσμα για την παράγωγο συνάρτηση ως προς τη θερμοκρασία, για μια θερμοκρασία T, ίσο με :

$$\frac{\partial g(T)}{\partial T} = \frac{g(T+h) - g(T)}{h} \quad (\text{A-21})$$

Στον παραπάνω τύπο το h αποτελεί το βήμα της παραγωγίσης και η επιλογή του είναι μεγάλης σημασίας, ώστε το αποτέλεσμα να είναι το ορθό. Πιο συγκεκριμένα, το βήμα πρέπει να είναι μικρό για τον ορθότερο υπολογισμό της κλίσης. Ωστόσο, η χρήση πολύ μικρού βήματος, υποδηλώνει όπως φανερώνει ο παραπάνω τύπος διαίρεση με ένα πολύ μικρό αριθμό. Αυτό είναι κάτι επικίνδυνο υπολογιστικά. Χαρακτηριστικά, αν η g αποτελεί ένα άθροισμα όρων με μεγάλους και μικρούς συντελεστές είναι πιθανό έπειτα από τη διαίρεση οι όροι με τους μικρούς συντελεστές να γίνουν πρακτικά αμελητέοι σε σχέση με αυτούς με τους μεγάλους και το τελικό αποτέλεσμα που έχει προκύψει να είναι λάθος. Το βήμα που επιλέχθηκε έπειτα από υπολογιστικές δοκιμές ήταν το  $h = 10^{-6}$  αν και πρακτικά το αποτέλεσμα δε μεταβαλλόταν σχεδόν καθόλου μέχρι και για βήμα  $h = 10^{-9}$

Το αποτέλεσμα λοιπόν που δόθηκε από την αναλυτική σχέση και από αυτή των πεπερασμένων διαφορών για την ίδια σύσταση και θερμοκρασία ήταν πρακτικά το ίδιο. Συγκεκριμένα, για κάθε συστατικό σε μοριακή μορφή η διαφορά της πρώτης παραγώγου ως προς τη θερμοκρασία του όρου  $\ln \gamma_n^{DH}$  με την αντίστοιχη αριθμητική σχέση εντοπιζόταν στο 11<sup>ο</sup> δεκαδικό ψηφίο.

Για τον υπολογιστικό έλεγχο της ορθότητας της αναλυτικής σχέσης της δεύτερης παραγώγου χρησιμοποιήθηκε και πάλι ο τύπος forward πεπερασμένων διαφορών που έχει ήδη παρατεθεί. Αυτή τη φορά βέβαια ως συνάρτηση  $g$  δε θεωρήθηκε ο αρχικός όρος των Debye-Hückel αλλά η πρώτη παράγωγος αυτού ως προς τη θερμοκρασία. Κατά τη σύγκριση της αναλυτικής σχέσης της δεύτερης παραγώγου ως προς τη θερμοκρασία με το αποτέλεσμα που παίρνουμε με την αριθμητική μέθοδο η διαφορά βρίσκεται πάλι στο  $11^\circ$  δεκαδικό ψηφίο.

Επομένως μπορεί να θεωρηθεί με ασφάλεια ότι και οι 2 παράγωγοι υπολογίστηκαν σωστά.

Όσον αφορά τη δεύτερη παράγωγο ήταν δυνατός ο υπολογισμός της τιμής της σε κάποιο σημείο με τη χρήση της αρχικής συνάρτησης (του όρου δηλαδή των Debye-Hückel σαν συνάρτηση  $g$ ) μέσω της σχέσης :

$$\frac{\partial^2 g(T)}{\partial T^2} = \frac{g(x-h) - 2g(x) + g(x+h)}{h^2} \quad (\text{A-22})$$

Ωστόσο, εδώ το πρόβλημα είναι εμφανές. Λόγω της διπλής γραμμικοποίησης που απαιτείται για τη μετάβαση από την αρχική στη δεύτερη παράγωγο μιας συνάρτησης μιας και οι παραπάνω τύποι προκύπτουν από σειρές Taylor το βήμα σε αυτή την περίπτωση είναι υψωμένο στο τετράγωνο. Για αυτό το λόγο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά μικρό βήμα για την παραγωγή. Έπειτα από δοκιμές έγινε φανερό ότι ακόμα και βήμα  $h = 10^{-6}$  δεν έδινε αποτελέσματα που ανταποκρίνονταν στην πραγματικότητα γιατί αυτό υψωνόταν στο τετράγωνο (λόγω των όσων αναλύθηκαν προηγουμένως). Αντίθετα με ένα μικρότερο βήμα, περί το  $h = 10^{-4}$  το αποτέλεσμα προσέγγιζε την πραγματικότητα, αλλά όχι με την ίδια ακρίβεια (στο  $6^\circ$  δεκαδικό) σε σχέση με τον τύπο που χρησιμοποιήθηκε. Για τους παραπάνω λόγους ο τύπος αυτός δε χρησιμοποιήθηκε.

Υπολογισμός πρώτης παραγώγου ως προς mol :

A) Όσον αφορά τα μόρια

Παρατηρώντας τον όρο των Debye-Hückel φαίνεται εξάρτηση από τα mol μορίων να εμφανίζονται:

- Το μοριακό βάρος του μίγματος
- Ο όγκος του μίγματος
- Η πυκνότητα του μίγματος
- Η ιοντική ισχύς
- Η διηλεκτρική σταθερά
- Ο όρος B λόγω της εξάρτησής του από τα προαναφερθέντα μεγέθη

Από δω και στο εξής θα θεωρείται ότι η παραγωγή γίνεται προς το συστατικό i, ενώ τα υπόλοιπα, έστω j, παραμένουν σταθερά.

1) Πρώτη παράγωγος ως προς mol μοριακού βάρους και όγκου

Αρχικά αναγκαίος είναι ο υπολογισμός της παραγώγου του γραμμομοριακού κλάσματος. Για αυτό διακρίνονται δύο περιπτώσεις :

**Παραγωγή γραμμομοριακού κλάσματος που αναφέρεται στο μόριο που παραγωγίζεται :**

Σε αυτή την περίπτωση το προς παραγωγή μέγεθος (mol μορίου) εισέρχεται τόσο στον παρανομαστή μέσω του όρου  $N_{ολικό}$  όσο και στον αριθμητή. Πιο συγκεκριμένα :

$$\frac{\partial x_i'}{\partial n_i} = \frac{\partial \left( \frac{n_i}{N_{ολικό} - \sum_{l=1}^{ions} n_{ions}} \right)}{\partial n_i} = \frac{N_{ολικό} - \sum_{l=1}^{ions} n_{ions} - n_i}{(N_{ολικό} - \sum_{l=1}^{ions} n_{ions})^2}$$

**Παραγωγή γραμμομοριακού κλάσματος που δεν αναφέρεται στο μόριο που παραγωγίζεται:**

Σε αυτή την περίπτωση το προς παραγωγή μέγεθος (mol μορίου) εισέρχεται μόνο στον παρανομαστή μέσω του όρου  $N_{ολικό}$  :

$$\frac{\partial x_j'}{\partial n_i} = \frac{\partial \left( \frac{n_j}{N_{\text{ολικό}} - \sum_{i=1}^{\text{ions}} n_{\text{ions}}} \right)}{\partial n_i} = \frac{-n_j}{(N_{\text{ολικό}} - \sum_{i=1}^{\text{ions}} n_{\text{ions}})^2}$$

Με βάση τις παραπάνω παραγώγους μπορούν να υπολογιστούν :

Παράγωγος μοριακού βάρους:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\sum_{k=1}^{\text{molecules}} x_k' M r_k)}{\partial n_i} &= \quad (A-23) \\ &= \frac{N_{\text{ολικό}} - \sum_{i=1}^{\text{ions}} n_{\text{ions}} - n_i}{(N_{\text{ολικό}} - \sum_{i=1}^{\text{ions}} n_{\text{ions}})^2} \cdot M r_i + \sum_{j=1}^{\text{molecules}-1} \frac{-n_j \cdot M r_j}{(N_{\text{ολικό}} - \sum_{i=1}^{\text{ions}} n_{\text{ions}})^2} \end{aligned}$$

Παράγωγος όγκου:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\sum_{k=1}^{\text{solvents}} \frac{x_k'}{dn_k^*})}{\partial n_i} &= \quad (A-24) \\ &= \frac{N_{\text{ολικό}} - \sum_{i=1}^{\text{ions}} n_{\text{ions}} - n_i}{(N_{\text{ολικό}} - \sum_{i=1}^{\text{ions}} n_{\text{ions}})^2} \cdot \left( \frac{1}{dn_i^*} \right) + \sum_{j=1}^{\text{solvents}-1} \frac{-n_j / dn_j^*}{(N_{\text{ολικό}} - \sum_{i=1}^{\text{ions}} n_{\text{ions}})^2} \end{aligned}$$

(όταν πρόκειται να γίνει παραγωγή ως προς όξινο αέριο, επειδή αυτό δεν εισέρχεται στο παραπάνω άθροισμα, ο πρώτος όρος παραλείπεται).

2) Πρώτη παράγωγος ως προς mol πυκνότητας μίγματος

Εφόσον έχουν υπολογιστεί οι παράγωγοι ως προς mol του μοριακού βάρους και του όγκου ισχύει:



$$\frac{\partial d_s}{\partial n_i} = \frac{\partial \left[ 1000 \cdot \left( \sum_{k=1}^{\text{molecules}} x_k \cdot Mr_k \right) \cdot \frac{1}{\left( \sum_{k=1}^{N_{sol}} \frac{x_k'}{d_{nk}^*} \right)} \right]}{\partial n_i} \quad (\text{A-25})$$

$$= \left( - \frac{1000}{\left( \sum_{k=1}^{N_{sol}} \frac{x_k'}{d_{nk}^*} \right)^2} \cdot \frac{\partial \left( \sum_{k=1}^{\text{solvents}} \frac{x_k'}{d_{nk}^*} \right)}{\partial n_i} \cdot \left( \sum_{k=1}^{\text{molecules}} x_k' Mr_k \right) \right)$$

$$+ \left( \frac{1000}{\left( \sum_{k=1}^{N_{sol}} \frac{x_k'}{d_{nk}^*} \right)} \cdot \frac{\partial \left( \sum_{k=1}^{\text{molecules}} x_k' Mr_k \right)}{\partial n_i} \right)$$

3) Πρώτη παράγωγος ως προς mol ιοντικής ισχύος

Σε αυτό τον όρο η εξάρτηση από τα mol εισάγεται στη molality. Γενικά για τη molality ισχύει :

$$m_k = \left( \frac{x_{ion}}{1 - \sum_{k=1}^{N_{ions}} x_k} \right) \cdot \left( \frac{1}{\sum_{k=1}^{\text{molecules}} x_k' Mr_k} \right)$$

ενώ :

$$\frac{\partial \left( \frac{x_{ion}}{1 - \sum_{k=1}^{N_{ions}} x_k} \right)}{\partial n_i} = \frac{-n_{ion}}{\left( N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions} \right)^2}$$

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{\sum_{k=1}^{\text{molecules}} x_k' Mr_k} \right)}{\partial n_i} = - \frac{1}{\left( \sum_{k=1}^{\text{molecules}} x_k' Mr_k \right)^2} \cdot \frac{\partial \left( \sum_{k=1}^{\text{molecules}} x_k' Mr_k \right)}{\partial n_i}$$

Έτσι τελικά :

(A-26)

$$\begin{aligned} \frac{\partial I}{\partial n_i} = & \\ = 0,5 \cdot \sum_{k=1}^{N_{ions}} & \left( \left( \frac{-n_{ion}}{(N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions})^2} \cdot \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' Mr_k} \right) \right. \\ & - \left( \frac{n_{ion}}{(N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions})} \cdot \frac{1}{(\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' Mr_k)^2} \right. \\ & \left. \left. \cdot \frac{\partial (\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' Mr_k)}{\partial n_i} \right) \cdot z_{ion} \right) \end{aligned}$$

4) Πρώτη παράγωγος ως προς mol διηλεκτρικής σταθεράς

Εξάρτηση από τα mol των μορίων εμφανίζεται στον όρο  $\frac{x_2'}{V}$ . Έχοντας ήδη αναφέρει ότι ο δείκτης 2 αναφέρεται στην εκάστοτε αμίνη προκύπτουν για τον παραπάνω όρο δύο περιπτώσεις :

**Παραγωγή ως προς μόριο διαφορετικό της αμίνης 2**

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left( \frac{x_2'}{V} \right)}{\partial n_i} &= \frac{\partial \left( \left( \frac{n_{amine}}{(N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions})} \right) \cdot \left( \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=solvents} \frac{x_k'}{dn_k^*}} \right) \right)}{\partial n_i} \Rightarrow \\ \frac{\partial \left( \frac{x_2'}{V} \right)}{\partial n_i} &= \left( - \frac{n_{amine}}{(N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions})^2} \cdot \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=solvents} \frac{x_k'}{dn_k^*}} \right) \\ & - \left( \frac{n_{amine}}{(N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions})} \cdot \frac{1}{(\sum_{k=1}^{k=solvents} \frac{x_k'}{dn_k^*})^2} \cdot \frac{\partial \left( \sum_{k=1}^{k=solvents} \frac{x_k'}{dn_k^*} \right)}{\partial n_i} \right) \end{aligned}$$

**Παραγωγή ως προς την αμίνη που αναφέρεται ο όρος 2**

$$\frac{\partial \left( \frac{x_2'}{V} \right)}{\partial n_i} = \frac{\partial \left( \left( \frac{n_{amine}}{N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions}} \right) \cdot \left( \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=solvents} \frac{x_k'}{dn_k^*}} \right) \right)}{\partial n_i} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left( \frac{x_2'}{V} \right)}{\partial n_i} &= \left( \frac{(N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions}) - n_{amine}}{(N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions})^2} \cdot \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=solvents} \frac{x_k'}{dn_k^*}} \right) \\ &\quad - \left( \frac{n_{amine}}{N_{ολικό} - \sum_{i=1}^{ions} n_{ions}} \cdot \frac{1}{\left( \sum_{k=1}^{k=solvents} \frac{x_k'}{dn_k^*} \right)^2} \cdot \frac{\partial \left( \sum_{k=1}^{k=solvents} \frac{x_k'}{dn_k^*} \right)}{\partial n_i} \right) \end{aligned}$$

Δηλαδή η κυριότερη διαφορά παρατηρείται στο πρώτο κλάσμα μεταξύ των 2 περιπτώσεων.

Άρα για μία αμίνη :

$$\frac{\partial D_k}{\partial n_i} = \frac{\partial \left[ D_1 + \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2D_2} - (D_1 - 1) \right] \cdot x_2' \cdot \frac{V_2}{V} \right]}{\partial n_i} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial D_k}{\partial n_i} = \left[ \frac{(D_2 - 1) \cdot (2D_2 + 1)}{2D_2} - (D_1 - 1) \right] \cdot V_2 \cdot \frac{\partial \left( \frac{x_2'}{V} \right)}{\partial n_i} \quad (A-27)$$

και για μίγμα αμινών :

$$\frac{\partial D}{\partial n_i} = \sum_{k=1}^{amines} x_k^* \cdot \frac{\partial D_k}{\partial n_i} \quad (A-28)$$

5) Πρώτη παράγωγος ως προς τον όρο B

Η παραγωγή αυτή είναι πλέον δυνατή αφού έχουν υπολογιστεί οι επιμέρους παράγωγοι :

$$\frac{\partial B}{\partial n_i} = \frac{\partial \left[ \frac{6,359696 \cdot d_s^{\frac{1}{2}}}{(D \cdot T)^{\frac{1}{2}}} \right]}{\partial n_i} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial B}{\partial n_i} = \frac{6,359696}{\sqrt{T}} \cdot \frac{\sqrt{D}}{2\sqrt{d_s}} \cdot \frac{\left(\frac{\partial d_s}{\partial n_i}\right) D - d_s \cdot \left(\frac{\partial D}{\partial n_i}\right)}{D^2} \quad (\text{A-29})$$

Άρα για τον όρο F ισχύει :

Στην περίπτωση συμπακνώσιμων

$$F = 1032,379865 \cdot M_n \cdot \frac{1}{d_n}$$

και κατά επέκταση :

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{\partial \left( 1032,379865 \cdot M_n \cdot \frac{1}{d_n} \right)}{\partial n_i} = 0 \quad (\text{A-30})$$

Στην περίπτωση όξινων αερίων ή γενικώς μη συμπακνώσιμων συστατικών

$$F = \frac{4M_n}{(1,5)^3}$$

και :

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{\partial \left( \frac{4M_n}{(1,5)^3} \right)}{\partial n_i} = 0 \quad (\text{A-31})$$

(με προσοχή όπως έχει ήδη τονιστεί να πρέπει να δοθεί στην παράγωγο του όγκου)

Ενώ ο όρος P έχει την ίδια μορφή για όλα τα μόρια :

$$\frac{\partial P}{\partial n_i} = \frac{\partial \left( 1 + B\sqrt{I} - \frac{1}{1 + B\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + B\sqrt{I}) \right)}{\partial n_i} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial P}{\partial n_i} = \left( \frac{\partial B}{\partial n_i} \sqrt{I} + \frac{B}{2\sqrt{I}} \frac{\partial I}{\partial n_i} \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{(1 + B\sqrt{I})^2} - \frac{2}{1 + B\sqrt{I}} \right) \quad (\text{A-32})$$

Ενώ η τελική σχέση είναι :

$$\frac{\partial \ln \gamma_n^{DH}}{\partial n_i} = \frac{\partial [F \cdot P]}{\partial n_i} = \frac{\partial F}{\partial n_i} \cdot P + F \cdot \frac{\partial P}{\partial n_i} \xrightarrow{\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_n^{DH}}{\partial n_i} = F \cdot \frac{\partial P}{\partial n_i} \quad (\text{A-33})$$

B) Όσον αφορά τα ιόντα

Έπειτα από αναλυτικές πράξεις διαπιστώθηκε το αναμενόμενο, ότι δηλαδή παρά το γεγονός ότι τα ιόντα υπεισέρχονται στους όρους της πυκνότητας και της διηλεκτρικής σταθεράς έμμεσα (λόγω της κανονικοποίησης στα γραμμομοριακά κλάσματα των μορίων) μια μικρή μεταβολή στη συγκέντρωσή τους δεν επηρεάζει τα μεγέθη αυτά. Δηλαδή αν συμβολίσουμε κατά αντιστοιχία με την περίπτωση των μορίων ως  $i$  το ιόν ως προς το οποίο κάθε φορά παραγωγίζω και ως  $j$  τα υπόλοιπα ιόντα που δεν παραγωγίζονται ισχύει :

$$\frac{\partial d_s}{\partial n_i} = 0 \quad (\text{A-34})$$

$$\frac{\partial D}{\partial n_i} = 0 \quad (\text{A-35})$$

και κατά επέκταση εφόσον  $B = 6,359696 \cdot \frac{d_s^{1/2}}{(D \cdot T)^{1/2}}$  :

$$\frac{\partial B}{\partial n_i} = 0 \quad (\text{A-36})$$

Η ουσιαστική εξάρτηση εμφανίζεται στην ιοντική ισχύ μέσω του όρου της molality. Αναλυτικά :

$$m_k = \left( \frac{x_{ion}}{1 - \sum_{k=1}^{N_{ions}} x_k} \right) \cdot \left( \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' M r_k} \right)$$

Για την παράγωγο του πρώτου κλάσματος εμφανίζονται 2 περιπτώσεις :

**Ο όρος  $x_{ion}$  αναφέρεται στο ιον ως προς το οποίο υπολογίζεται η παράγωγος**

$$\frac{\partial \left( \frac{x_{ion}}{1 - \sum_{k=1}^{N_{ions}} x_k} \right)}{\partial n_i} = \frac{\partial \left( \frac{n_i}{N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions}} \right)}{\partial n_i} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \left( \frac{x_{ion}}{1 - \sum_{k=1}^{N_{ions}} x_k} \right)}{\partial n_i} = \frac{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions} + n_i)}{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions})^2}$$

**Ο όρος  $x_{ion}$  αναφέρεται σε ιον ως προς το οποίο δεν υπολογίζεται η παράγωγος**

$$\frac{\partial \left( \frac{x_{ion}}{1 - \sum_{k=1}^{N_{ions}} x_k} \right)}{\partial n_i} = \frac{n_j}{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions})^2}$$

Για το δεύτερο όρο του γινομένου της molality πρέπει να υπολογιστεί η παράγωγος του Mr του μίγματος. Στην περίπτωση των ιόντων προκύπτει με κατάλληλες πράξεις :

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' M r_k} \right)}{\partial n_i} = \sum_{k=1}^{N_{molecules}} \frac{n_k M r_k}{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions})^2}$$

δηλαδή παράγωγος ίδια ανεξάρτητα του ιόντος ως προς το οποίο γίνεται η παραγωγή :

Έτσι τελικά για την ιοντική ισχύ ισχύει :

$$\frac{\partial I}{\partial n_i} = \frac{\partial(0.5 \sum_{k=1}^{n_{ions}} m_k z_k^2)}{\partial n_i} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial I}{\partial n_i} = 0,5 \cdot \left( \frac{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions} + n_i)}{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions})^2} \cdot \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' M r_k} \right. \tag{A-37}$$

$$\left. - \frac{n_i}{N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions}} \cdot \frac{1}{(\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' M r_k)^2} \right.$$

$$\cdot \sum_{k=1}^{N_{molecules}} \frac{n_k M r_k}{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions})^2} \cdot z_i^2 + 0,5$$

$$\cdot \sum_{j=2}^{N_{ions}} \left( \frac{n_j}{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions})^2} \cdot \frac{1}{\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' M r_k} \right.$$

$$\left. - \frac{n_j}{N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions}} \cdot \frac{1}{(\sum_{k=1}^{k=molecules} x_k' M r_k)^2} \right.$$

$$\left. \cdot \sum_{k=1}^{N_{molecules}} \frac{n_k M r_k}{(N_{ολικό} - \sum_{k=1}^{ions} n_{kions})^2} \cdot z_j^2 \right)$$

Για τον όρο F ισχύει ότι αναλύθηκε και στην περίπτωση των μορίων. Αποτελεί δηλαδή για την περίπτωση παραγωγίσις ως προς mol μια σταθερά που μεταβάλλεται ανάλογα με το αν ο όρος Debye-Huckel αναφέρεται σε διαλύτη ή όξινο αέριο.

Για τον όρο P ισχύει στην περίπτωση των ιόντων :

$$\frac{\partial P}{\partial n_i} = \frac{\partial \left( 1 + B\sqrt{I} - \frac{1}{1 + B\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + B\sqrt{I}) \right)}{\partial n_i} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial P}{\partial n_i} = \left( \frac{B}{2\sqrt{I}} \frac{\partial I}{\partial n_i} \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{(1 + B\sqrt{I})^2} - \frac{2}{1 + B\sqrt{I}} \right) \tag{A-38}$$

ενώ :

$$\frac{\partial \ln \gamma_n^{DH}}{\partial n_i} = F \cdot \frac{\partial P}{\partial n_i} \tag{A-39}$$

### Αριθμητικός έλεγχος πρώτης παραγώγου ως προς $m$

Όπως και στην περίπτωση της παραγώγου ως προς τη θερμοκρασία για τη μετάβαση από την αρχική συνάρτηση  $g$  στην πρώτη παράγωγο της χρησιμοποιήθηκε ο forward τύπος πεπερασμένων διαφορών ώστε να εξεταστεί αν η αναλυτική σχέση είναι σωστή. Ωστόσο, επειδή στη συγκεκριμένη περίπτωση η παραγωγή αναφέρεται σε γραμμομόρια που αριθμητικά παίρνουν αρκετά μικρότερη τιμή της θερμοκρασίας (μιας και τα γραμμομόρια των ιόντων είναι σε κάθε περίπτωση λίγα) το βήμα ήταν ανάγκη να είναι μικρότερο. Με δοκιμές παρατηρήθηκε ότι ένα βήμα που έδινε ικανοποιητικά αποτελέσματα ήταν το  $h = 10^{-8}$ .

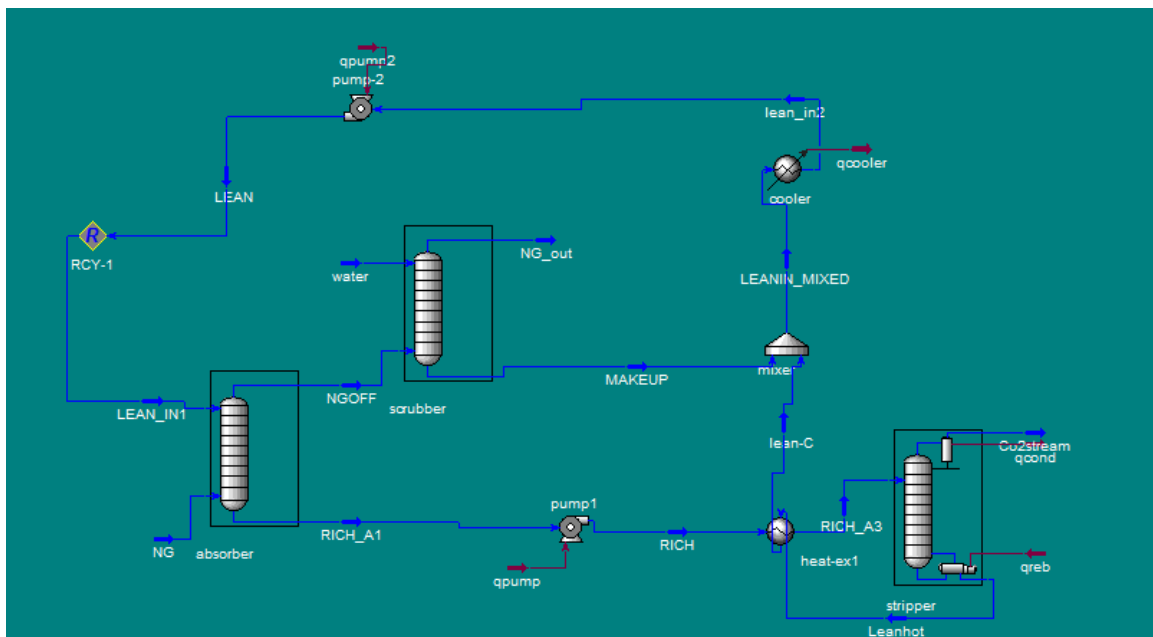
Η ακρίβεια με το συγκεκριμένο βήμα παραγωγίζοντας ως προς κάθε συστατικό κυμαινόταν στο 7<sup>ο</sup> δεκαδικό ψηφίο και κρίθηκε αρκετά ικανοποιητική δεδομένων των ιδιοτήτων της παραγώγου αυτής.



## Παράρτημα Β: Φυσικό αέριο

Όπως έχει αναλυθεί, στην περίπτωση του φυσικού αερίου πρέπει να χρησιμοποιηθεί το Amine Package του Unisim για προσομοίωση μιας και δύναται σε ένα βαθμό να προσομοιώσει την αλληλεπίδραση του μεθανίου με υδατικά διαλύματα αμίνης MEA, που είναι η αμίνη που μπορεί να επιτύχει την επιθυμητή προδιαγραφή καθαρισμού, σε αντίθεση με την MDEA. Βέβαια, η αδυναμία αυτού και άλλων πακέτων να περιγράψουν βαρύτερους υδρογονάνθρακες σε περιπτώσεις φυσικού αερίου, οδήγησε στην δημιουργία μιας τροφοδοσίας στην προσομοίωση που ακολουθεί, όπου δεν αναπαριστά στο ακέραιο μια τροφοδοσία φυσικού αερίου, μιας και για να παρθούν όσο το δυνατό πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα δε χρησιμοποιήθηκαν βαρύτεροι του μεθανίου υδρογονάνθρακες. Αντίθετα, όλη η σύσταση τους ενσωματώθηκε στο μεθάνιο. Επίσης, ως όξινο αέριο χρησιμοποιήθηκε μόνο διοξείδιο του άνθρακα, μιας και η σύσταση όξινων αερίων ποικίλλει από κοίτασμα σε κοίτασμα.

Συνοπτικά, μιας και παρόμοια διεργασία έχει ήδη αναλυθεί το διάγραμμα ροής είναι το ακόλουθο:



Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής καθαρισμού φυσικού αερίου με Unisim

Ενώ ξεκινώντας από την αρχή του διαγράμματος χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη τυπική τροφοδοσία φυσικού αερίου για χάρη της προσομοίωσης :

Πίνακας 23: Τυπική σύσταση φυσικού αερίου στην είσοδο της διεργασίας

<b>Τροφοδοσία φυσικού αερίου</b>	
Παροχή (kmol/hr)	21210
Πίεση (bar)	3,6
Θερμοκρασία ( Celsius )	37,78
Σύσταση (mol%)	
H <sub>2</sub> O	0,01
CO <sub>2</sub>	0,13
N <sub>2</sub>	0,02
CH <sub>4</sub>	0,84

και η ακόλουθη τροφοδοσία διαλύτη έπειτα από την επίτευξη μόνιμων συνθηκών:

Πίνακας 24: Τροφοδοσία διαλύτη διεργασίας γλύκανσης αερίου

<b>Διαλύτης (30% w/w MEA)</b>	
Παροχή (kmol/hr)	67970
Πίεση (bar)	3,2
Θερμοκρασία ( Celsius )	46,11
Σύσταση (mol%)	
H <sub>2</sub> O	0,8684
CO <sub>2</sub>	0,0219
MEA	0,1097

δηλαδή MEA 30%w/w με ένα λόγο ανθράκωσης διοξειδίου ίσο με 0,2. Επίσης να τονιστεί ότι τόσο η θερμοκρασία του φυσικού αερίου όσο και του εισερχόμενου διαλύτη δεν είναι τυχαίες. Είναι τυπικές θερμοκρασίες εισόδου. Η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο ρευμάτων έχει βρεθεί πως πρέπει να είναι, όπως και έγινε, 15 F για την αποφυγή συμπύκνωσης των υδρογονανθράκων. Αν αυτή η συμπύκνωση λάμβανε χώρα θα δημιουργούνταν φυσαλίδες και δε θα ήταν δυνατή η μέγιστη δυνατή επαφή υγρού-αερίου με αποτέλεσμα η απορρόφηση να μειωθεί δραματικά.

Η στήλη απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ίδια σε χαρακτηριστικά όπως και στην περίπτωση των απαιριών, με μόνη κατασκευαστική διαφορά να αποτελεί το ύψος της, μιας και στη συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιούνται υψηλότερες στήλες απορρόφησης. Για αυτό στην περίπτωση αυτή οι θεωρητικές βαθμίδες ήταν 20 και όχι 4.

Η δεύτερη διαφορά μεταξύ των στηλών απορρόφησης, που έγκειται όμως στα λειτουργικά χαρακτηριστικά τους, ήταν η πίεση λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του gas sweetening, η πίεση λειτουργίας δεν είναι σταθερή και ίση με την ατμοσφαιρική όπως στα απαέρια. Αντίθετα, αυτή όπως και η ροή του εισερχόμενου διαλύτη μεταβάλλονται με σκοπό την

διατήρηση της θερμοκρασίας εξόδου του πλούσιο σε διοξείδιο ρεύματος της στήλης περί τους 60°C και ταυτόχρονα της έξοδο του <<καθαρισμένου>> αερίου της στήλης σε μια κατά μοί σύσταση  $CO_2$  ίση με 2,5 %. Όταν ικανοποιήθηκαν αυτές οι απαιτήσεις προέκυψε η ροή που φαίνεται παραπάνω και μια πίεση λειτουργίας απορροφητήρα 3,2 bar.

Συνεχίζοντας τη περιγραφή της διεργασίας, κατά τα γνωστά, το πλούσιο σε διοξείδιο ρεύμα που εξέρχεται από τη βάση του απορροφητήρα θα υποστεί μια άνοδο της πίεσης του στα 9,2 bar για την αποφυγή δημιουργίας όξινου αερίου στον εναλλάκτη που ακολουθεί. Στη συνέχεια μετά την διέλευση από τον εναλλάκτη και τη θέρμανση του σε μια θερμοκρασία κοντά στους 107°C εισέρχεται στη τέταρτη θεωρητική βαθμίδα μιας στήλης αναγέννησης ίδια σε λειτουργικά και κατασκευαστικά χαρακτηριστικά με αυτή των απαερίων, με μόνη διαφορά το ισοδύναμο ύψος 18 θεωρητικών βαθμίδων.

Από την κορυφή της στήλης απογύμνωσης, έπειτα από συμπύκνωση του ρεύματος στους 40°C σε μερικό συμπυκνωτήρα, αποχωρεί ένα ρεύμα διοξειδίου 95,5% κατά μοί  $CO_2$  για περαιτέρω επεξεργασία. Από την βάση, σε μια θερμοκρασία 117,5°C αποχωρεί το απαλλαγμένο από μεγάλη ποσότητα διοξειδίου υδατικό διάλυμα αλκανολαμίνης που κατά σειρά ψύχεται, τροφοδοτείται με επιπλέον νερό, ψύχεται ξανά και συμπιέζεται για να γίνει όπως η αρχική τροφοδοσία και να κλείσει η ανακύκλωση.

Γενικά η προδιαγραφή που προαναφέρθηκε ικανοποιείται στο ρεύμα που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης απορρόφησης. Έτσι έγινε και σε αυτή την περίπτωση. Ωστόσο, λόγω της πτητικότητας της MEA χρησιμοποιήθηκε μια στήλη έκπλυσης για τη δέσμευσή της, όμοια με αυτή των απαερίων. Όμως εκτός από τη MEA δέσμευσε από το απαέριο και πολύ μικρό ποσοστό διοξειδίου. Έτσι, το τελικό φυσικό αέριο έχει σύσταση :

Πίνακας 25 : Ρεύμα εξόδου φυσικού αερίου (εξέρχεται από τη στήλη έκπλυσης)

Έξοδος φυσικού αερίου	
Παροχή (kmol/hr)	20170
Πίεση (bar)	3,2
Θερμοκρασία ( Celsius )	62,61
Σύσταση (mol%)	
H <sub>2</sub> O	0,060612
CO <sub>2</sub>	0,24951
N <sub>2</sub>	0,021032
MEA	0
CH <sub>4</sub>	0,883269

## Παράρτημα Γ : Υπολογισμένες παράμετροι

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας υπολογίστηκαν διάφορες παράμετροι με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Έτσι, για μια σχέση της μορφής :

$$PoI(i,j) = A_{i,j} + B_{i,j} \cdot (T - 298,15) + C_{i,j} \cdot (T - 298,15)^2$$

Οι παράμετροι που προέκυψαν ήταν οι ακόλουθες:

Πίνακας 26: Υπολογισμένες παράμετροι με το UMR-PRU

n	m	$A_{nm} (K)$	$B_{nm} (-)$	$C_{nm} (K^{-1})$	$A_{mn} (K)$	$B_{mn} (-)$	$C_{mn} (K^{-1})$
MDEA	$CH_4$	686,748	-0,721	-0,009	319,295	-6,621	0,034
MDEA	$C_2H_6$	875,797	-3,066	-0,010	34,930	-2,617	0,006
MDEA	$N_2$	-8,629	-1,176	0	499,634	0,936	0
$CH_4$	MDEA+	0	0	0	1150	0	0
$CH_4$	H3O+	0	0	0	0	0	0
$CH_4$	OH-	0	0	0	0	0	0
$CH_4$	HCO3-	0	0	0	0	0	0
$CH_4$	$CO_3^{2-}$	0	0	0	0	0	0
MEA	$CH_4$	647,910	-0,660	-0,011	1101,425	-1,855	0,054
MEA	$C_2H_6$	544,367	3,423	-0,062	689,217	-6,530	0,060
MEA	$N_2$	245,235	-0,810	0	482,004	0,080	0

Βέβαια, επειδή στον παραπάνω πίνακα οι παράμετροι στρογγυλοποιούνται στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο, στο κυρίως μέρος της εργασίας μπορούν να βρεθούν με όλα τα δεκαδικά τους ψηφία.