



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ &  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Διαχωρισμός του αζεοτροπικού μίγματος διοξειδίου  
του άνθρακα - αιθανίου μέσω εκχυλιστικής απόσταξης

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γαλάτεια - Μαρία Ρήγου

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΕΠΑΜΕΙΝΩΝΔΑΣ ΒΟΥΤΣΑΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2020



*Στον Παύλο μου*



## Ευχαριστίες

Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κο Επανεινώνδα Βουτσά, για την ιδέα του τόσο ενδιαφέροντος προς μελέτη θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα ζήτημα που αφορά στη σύγχρονη βιομηχανία. Η συνεχής καθοδήγηση και παρουσία του κατά τη διάρκεια αυτών των μηνών -παρ' όλες τις δυσκολίες τής από απόσταση επικοινωνίας- ήταν καθοριστικές για τη διεκπεραίωση της εργασίας.

Παράλληλα, πολύτιμη ήταν η συμβολή της κας Ειρήνης Πετροπούλου, η οποία υπήρξε πάντα διαθέσιμη για την επίλυση αποριών και τεχνικών δυσκολιών, παρά το επιβαρυσμένο πρόγραμμά της. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κο Στάθη Σκούρα, μηχανικό της εταιρείας «Equipor» και επιστημονικό συνεργάτη του εργαστηρίου θερμοδυναμικής του τομέα «Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων», ο οποίος αποτέλεσε το συνδετικό κρίκο με σκοπό τη μελέτη και τη βελτιστοποίηση διεργασιών της νορβηγικής πετρελαϊκής βιομηχανίας.

Αυτή η εργασία αποτελεί το τέλος μιας διαδρομής πέντε μοναδικών φοιτητικών χρόνων, ανεκτίμητο κομμάτι των οποίων είναι οι φίλοι και συμφοιτητές μου, καθώς και οι καθηγητές που μας ενέπνευσαν και μας μετέδωσαν τη δύναμη της γνώσης. Ένα μεγάλο ευχαριστώ για την κοινή μας πορεία και τις όμορφες στιγμές μαζί.

Φυσικά, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους γονείς και την οικογένειά μου, στους οποίους χρωστώ ένα μεγάλο ευχαριστώ, για όλη τη στήριξη, τις συμβουλές και την πρόνοιά τους όλα τα περασμένα χρόνια.



## Περίληψη

Η παγκόσμια τάση για τον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία φυσικού αερίου να στραφεί σε στρατηγικές δέσμευσης και επαναχρησιμοποίησης του CO<sub>2</sub> που περιέχεται στα κοιτάσματα. Κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου, απομακρύνονται σταδιακά οι βαρείς υδρογονάνθρακες από την τροφοδοσία υγρών φυσικών αερίου, με σκοπό την παραγωγή καθαρών ρευμάτων. Εξαιρέση αποτελεί το μίγμα διοξειδίου του άνθρακα και αιθανίου το οποίο σχηματίζει αζεότροπο, δυσκολεύοντας το διαχωρισμό μεταξύ τους. Έτσι, γεννήθηκε η ιδέα για τη μελέτη της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης στο μίγμα CO<sub>2</sub> - αιθανίου, μέσω προσομοίωσης σε περιβάλλον Aspen Plus και Aspen Hysys. Η δέσμευση και η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, προϋποθέτει την απομάκρυνσή του από τα επεξεργασμένα προϊόντα της μονάδας έτσι ώστε να μην οδηγηθεί σε ρεύμα off-gas, διαδικασία που αποτελεί πρόκληση για την παρούσα διπλωματική εργασία.

Για την εξαγωγή ορθών συμπερασμάτων στις προσομοιώσεις απαιτείται κατάλληλη θερμοδυναμική μοντελοποίηση, η οποία και πραγματοποιείται στο πρώτο μέρος της εργασίας. Μελετούνται τα δυαδικά μίγματα που περιέχουν CO<sub>2</sub> και υδρογονάνθρακες σε υψηλή σύσταση και εξετάζονται οι παράμετροι που καθορίζουν τις διαμοριακές σχέσεις στις καταστατικές εξισώσεις Peng-Robinson και SRK. Για την ακριβή περιγραφή των δυαδικών μιγμάτων υδρογονανθράκων με CO<sub>2</sub> και κυρίως του αζεοτρόπου CO<sub>2</sub> - αιθανίου, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση του συντελεστή αλληλεπίδρασης,  $k_{ij}$ , σε δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, μειώνοντας έτσι τα σφάλματα μεταξύ πειραματικών σημείων και υπολογισμών των καταστατικών εξισώσεων.

Αρχικά, μελετάται ένα βιβλιογραφικό case study που αποτελείται από μια συστοιχία δύο στηλών, μια στήλη εκχυλιστικής απόσταξης και μια στήλη ανάκτησης του απαιτούμενου - για την απόσταξη - διαλύτη. Η προσομοίωση πραγματοποιείται στο λογισμικό Aspen Plus, όπου και αναπαράγονται τα αποτελέσματα σε σχέση με τη βιβλιογραφία, ενώ επίσης πραγματοποιείται σύγκριση της απόδοσης αλλά και των ενεργειακών απαιτήσεων με τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα που μελετήθηκαν. Αποδεικνύεται ότι η Peng-Robinson αποτελεί την καταλληλότερη καταστατική εξίσωση για την περιγραφή της συγκεκριμένης διεργασίας, βάσει της οποίας και λαμβάνει χώρα παραμετρική ανάλυση των λειτουργικών συνθηκών των στηλών με σκοπό την κατανόηση της επιρροής του είδους και της ποσότητας του διαλύτη, αλλά και των σχεδιαστικών χαρακτηριστικών των στηλών. Συμπεραίνεται ότι η βιβλιογραφική έρευνα πραγματοποιείται στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας ενώ η διάταξη επιτυγχάνει το βέλτιστο διαχωρισμό.

Στη συνέχεια, μελετάται το case study προσθήκης διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης στη μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου στο Kårstø της εταιρείας Equinor στη Νορβηγία. Αρχικά προσομοιώνεται η υπάρχουσα μονάδα, βάσει των δεδομένων που λήφθηκαν από την Equinor, ενώ στη συνέχεια γίνεται η προσθήκη της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης με στόχο το διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος CO<sub>2</sub> / αιθανίου και την παραγωγή τελικών προϊόντων. Για το σκοπό αυτό μελετούνται ως διαλύτες όλα τα πιθανά ρεύματα πυθμένα των αποστακτικών στηλών της υφιστάμενης διεργασίας και πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση για διάφορες λειτουργικές συνθήκες με στόχο την πρόταση της καλύτερης δυνατής διαμόρφωσης για αυτό το σκοπό. Αποδεικνύεται ότι ο διαλύτης C4+, ο οποίος προέρχεται από τον πυθμένα της στήλης depropanizer,

οδηγεί στα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Με τη χρήση του συγκεκριμένου διαλύτη επιτυγχάνεται ανάκτηση CO<sub>2</sub> σε ποσοστό 77.2 % ως προς την τροφοδοσία της μονάδας, αυξάνοντας τις ενεργειακές απαιτήσεις κατά 12.8 % σε σχέση με την υφιστάμενη μονάδα. Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε εκτιμώμενες δαπάνες ενέργειας που ανέρχονται στα 6.0 MJ ανά κιλό δεσμευόμενου CO<sub>2</sub>, γεγονός που χρίζει τη διεργασία ως μια αξιολογη πρόταση προς εφαρμογή στη μονάδα της Equinor.

Λέξεις κλειδιά: επεξεργασία φυσικού αερίου, αζεοτροπικό μίγμα CO<sub>2</sub> / αιθανίου, εκχυλιστική απόσταξη, προσομοίωση, θερμοδυναμική αξιολόγηση, παραμετρική ανάλυση συνθηκών λειτουργίας, αριστοποίηση μονάδας



## Abstract

### *Separation of Carbon Dioxide / Ethane azeotropic mixture using extractive distillation*

The global tendency to reduce carbon emissions is leading the natural gas industry to innovate approaches for capturing and reusing the CO<sub>2</sub> that is contained in the gas fields. During the natural gas processing heavier hydrocarbons are removed from the natural gas liquids to produce pure component streams. The carbon dioxide - ethane mixture forms an azeotrope, making more difficult the separation between them. Here we explore the reduction of carbon dioxide emissions by simulating an extractive distillation process to separate carbon dioxide from a CO<sub>2</sub> / ethane azeotropic mixture using Aspen Plus and Aspen Hysis environments. The capture and subsequent use of the carbon dioxide in useful industrial needs, requires its removal from the processed plant's products, preventing it from reaching off-gas streams - a challenging process which provides the motivation for this thesis.

The first part of this study uses thermodynamic modeling to investigate the intermolecular relations and parameters of CO<sub>2</sub> / hydrocarbon binary mixtures containing CO<sub>2</sub> and certain hydrocarbons in high fractions, utilizing Peng-Robinson and SRK equations of state. The correlation between the interaction parameter  $k_{ij}$  with the VLE phase equilibrium data is used to more accurately predict the behaviour of the CO<sub>2</sub> binary mixtures, focusing on the CO<sub>2</sub> / ethane azeotrope. This resulted in a reduction of the average deviations between the experimental and the calculated points.

A literature case study is then examined for proof of concept, containing two columns in series - an extractive distillation and a simple distillation column - for recovering the solvent required for the distillation. The simulation effectively reproduces the literature results, including the energy and efficiency comparison between the two thermodynamic models. It is proved that the Peng-Robinson equation gives a better prediction of the above process and enables a parametric analysis of the operating conditions, leading to a more comprehensive understanding of the solvent's type and quantity influence and also the column design characteristics. It is confirmed that the literature study was simulated at the most appropriate operating conditions to achieve optimum separation.

Finally, a real life case study is examined, involving the addition of an extractive distillation column at the Equinor natural gas processing plant at Kårstø, Norway. The current existing facility is initially simulated using data and conditions received from Equinor, and the new extractive distillation process to separate the CO<sub>2</sub> / ethane azeotropic process and produce the final products is then designed and added to the model. The solvents from all the possible streams of the existing distillation columns are consequently analyzed, and a parametric analysis is carried out at different operation conditions in order to recommend the optimum conformation for the plant. It is concluded that the solvent C4+ (which is the depropanizer's column bottom product), reaches the maximum possible purity. Using this solvent, the recovery of CO<sub>2</sub> achieved is 77.2 % mol with respect to the feed, increasing the energy demands by 12.8 % in comparison to the original unit. This corresponds to an estimated energy demand of 6.0 MJ per kilo of captured CO<sub>2</sub>, rendering the process a feasible option which could be applied in Equinor's plant.

Key words: natural gas processing, CO<sub>2</sub> / ethane azeotropic mixture, extractive distillation, simulation, thermodynamical assessment, parametric analysis of operating conditions, plant optimization

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	i
Περίληψη.....	iii
Abstract .....	v
Ευρετήριο πινάκων.....	ix
Ευρετήριο σχημάτων .....	xi
1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Σκοπός διπλωματικής εργασίας .....	1
1.2 Φυσικό αέριο: Διύλιση, Επεξεργασία, Δέσμευση CO <sub>2</sub> .....	3
1.3 Καταστατικές εξισώσεις & Θερμοδυναμική μοντελοποίηση .....	6
1.3.1 Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson .....	6
1.3.2 Η καταστατική εξίσωση SRK .....	7
1.3.3 Πολυσυστατικά μίγματα .....	8
1.4 Δομές και Αλληλεπίδραση μορίων .....	10
1.5 Περιγραφή διεργασίας εκχυλιστικής απόσταξης.....	11
1.6 Εναλλακτικές τεχνολογίες διαχωρισμού .....	15
1.6.1 Απορρόφηση με αλκυλοαμίνες (διαιθανολαμίνη) .....	15
1.6.2 Κρυογενική Τεχνολογία.....	16
1.6.3 Διαχωρισμός με μεμβράνες .....	17
1.7 Οικονομική αποτίμηση τεχνολογιών διαχωρισμού .....	19
1.8 Περιγραφή προσομοιωτή Aspen Plus & Aspen Hysys .....	21
2 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση .....	23
2.1 Αξιολόγηση προϋπαρχουσών παραμέτρων της βάσης δεδομένων σε περιβάλλον Aspen Plus .....	25
2.1.1 Δυαδικό μίγμα διοξειδίου του άνθρακα - αιθανίου .....	25
2.1.2 Δυαδικά μίγματα διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου, αιθανίου με υδρογονάνθρακες (C1-C5) .....	29
2.2 Συντελεστές αλληλεπίδρασης μετά από προσαρμογή σε περιβάλλον Aspen Plus .....	32
3 Σύγκριση με βιβλιογραφική προσομοίωση σε περιβάλλον Aspen Plus .....	35
3.1 Παρουσίαση συνθηκών λειτουργίας-Δεδομένα προσομοίωσης.....	35
3.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης .....	37
3.3 Σύγκριση & Συμπεράσματα βιβλιογραφικής προσομοίωσης .....	39
3.4 Παραμετρική ανάλυση βιβλιογραφικής προσομοίωσης.....	41
3.4.1 Στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.....	41
3.4.2 Στήλη ανάκτησης.....	46
4 Προσομοίωση case study Equinor σε περιβάλλον Aspen Hysys .....	49
4.1 Εισαγωγή .....	49
4.2 Διάγραμμα ροής της διεργασίας.....	50

4.3	Λειτουργικές παράμετροι προσομοίωσης .....	54
4.4	Προδιαγραφές προϊόντων .....	55
4.5	Σύγκριση με την προϋπάρχουσα μονάδα χωρίς περαιτέρω επεξεργασία .....	56
4.6	Αποτελέσματα προσομοίωσης .....	58
5	Παραμετρική ανάλυση & Επιλογή βέλτιστων συνθηκών.....	61
5.1	Παραμετρική ανάλυση εκχυλιστική απόσταξης .....	61
5.1.1	Καθαροί διαλύτες.....	61
5.1.2	Μίγματα διαλυτών .....	63
5.2	Ενεργειακές απαιτήσεις & Βέλτιστη προσομοίωση .....	69
6	Συμπεράσματα .....	73
7	Μελλοντική εργασία .....	75
8	Βιβλιογραφία.....	77
	Παραρτήματα.....	81
	Παράρτημα I: VLE δεδομένα.....	82
	Παράρτημα II: Συγκριτικά αποτελέσματα βιβλιογραφικής προσομοίωσης.....	83
	Παράρτημα III: Δεδομένα τροφοδοσίας Equiponr .....	85
	Παράρτημα IV: Ενεργειακά αποτελέσματα προσομοιώσεων.....	86

## Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1.1: Ορισμός ιδιοτήτων καθαρών συστατικών.....	7
Πίνακας 1.2: Συντελεστές της εξίσωσης <i>Dírrg</i> για τα μελετούμενα συστατικά [20]. .....	9
Πίνακας 1.3: Υλικά μεμβρανών και αντίστοιχες εκλεκτικότητες για το διαχωρισμό προσμίξεων από το φυσικό αέριο [28]......	17
Πίνακας 2.1: Μελετούμενα δυαδικά μίγματα. ....	23
Πίνακας 2.2: Τιμές κρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα για τα μελετούμενα καθαρά συστατικά [20]. .....	24
Πίνακας 2.3: Κρίσιμες ιδιότητες του μίγματος $CO_2 / C_2H_6$ [32]......	25
Πίνακας 2.4: Σύγκριση αζεotropicών σημείων για το δυαδικό σύστημα $CO_2$ – αιθανίου.....	28
Πίνακας 2.5: Συγκεντρωτικός πίνακας των προκαθορισμένων συντελεστών αλληλεπίδρασης, σύμφωνα με τη βιβλιοθήκη του <i>Aspen Plus</i> . .....	29
Πίνακας 2.6: Μέσα σφάλματα πίεσης ( $\Delta P$ ) και αέριας σύστασης ( $\Delta y$ ) για τα μελετούμενα δυαδικά συστήματα. ....	31
Πίνακας 2.7: Προσαρμογή παραμέτρου $k_{ij}$ για το σύστημα $CO_2$ – αιθάνιο και μέσα σφάλματα πίεσης και αέριας σύστασης. ....	32
Πίνακας 2.8: Τιμές δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης μελετούμενων μιγμάτων χρησιμοποιώντας τις καταστατικές εξισώσεις <i>Peng-Robinson</i> και <i>SRK</i> , προτού και αφού γίνει προσαρμογή σε περιβάλλον <i>Aspen Plus</i> . ....	33
Πίνακας 2.9: Σφάλματα σύγκλισης μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο δεδομένων ισορροπίας φάσεων τιμών, προτού και μετά την προσαρμογή του συντελεστή αλληλεπίδρασης για τις <i>Peng-Robinson</i> και <i>SRK</i> . ....	33
Πίνακας 3.1: Συνθήκες και συστάσεις ρευμάτων τροφοδοσίας.....	36
Πίνακας 3.2: Προδιαγραφές και συνθήκες λειτουργίας αποστακτικών στηλών βιβλιογραφικής προσομοίωσης. ....	36
Πίνακας 3.3: Προδιαγραφές και συνθήκες βοηθητικών ρευμάτων βιβλιογραφικής προσομοίωσης. ....	36
Πίνακας 3.4: Σύνοψη αποτελεσμάτων για την προσομοίωση βάσει της <i>KE Peng-Robinson</i> με default τιμές $k_{ij}$ .....	37
Πίνακας 3.5: Σύνοψη αποτελεσμάτων για την προσομοίωση βάσει της <i>KE Peng-Robinson</i> με προσαρμοσμένες τιμές $k_{ij}$ . ....	37
Πίνακας 3.6: Σύνοψη αποτελεσμάτων για την προσομοίωση βάσει της <i>KE SRK</i> με default τιμές $k_{ij}$ ... ..	38
Πίνακας 3.7: Σύνοψη αποτελεσμάτων για την προσομοίωση βάσει της <i>KE SRK</i> με προσαρμοσμένες τιμές $k_{ij}$ .....	38
Πίνακας 3.8: Σύσταση ρευμάτων εισόδου εκχυλιστικής απόσταξης. ....	42
Πίνακας 4.1: Προδιαγραφές προϊόντων υγρών φυσικού αερίου. ....	49
Πίνακας 4.2: Συνθήκες λειτουργίας στηλών κλασμάτωσης. ....	54
Πίνακας 4.3: Συνθήκες λειτουργίας στηλών <i>Craiger</i> , εκχυλιστικής και απλής απόσταξης. ....	54
Πίνακας 4.4: Προδιαγραφές συστοιχίας στηλών κλασμάτωσης. ....	55
Πίνακας 4.5: Προδιαγραφές στηλών <i>Craiger</i> , εκχυλιστικής και απλής απόσταξης. ....	55
Πίνακας 4.6: Συστάσεις τροφοδοσιών του μελετούμενου συστήματος. ....	56
Πίνακας 4.7: Συγκριτικά αποτελέσματα των ενεργειακών απαιτήσεων του <i>base case</i> .....	57
Πίνακας 5.1: Σύσταση ρευμάτων που προορίζονται για διαλύτες της εκχυλιστικής απόσταξης.....	63
Πίνακας 5.2: Σύσταση των κυρίαρχων ενώσεων του διαλύτη <i>C3 plus</i> . ....	65

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα εκχυλιστικής απόσταξης συναρτήσει διαφορετικών διαλυτών και συνθηκών της στήλης. ....	66
Πίνακας 5.4: Συγκριτικά αποτελέσματα προσομοιώσεων με ολικό VS μερικό συμπυκνωτήρα. ....	68
Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης. ....	69
Πίνακας 5.6: Ενεργειακά αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης. ....	69
Πίνακας 5.7: Επιπρόσθετες ενεργειακές απαιτήσεις (MJ) ανά τόνο CO <sub>2</sub> που δεσμεύεται. ....	70
Πίνακας 5.8: Τελικές συνθήκες λειτουργίας στηλών εκχυλιστικής και απλής απόσταξης. ....	71
Πίνακας 5.9: Διαλυτότητα διοξειδίου του άνθρακα στους υδρογονάνθρακες C1-C5. ....	72
Πίνακας 9.1: Συγκεντρωτικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων για μίγματα υδρογονανθράκων περιλαμβανομένου ευρών πιέσεων και συστάσεων. ....	82
Πίνακας 9.2: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το ρεύμα "CO <sub>2</sub> -Distillate". ....	83
Πίνακας 9.3: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το ρεύμα "Bottoms-1". ....	83
Πίνακας 9.4: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το ρεύμα "C <sub>2</sub> -Distillate". ....	83
Πίνακας 9.5: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το ρεύμα "NGL-Bottoms". ....	84
Πίνακας 9.6: Δεδομένα των ρευμάτων τροφοδοσίας της μονάδας κλασμάτωσης στο εργοστάσιο του Kårstø. ....	85

## Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση τριφασικής ισορροπίας τυπικού πηγαδιού [2].	3
Σχήμα 1.2: Διάγραμμα ροής της πορείας του φυσικού αερίου [4].	4
Σχήμα 1.3: Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε παγκόσμια κλίμακα για το πρώτο εξάμηνο του 2020 [6].	4
Σχήμα 1.4: Διάγραμμα ροής εκχυλιστικής απόσταξης [22].	11
Σχήμα 1.5: Διάγραμμα ροής εκχυλιστικής απόσταξης.	12
Σχήμα 1.6: Ποιοτικό διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας για το σύστημα διοξειδίου του άνθρακα - μεθανίου.	14
Σχήμα 1.7: Διάγραμμα ροής του διαχωρισμού CO <sub>2</sub> - αιθανίου μέσω απορρόφησης με αμίνες.	15
Σχήμα 1.8: Διάγραμμα ροής του διαχωρισμού CO <sub>2</sub> - αιθανίου μέσω κρυογενικής τεχνολογίας.	16
Σχήμα 1.9: Διάγραμμα ροής διαχωρισμού μέσω μεμβρανών [28].	17
Σχήμα 1.10: Κόστος εξοικονόμησης για διαφορετικές τεχνολογίες [32].	20
Σχήμα 1.11: Δίσκος ισορροπίας φάσεων αποστακτικής στήλης.	21
Σχήμα 2.1: Διάγραμμα P-x-y, για το σύστημα αιθάνιο (1)/ CO <sub>2</sub> (2) σε θερμοκρασία T=270.1 K με προκαθορισμένη τιμή συντελεστή αλληλεπίδρασης από το Aspen Plus [34].	26
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα x-y, του μίγματος CO <sub>2</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , ως προς το διοξείδιο του άνθρακα [5].	27
Σχήμα 2.3: Διάγραμμα x-y για το σύστημα αιθανίου / CO <sub>2</sub> .	27
Σχήμα 2.4: Διαγράμματα P-x-y για τα συστήματα υδρογονανθράκων (1) / CO <sub>2</sub> (2) με προκαθορισμένες τιμές συντελεστών αλληλεπίδρασης από το Aspen Plus : (α) Μεθάνιο / CO <sub>2</sub> στους 293.4 K [35] , (β) Προπάνιο / CO <sub>2</sub> στους 266.5 K [36] , (γ) n-Βουτάνιο / CO <sub>2</sub> στους 325 K [38] , (δ) Ισοπεντάνιο / CO <sub>2</sub> στους 293 K [38].	30
Σχήμα 2.5: Συγκριτικά διαγράμματα P-x-y υδρογονανθράκων (1) / CO <sub>2</sub> (2) : (α) Ισοβουτάνιο / CO <sub>2</sub> στους 270 K, με χρήση προϋπάρχουσων τιμών k <sub>ij</sub> , (β) Ισοβουτάνιο / CO <sub>2</sub> στους 270 K, μετά από προσαρμογή του k <sub>ij</sub> .	34
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής εκχυλιστικής απόσταξης CO <sub>2</sub> / αιθανίου με διαλύτη C <sub>3+</sub> σε περιβάλλον Aspen Plus.	35
Σχήμα 3.2: Ενεργειακές απαιτήσεις ανά μονάδα και είδος προσομοίωσης.	40
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα επίδρασης ποσότητας διαλύτη στην καθαρότητα του CO <sub>2</sub> , μεταβάλλοντας τους δίσκους εισόδου της τροφοδοσίας.	42
Σχήμα 3.4: Διάγραμμα επίδρασης του δίσκου εισόδου τροφοδοσίας στην καθαρότητα του CO <sub>2</sub> και στην απαιτούμενη ενέργεια του αναβραστήρα.	43
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα επίδρασης του δίσκου εισόδου διαλύτη στην καθαρότητα CO <sub>2</sub> .	43
Σχήμα 3.6: Διάγραμμα επίδρασης του συνολικού αριθμού δίσκων στην καθαρότητα CO <sub>2</sub> .	44
Σχήμα 3.7: Επίδραση του λόγου αναρροής στην καθαρότητα του CO <sub>2</sub> .	45
Σχήμα 3.8: Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης ανάκτησης.	46
Σχήμα 3.9: Επίδραση του δίσκου τροφοδοσίας στη σύσταση του αιθανίου στον πυθμένα και την κορυφή της στήλης ανάκτησης.	46
Σχήμα 3.10: Επίδραση του συνολικού αριθμού δίσκων στη σύσταση του αιθανίου στον πυθμένα και την κορυφή της στήλης ανάκτησης.	47
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής μονάδας συστοιχίας αποστακτικών στηλών κλασμάτωσης και στηλών Craier.	51
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής εκχυλιστικής και απλής απόσταξης.	52

Σχήμα 4.3: Συνολικό διάγραμμα ροής της υφιστάμενης διεργασίας.....	53
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής του <i>base case</i> της <i>Equinor</i> , όπως προσομοιώνεται σε περιβάλλον <i>Aspen Hysys</i> .....	56
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα ροής της συνολικής προσομοίωσης, όπως προσομοιώνεται σε περιβάλλον <i>Aspen Hysys</i> .....	58
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα πίεσης θερμοκρασίας για σύσταση του $CO_2$ 0%, 10%, 50% και 100% mol.....	59
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα εξάρτησης ελάχιστου λόγου διαλύτη προς τροφοδοσία συναρτήσει της σύστασής του.....	61
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ενεργειακών απαιτήσεων και λόγου αναρροής συναρτήσει διαφόρων καθαρών διαλυτών.....	62
Σχήμα 5.3: Διάγραμμα εξάρτησης της καθαρότητας $CO_2$ και λόγου αναρροής, ως προς το δίσκο εισόδου τροφοδοσίας με χρήση του διαλύτη $C3+$ .....	64
Σχήμα 5.4: Διάγραμμα εξάρτησης της καθαρότητας $CO_2$ και λόγου αναρροής ως προς το δίσκο εισόδου του διαλύτη.....	65
Σχήμα 5.5: Επίδραση της σύστασης του διαλύτη στο λόγο αναρροής για μέγιστη καθαρότητα.....	66
Σχήμα 5.6: Επίδραση του συνολικού αριθμού δίσκων στην απόδοση της στήλης με χρήση του διαλύτη $C4+$ .....	67
Σχήμα 5.7: Μονάδα εκχυλιστικής απόσταξης με μερικό συμπυκνωτήρα.....	68
Σχήμα 5.8: Επίδραση της ποσότητας του διαλύτη στην καθαρότητα του $CO_2$ και το λόγο αναρροής, με προσθήκη διαλύτη $C4+$ .....	70



## 1 Εισαγωγή

### 1.1 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Η ανάγκη για τη διαχείριση και δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, προέρχεται από την απαίτηση της νομοθεσίας για περιορισμό των εκπεμπόμενων - στην ατμόσφαιρα - αέριων ρύπων που παράγονται από τις βιομηχανικές μονάδες. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του διαχωρισμού του αζεοτροπικού μίγματος διοξειδίου του άνθρακα - αιθανίου με τη μέθοδο της εκχυλιστικής απόσταξης, το οποίο συναντάται κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου στις μονάδες διύλισης. Κατά τη διαδικασία κλασμάτωσης του φυσικού αερίου που πραγματοποιείται με σκοπό την παραγωγή όσον το δυνατόν καθαρότερων ρευμάτων, το διοξείδιο του άνθρακα που εμπεριέχεται σε αυτό, δε διαχωρίζεται, καθώς δημιουργεί αζεότροπο με το αιθάνιο, με αποτέλεσμα να απαιτείται διαφορετικός χειρισμός του συγκεκριμένου ρεύματος off-gas. Το θέμα αυτό γίνεται σε συνεργασία με την εταιρεία πετρελαιοειδών Equinor της Νορβηγίας, σε υπολογιστικό περιβάλλον Aspen Plus και Aspen Hysys (της εταιρείας Aspen Tech<sup>®</sup>). Ταυτόχρονα, αφιερώνεται χρόνος για τη βελτιστοποίηση του συστήματος, η οποία πραγματοποιείται βασιζόμενη σε πραγματικά δεδομένα της μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου στο Kårstø η οποία ανήκει στην εταιρεία Equinor, με στόχο να προταθεί η καλύτερη δυνατή εφαρμογή της παραπάνω διεργασίας. Τέλος, διεξάγεται ενεργειακή και οικονομική αποτίμηση για να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα της προτεινόμενης διεργασίας σε πιθανή, μελλοντική scale-up κλίμακα (πιλοτική και βιομηχανική).

Στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στη χρήση και επεξεργασία του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, από τη στιγμή της άντλησης από τις υπόγειες και υποθαλάσσιες πηγές, έως τα τελικά προς πώληση προϊόντα. Τα τελευταία χρόνια είναι στο επίκεντρο της βιομηχανίας οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να δεσμευτεί το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την παραπάνω διαδικασία και έχουν μελετηθεί διάφορες τεχνολογίες διαχωρισμού που δύναται να εφαρμοστούν για αυτό το σκοπό. Επίσης, αναλύονται οι καταστατικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις της παρούσας διπλωματικής, οι δομές και η αλληλεπίδραση των μορίων, αλλά και η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στις μονάδες που χρησιμοποιούνται.

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση αποτελεί το δεύτερο τμήμα της εργασίας, με έμφαση στα δυαδικά μίγματα που περιλαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα και συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των μελετούμενων παραμέτρων από τη βιβλιοθήκη του υπολογιστικού προγράμματος.

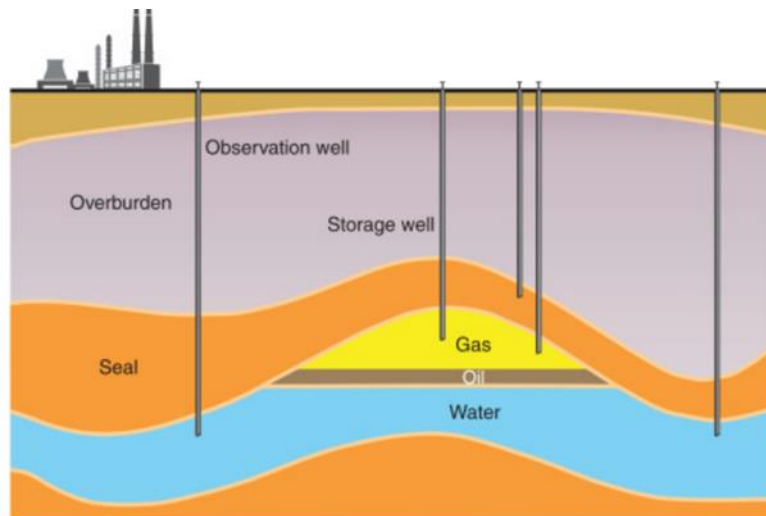
Το τρίτο κεφάλαιο, αφορά στη βιβλιογραφική προσομοίωση σε περιβάλλον Aspen Plus, με χρήση των λειτουργικών παραμέτρων που ορίστηκαν από την ερευνητική ομάδα, όπου πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση και σύγκριση των αποτελεσμάτων της δικής τους δημοσίευσης με την προσομοίωση στην παρούσα εργασία. Η μελέτη αυτή αποτελεί σκαλοπάτι του τέταρτου κεφαλαίου, το οποίο περιλαμβάνει το case study (μελέτη προβλήματος) της Equinor για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από μίγμα υδρογονανθράκων, με συγκεκριμένες προδιαγραφές καθαρότητας προϊόντων.

Ακόμη, στο πέμπτο κεφάλαιο πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση για την εύρεση των αποδοτικότερων συνθηκών λειτουργίας συναρτήσει του κόστους της συνολικής μονάδας, αλλά και σύγκριση με το ήδη υπάρχον κομμάτι της βιομηχανίας στο Kårstø. Τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης εξάγουν εν τέλει μια αποδοτική λύση, η οποία θα μπορούσε να μελετηθεί σε πιλοτικό επίπεδο για την πιθανή ένταξή της στη βιομηχανία.

Στο τέλος της διπλωματικής εργασίας, συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συνολική μελέτη της διεργασίας διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς επίσης, παρουσιάζονται και προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση.

## 1.2 Φυσικό αέριο: Διύλιση, Επεξεργασία, Δέσμευση CO<sub>2</sub>

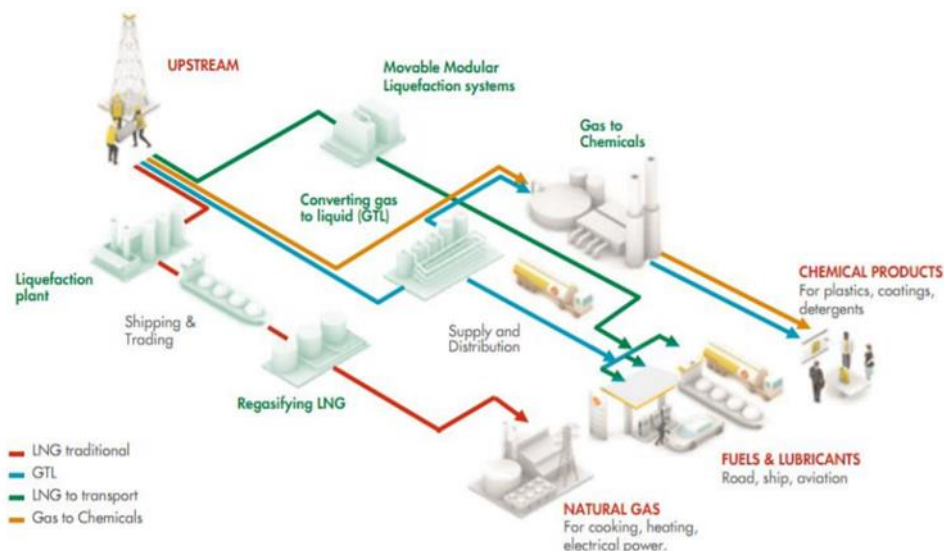
Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων του οποίου η σύσταση και οι φυσικές ιδιότητες ποικίλουν ανάλογα με το εκάστοτε κοιτάσμα από το οποίο έχει εξαχθεί. Το κοιτάσμα ενός τυπικού πηγαδιού αποτελείται από ένα σύνολο ρευστών στοιβάδων, όπου χαμηλότερα στον πυθμένα βρίσκεται το υδάτινο στρώμα, ακολουθούν τα υγρά πετρελαϊκά προϊόντα, ενώ υψηλότερα τα αέρια μίγματα, δηλαδή λαμβάνει χώρα μια τριφασική ισορροπία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Ανάλογα με τις ιδιότητες του επιθυμητού ρευστού, όπως π.χ. η διαπερατότητα, η πυκνότητα, η πίεση κ.ά., έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές τεχνολογίες έγχυσης, έτσι ώστε να αποφεύγεται ο συμπαρασυρμός υδατικής φάσης ή βαρύτερων πετρελαϊκών προϊόντων [1]. Το αέριο μίγμα που εξαγεται από το κοιτάσμα, περιέχει πλήθος ενώσεων (μέρος των οποίων απομακρύνονται στο διυλιστήριο) που παρουσιάζονται παρακάτω: ελαφρείς και βαρείς υδρογονάνθρακες, νερό δεσμευμένο στους υδρογονάνθρακες αλλά και παραγόμενο από τις ελεύθερες υδατικές φάσεις, άμμος, ευγενή αέρια όπως το άζωτο και το αργό, όξινα αέρια όπως το υδρόθειο και διοξείδιο του άνθρακα, βαρέα μέταλλα (υδράργυρος) και διάφορα άλατα (κυρίως χλωριόντα).



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση τριφασικής ισορροπίας τυπικού πηγαδιού [2].

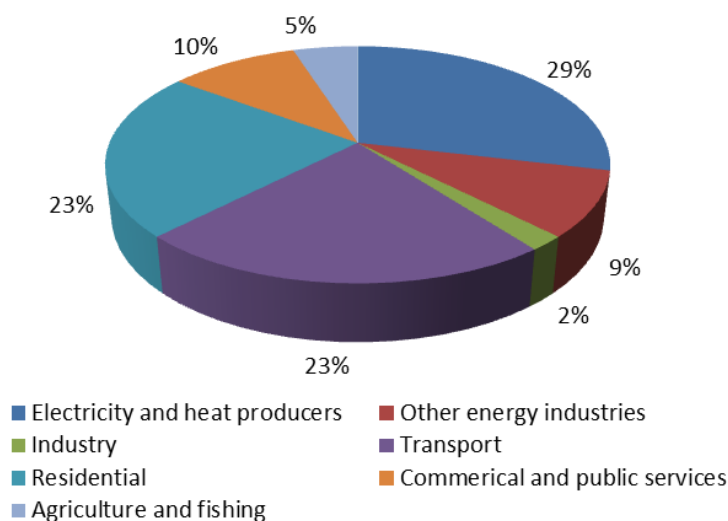
Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της γεώτρησης του κοιτάσματος, τα προϊόντα μεταφέρονται στο ενδιάμεσο στάδιο, το οποίο περιλαμβάνει τη σταθεροποίηση του φυσικού αερίου στην πλατφόρμα, όπου μέσω πτώσης πίεσης, διαχωρίζονται τα ελαφριά από τα πιο βαριά κλάσματα. Μέσω αγωγών υπέργειων ή υποθαλάσσιων, η τροφοδοσία των αερίων κατευθύνεται σε μια μονάδα επεξεργασίας και ακολουθεί μια πορεία διεργασιών κλασμάτωσης, απόσταξης, εκχυλίσεων και συμπίεσεων, για να προκύψουν τα τελικά προϊόντα υψηλής αξίας, δηλαδή το αέριο προς πώληση και τα υγρά προϊόντα του φυσικού αερίου [3]. Συγκεκριμένα η κατεργασία του φυσικού αερίου περιλαμβάνει τη σταθεροποίησή του και την απομάκρυνση των ενώσεων που μειώνουν τη θερμογόνο δύναμή του, έτσι ώστε να πληρούνται οι εμπορικές προδιαγραφές και προϋποθέσεις ασφαλείας, καθώς χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως καύσιμο υψηλής καθαρότητας. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η πορεία του φυσικού αερίου από το στάδιο της εξόρυξης μέχρι τα τελικά προϊόντα.

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή



Σχήμα 1.2: Διάγραμμα ροής της πορείας του φυσικού αερίου [4].

Είναι ευρέως γνωστό ότι το διοξείδιο του άνθρακα συνεισφέρει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς αντιπροσωπεύει το 80% από το σύνολο των αερίων του θερμοκηπίου και η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα, προέρχεται σε ένα ποσοστό από την καύση υδρογονανθράκων σε βιομηχανική κλίμακα. Είναι, επομένως, αναγκαία η εύρεση αποδοτικών και οικονομικά εφικτών τεχνολογιών οι οποίες θα δεσμεύουν το παραγόμενο CO<sub>2</sub> καθώς η παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια αυξάνεται ολοένα και περισσότερο [5]. Κυριότερες πηγές διοξειδίου του άνθρακα αποτελούν τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρισμού, τα διυλιστήρια πετρελαίου, οι διεργασίες γλυκόλυσης βιοαερίου, οι μεταφορές, τα αυτοκίνητα, καθώς και οι πιο βαριές βιομηχανίες παραγωγής χάλυβα, σίδηρου κλπ. Στο Σχήμα 1.3 φαίνονται οι τομείς παραγωγής του CO<sub>2</sub>.



Σχήμα 1.3: Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε παγκόσμια κλίμακα για το πρώτο εξάμηνο του 2020 [6].

Εξαιτίας του ότι δεν είναι εφικτή η ύπαρξη μιας κοινής διεργασίας δέσμευσης του CO<sub>2</sub>, είναι απαραίτητη η εύρεση συμβατών εφαρμογών, για να επιτευχθεί περιορισμός των εκπομπών αερίων σε συστήματα μεγάλης κλίμακας. Οι όροι «δέσμευση και αποθήκευση» του διοξειδίου του άνθρακα, γνωστά ως Carbon Capture and Storage (CCS), ορίζουν μια σειρά διεργασιών που αποτελούνται από την απομόνωση και τη δέσμευση του CO<sub>2</sub>, ένα πιθανό στάδιο μετατροπής σε άλλα παραπροϊόντα και εν τέλει συμπίεση και μεταφορά του υγροποιημένου διοξειδίου του άνθρακα (μέσω αγωγών / πλοίων) σε γεωλογικές δεξαμενές επίγειες ή υποθαλάσσιες ή προς αποθήκευση ως ανθρακικό άλας. Οι μηχανισμοί αποθήκευσης ποικίλουν, με κυριότερο αυτόν που περιλαμβάνει υδατοστεγείς στοιβάδες οι οποίες εγκλωβίζουν το CO<sub>2</sub> σε συνθήκες συμπιεσμένου αερίου, υγρού ή ακόμα και ως υπερκρίσιμου ρευστού [7]. Οι βασικότερες τεχνολογίες που έχουν μελετηθεί για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και εφαρμόζονται στη βιομηχανία, κατηγοριοποιούνται στις διεργασίες χημικής ή φυσικής απορρόφησης, προσρόφησης σε στερεή επιφάνεια, διάλυσης μέσω υβριδικών διαλυμάτων και φυσικές διεργασίες διαχωρισμού, όπως οι μεμβράνες, και κρυογενικές τεχνολογίες, οι οποίες αναλύονται στο κεφάλαιο 1.6 [8].

Ως προς τις εφαρμογές του διοξειδίου του άνθρακα στη βιομηχανία, τα τελευταία χρόνια συναντάται με τη μορφή του υγροποιημένου CO<sub>2</sub>. Το CO<sub>2</sub> σε υπερκρίσιμη μορφή, αποτελεί εξαιρετικό περιβάλλον εντός του οποίου μπορούν ελεγχόμενα να σχηματιστούν πολυμερή και ξηρά σύνθετα υλικά. Οι χαμηλές θερμοκρασίες και οι ξηρές συνθήκες που επικρατούν μέσα στο υγρό, δημιουργούν ένα ευνοϊκό περιβάλλον, το οποίο αξιοποιείται κατά την επεξεργασία μορίων νερού, διαλύτη ή θερμικά ασταθών μορίων [9]. Επιπλέον, το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα συναντάται σε πολλές αντιδράσεις αλκυλίωσης και υδρογόνωσης ως μέσο αντίδρασης, καθώς βελτιώνει την εκλεκτικότητα και την απόδοση της αντίδρασης και του διαχωρισμού. Όσον αφορά στις βιομηχανίες τροφίμων και φαρμάκων, υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε διεργασίες προετοιμασίας υψηλής αξίας προϊόντων όπως είναι τα συμπληρώματα διατροφής, οι αρωματικές ουσίες και τα εκχυλίσματα βοτάνων που περιέχονται στα καλλυντικά [10].

### 1.3 Καταστατικές εξισώσεις & Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Στη θερμοδυναμική ισορροπία είναι δυνατή η καθολική περιγραφή της κατάστασης ενός ρευστού συναρτήσει μόνο δύο μεταβλητών κατάστασης. Τέτοιες εξισώσεις, οι οποίες συσχετίζουν τις μεταβλητές του ρευστού σε ισορροπία, ονομάζονται καταστατικές και ορίζονται ως εξισώσεις οι οποίες συνδέουν ογκομετρικές ιδιότητες όπως η θερμοκρασία, η πίεση, ο όγκος, για συστήματα καθαρών ρευστών ή πολυσυστατικών μιγμάτων, περιγράφοντάς τα σε καταστάσεις υγρού, ατμού, στερεού ή συνδυασμού αυτών [11]. Μία από τις βασικές πτυχές της παρούσας εργασίας είναι η θερμοδυναμική μοντελοποίηση, καθώς το μίγμα που χρησιμοποιείται στην προσομοίωση, περιλαμβάνει μόρια τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και η γνώση αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι αναγκαία για την εξαγωγή ορθών αποτελεσμάτων. Έχει αναπτυχθεί πλήθος καταστατικών εξισώσεων, ανάλογα με τις ανάγκες των μελετούμενων συστημάτων, οι οποίες βασίζονται στις κρίσιμες ιδιότητες των καθαρών συστατικών, τον ακεντρικό παράγοντα και την τάση ατμών των συστατικών. Τον 19<sup>ο</sup> αιώνα, αναπτύχθηκαν οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, με τη Van der Waals (1873) να αποτελεί το θεμέλιο της περιγραφής της πίεσης ως κυβική εξίσωση συναρτήσει του μολαρικού όγκου. Έκτοτε, έγιναν πολλές τροποποιήσεις αυτής της έκφρασης, γεγονός που οδηγεί στη δυνατότητα επιλογής εκείνων, που περιγράφουν το σύστημα με το βέλτιστο τρόπο [12].

Δύο από τις συνηθέστερες μορφές κυβικών καταστατικών εξισώσεων είναι οι Peng Robinson (PR) και Soave-Redlich-Kwong (SRK), οι οποίες παρέχουν πολύ καλή πρόρρηση για τους όγκους κορεσμένου ατμού μη πολικών ουσιών, περιγράφοντας πολύ καλά τις ισορροπίες τέτοιου είδους μιγμάτων [13]. Στην περίπτωση όπου το μίγμα περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες (με ή χωρίς ελαφριά αέρια) οι οποίοι έχουν μικρό εύρος βρασμού μεταξύ τους, οι δύο παραπάνω εξισώσεις δίνουν εξίσου καλά αποτελέσματα συσχέτισης [14].

#### 1.3.1 Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

Η εξίσωση Peng-Robinson (PR) αναπτύχθηκε το 1976 από τους ομώνυμους επιστήμονες και εκφράζει ιδιότητες ρευστών σε σχέση με τις κρίσιμες ιδιότητές τους και τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών που περιλαμβάνονται στο μελετούμενο μίγμα. Η έκφραση της και η επεξήγηση των όρων που την αποτελούν, παρουσιάζονται στις εξισώσεις 1.1-1.6 και στον Πίνακα 1.1.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (1.1)$$

$$a = a_c \alpha \quad (1.2)$$

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (1.3)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \quad (1.4)$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.5)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.6)$$

Πίνακας 1.1: Ορισμός ιδιοτήτων καθαρών συστατικών.

Ιδιότητα	Μονάδα
Κρίσιμη θερμοκρασία (T <sub>c</sub> )	bar
Κρίσιμη πίεση (P <sub>c</sub> )	K
Ακεντρικός παράγοντας (ω)	-
Πίεση ρευστού (P)	Bar
Θερμοκρασία ρευστού (T)	K
Παγκόσμια σταθερά αερίων (R)	-
Μολαρικός όγκος (V <sub>m</sub> )	m <sup>3</sup>

Στην εξίσωση 1.1, διακρίνεται ο απωστικός και ελκτικός όρος, οι οποίοι εκφράζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων και χαρακτηρίζονται από τις παραμέτρους  $b$  και  $a$  αντίστοιχα. Οι Peng και Robinson εισήγαγαν τον όρο  $b^*(V_m - b)$  στον ελκτικό όρο, ο οποίος βελτιώνει την περιγραφή των ελκτικών δυνάμεων, με συνέπεια τη δυνατότητα της συγκεκριμένης εξίσωσης να εκφράζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις πυκνότητες στην υγρή φάση.

### 1.3.2 Η καταστατική εξίσωση SRK

Τέσσερα χρόνια πριν από την αποτύπωση της εξίσωσης Peng-Robinson, το 1972, ο Soave βελτίωσε την εξίσωση των Redlich και Kwong με την εισαγωγή του ελκτικού όρου «α» ο οποίος είναι εξαρτημένος από τη θερμοκρασία και τον ακεντρικό παράγοντα «ω», δηλώνοντας έτσι, την επιρροή του «α» από το σχήμα και τη σφαιρικότητα των μορίων [3]. Η έκφραση της ΚΕ (καταστατικής εξίσωσης) των SRK αποτυπώνεται στην εξίσωση 1.7 και είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι δεν περιλαμβάνει τη διόρθωση των Peneloux και Rauzy που αφορά στη βελτίωση του μολαρικού όγκου του υγρού [15].

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aa}{V_m(V_m + b)} \quad (1.7)$$

$$a = \frac{0.42747 \cdot R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.8)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.9)$$

$$a = (1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (1.10)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1.11)$$

Οι εξισώσεις δίνουν παρόμοια αποτελέσματα τάσης ατμών για καθαρά συστατικά αλλά η Peng-robinson έχει βελτιωμένη πρόβλεψη της πυκνότητας υγρών ιδιαίτερα για βαριά συστατικά. Όπως και άλλες καταστατικές εξισώσεις, έτσι και η Peng-Robinson έχει βελτιωθεί σε κάποια βασικά σημεία με την πάροδο του χρόνου, όπως π.χ. η τροποποίηση των κανόνων ανάμειξης για εφαρμογές μιγμάτων, η ενσωμάτωση νέων παραμέτρων ή όρων στην εξίσωση, η εισαγωγή εξισώσεων απόκλισης και η αλλαγή της εξάρτησης της παραμέτρου «α» από τη θερμοκρασία [16], [17]. Η εξίσωση PR μειονεκτεί στον τομέα του προσδιορισμού του μολαρικού όγκου του υγρού για τους βαρείς υδρογονάνθρακες, παρ' όλα αυτά δίνει καλύτερες προβλέψεις από την SRK.

### 1.3.3 Πολυσυστατικά μίγματα

Για τα πολυσυστατικά μίγματα, οι παράμετροι α και b προσδιορίζονται μέσω των κανόνων ανάμειξης και συγκεκριμένα για τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται οι παρακάτω γενικοί κανόνες, όπου  $z_i, z_j$ , οι συστάσεις του συστατικού i και j. Σε περίπτωση διφασικού συστήματος, τότε η εξίσωση 1.12 εφαρμόζεται για την εκάστοτε φάση και οι συστάσεις z, αντιστοιχούν σε  $x_i/x_j$  για την υγρή φάση και  $y_i/y_j$  για την αέρια. Οι όροι  $a_i$  και  $a_j$ , αναπαριστούν παραμέτρους των καθαρών συστατικών i και j.

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}(T)) \quad (1.12)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i \quad (1.13)$$

Στις εξισώσεις 1.12 και 1.13 περιλαμβάνεται ο συντελεστής αλληλεπίδρασης,  $k_{ij}$ , οι τιμές του οποίου λαμβάνονται από πειραματικά δεδομένα του μείγματος των i και j, καθώς δεν είναι ανεξάρτητος των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας. Η παράμετρος  $k_{ij}$  είναι δευτεροβάθμια εξίσωση συναρτήσεως της θερμοκρασίας για κάθε δυαδικό μίγμα, ενώ οι συντελεστές a και b, είναι συναρτήσεις του ακεντρικού παράγοντα «ω» [13],[18]. Στην εξίσωση 1.14 παρουσιάζεται η έκφραση που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, δηλαδή η μονοβάθμια εξίσωση του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης ως προς τη θερμοκρασία.

$$k_{ij} = a + b \cdot T \quad (1.14)$$

Ο ακεντρικός παράγοντας «ω» προτάθηκε από τον Pitzer και εφαρμόζεται μόνο στα ρευστά (υγρά ή αέρια) που συγκροτούνται από μη-σφαιρικά ή πολικά μόρια και εμφανίζουν συστηματικές αποκλίσεις στις θερμοδυναμικές τους ιδιότητες που σχετίζονται με τον ακεντρικό παράγοντα. Για σφαιρικά μόρια, αυτός ο όρος προσεγγίζει το μηδέν, ενώ για μη σφαιρικά μόρια ορίζεται βάσει της παρακάτω εξίσωσης,



$$\omega = \left[ -\log \left( \frac{P^{SAT}}{P_C} \right)_{T_R=0.7} \right] - 1 \quad (1.15)$$

όπου  $P_c$  η κρίσιμη πίεση,  $P^{SAT}$  η τάση ατμών σε θερμοκρασία  $T$  με  $T/T_c = 0.7$  και  $T_c$  η κρίσιμη θερμοκρασία [19].

Όσον αφορά στις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών των μελετούμενων μιγμάτων, στις περιπτώσεις όπου τα πειραματικά δεδομένα που αντλούνται από τη βάση δεδομένων του Aspen Plus είναι ελλιπή, χρησιμοποιείται η ίδια εξίσωση, αυτή του Digrgr, με σκοπό να αποτυπωθούν τα δεδομένα που υπολείπονται.

$$P = \text{Exp} \left( a + \frac{b}{T} + c * \ln T + d * T^e \right) * 10^{-5} \quad (1.16)$$

όπου πίεση  $P$  σε bar και θερμοκρασία  $T$  σε K, με βάση τους παρακάτω συντελεστές του Πίνακα 1.2 για το εκάστοτε συστατικό.

Πίνακας 1.2: Συντελεστές της εξίσωσης Digrgr για τα μελετούμενα συστατικά [20].

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
<b>a</b>	85.53	39.205	52.55	59.08	108.43	66.343	71.308	71.308
<b>b</b>	-3481.3	-1324	-2611.4	-3492.6	-5039.9	-4363.2	-4976	-4976
<b>c</b>	-11.336	-3.4366	-5.2514	-6.0669	-15.012	-7.046	7.7169	7.7169
<b>d</b>	2.15E-02	3.10E-05	1.55E-05	1.09E-05	2.27E-02	9.45E-06	8.73E-06	8.73E-06
<b>e</b>	1	2	2	2	1	2	2	2

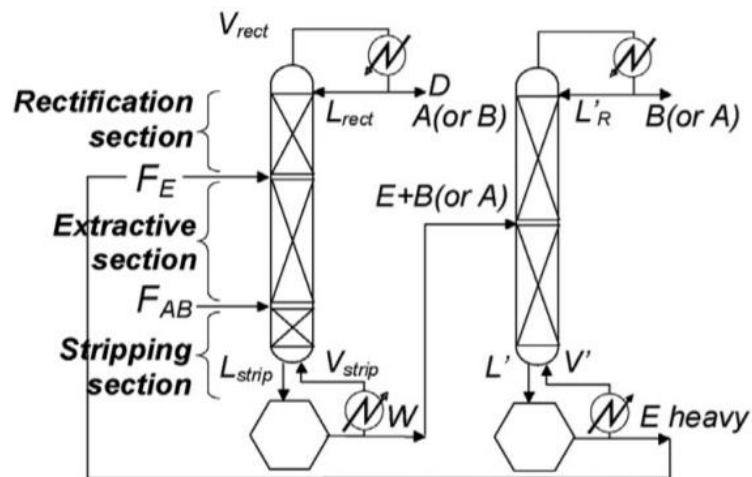
## 1.4 Δομές και Αλληλεπίδραση μορίων

Οι κύριες ενώσεις που εμπεριέχονται στην παρούσα εργασία, είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το αιθάνιο, καθώς σχηματίζουν μεταξύ τους αζεότροπο μίγμα μεγίστου ως προς την πίεση και ο διαχωρισμός τους διαφέρει από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) αποτελείται από ένα μόριο άνθρακα το οποίο μοιράζεται δύο διπλούς δεσμούς με τα δύο οξυγόνα. Θα ήταν αναμενόμενη η έλξη των ηλεκτρονίων προς τα άτομα του οξυγόνου, καθώς το οξυγόνο είναι πιο ηλεκτροαρνητικό. Παρ' όλα αυτά το μόριο σχηματίζει μια νοητή ευθεία, με τους διπλούς δεσμούς να σχηματίζουν γωνία  $180^\circ$  μοιρών με το κεντρικό άτομο, καθώς τα δύο αντιδιαμετρικά άτομα οξυγόνου έλκουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του άνθρακα με την ίδια ισχύ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την απουσία φορτίου του πλέγματος των ηλεκτρονίων, που οδηγεί στη μη πολικότητα του  $\text{CO}_2$ . Παρά το γεγονός ότι το διοξείδιο του άνθρακα δεν εμφανίζει διπολική ροπή λόγω της συμμετρίας του, έχει όμως τετραπολική, με αποτέλεσμα η περιγραφή των αλληλεπιδράσεων να είναι δύσκολη και να απαιτεί υψηλές τιμές συντελεστών αλληλεπίδρασης στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις.

Όσον αφορά στο μόριο του αιθανίου ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), οι λόγοι που το ορίζουν ως μη πολικό μόριο, είναι το γεγονός ότι δε σημειώνεται διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου, καθώς επίσης το μόριο εμφανίζει συμμετρική δομή. Στο δεύτερο κεφάλαιο, γίνεται αναλυτική περιγραφή της αλληλεπίδρασης των μορίων συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης, έτσι ώστε να υπάρχει πλήρης εικόνα του ενδιαφέροντος μίγματος [21].

## 1.5 Περιγραφή διεργασίας εκχυλιστικής απόσταξης

Η αρχή λειτουργίας της εκχυλιστικής αποστακτικής στήλης στηρίζεται στη διαφορά πτητικότητας των συστατικών του μίγματος, δηλαδή το απόσταγμα της κορυφής περιέχει τα πτητικότερα συστατικά, ενώ το υπόλειμμα του πυθμένα είναι πλούσιο στα λιγότερο πτητικά συστατικά. Η εκχύλιση αναφέρεται στην είσοδο ενός δεύτερου ρεύματος, το οποίο δρα ως διαλύτης και συμπαρασύρει στον πυθμένα το βαρύ συστατικό το οποίο χωρίς την υποβοήθεια αυτή, θα οδηγούνταν στην κορυφή. Χωρίζοντας τη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης σε δύο τμήματα εκατέρωθεν του δίσκου τροφοδοσίας, διακρίνεται το άνω τμήμα «εμπλουτισμού» (rectification section), λόγω αυξημένης ποσότητας ατμών των πτητικότερων συστατικών και το κάτω τμήμα «απογύμνωσης» (stripping section) όπου η συγκέντρωση της υγρής φάσης είναι φτωχή στο πτητικό συστατικό. Στο Σχήμα 1.4 αποτυπώνονται αναλυτικά οι παραπάνω περιοχές, τις οποίες διαχωρίζει το τμήμα της εκχύλισης, όπου  $F_E$  η τροφοδοσία του διαλύτη και  $F_{AB}$  η κύρια τροφοδοσία.

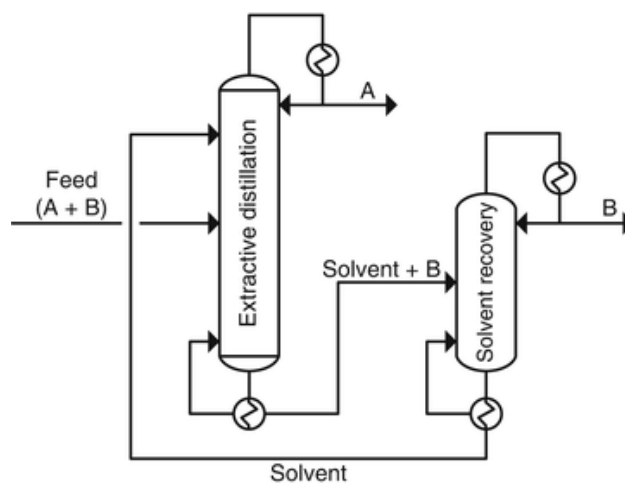


Σχήμα 1.4: Διάγραμμα ροής εκχυλιστικής απόσταξης [22].

Η ύπαρξη της εκχυλιστικής περιοχής λειτουργεί ως σύνδεσμος και περιγράφει τις συνθήκες όπου ο διαλύτης συμπαρασύρει τα βαρύτερα συστατικά, διαχωρίζοντας με αυτόν τον τρόπο συστατικά με συγγενικές πτητικότητες. Η επιλογή του διαλύτη αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά ζητήματα που πρέπει να μελετηθούν στο συγκεκριμένο είδος απόσταξης, καθώς επηρεάζει άμεσα την απόδοση του διαχωρισμού. Για αζεοτροπικά μίγματα μεγίστου ως προς πίεση, όπως αυτό που μελετάται, απαιτείται «βαρύς» διαλύτης, ο οποίος βελτιώνει τη σχετική πτητικότητα και κυρίως, έχει την ικανότητα να «σπάει» το αζεότροπο μίγμα. Στη δεύτερη κατά σειρά στήλη (Σχήμα 1.4) λαμβάνει χώρα η ανάκτηση του διαλύτη μέσω μιας απλής απόσταξης η οποία διαχωρίζει στον πυθμένα το βαρύ συστατικό (διαλύτη) και επάνω το ελαφρύ μίγμα το οποίο διαχειρίζεται με ξεχωριστό τρόπο. Σε αντιδιαστολή, η απλή απόσταξη, δεν περιλαμβάνει την παρουσία διαλύτη, αλλά τα συστατικά προς διαχωρισμό έχουν μεγαλύτερο εύρος σημείων βρασμού και δεν σχηματίζουν αζεότροπο μίγμα.

Η εκχυλιστική απόσταξη, επομένως, είναι μια διεργασία διαχωρισμού υπό την παρουσία ενός αναμίξιμου, σχετικά μη-πτητικού διαλύτη, ο οποίος δε σχηματίζει αζεότροπο με άλλα συστατικά στο μίγμα. Στην περίπτωση της παρούσας μελέτης (αιθάνιο - διοξείδιο του άνθρακα),

γίνεται χρήση ενός διαλύτη με πτητικότητα μικρότερη από αυτή των συστατικών τροφοδοσίας και εισάγεται σε ένα δίσκο λίγο χαμηλότερα της κορυφής της στήλης, με σκοπό να σπάσει το αζεότροπο και να παρασύρει το ελαφρύ συστατικό (διοξείδιο του άνθρακα) στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά στη τροφοδοσία πρέπει να έχουν διαφορετική διαλυτότητα, έτσι ώστε ο διαλύτης να συμπαρασύρει εύκολα το επιθυμητό συστατικό, χωρίς να απαιτούνται οικονομικά επιβαρυντικές συνθήκες λειτουργίας. Αναλυτικότερα, στη συγκεκριμένη μελέτη, η τροφοδοσία της πρώτης στήλης ανάκτησης διοξειδίου του άνθρακα, προέρχεται από το προϊόν πυθμένα ενός απομεθανοποιητή (Feed A+B, σύμφωνα με το Σχήμα 1.5), ο οποίος σκοπεύει στο διαχωρισμό του μεθανίου από ένα μίγμα βαρύτερων υδρογονανθράκων (αιθάνιο και υγρά φυσικού αερίου) μέσω κρουγενικής απόσταξης υψηλής πίεσης. Στην ίδια στήλη εισάγεται και ο διαλύτης (Ρεύμα Solvent) σε κάποιο υψηλότερο δίσκο της στήλης, η επιλογή του οποίου μελετάται στην παρούσα διπλωματική και μέρος αυτού επαναχρησιμοποιείται μέσω ανακύκλωσης πίσω στις προηγούμενες διεργασίες. Τα προϊόντα της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης, δίνουν προϊόν κορυφής πλούσιο σε CO<sub>2</sub> (Ρεύμα A) το οποίο δεσμεύεται μετά από υγροποίηση σε έναν συμπιεστή, ενώ το ρεύμα του πυθμένα (Ρεύμα Solvent + B) οδηγείται σε μια δεύτερη στήλη ανάκτησης, η οποία σκοπεύει στην απομάκρυνση του αιθανίου ως απόσταγμα (Ρεύμα A) και στη δέσμευση των υπόλοιπων υγρών φυσικού αερίου (βαρύτερα κλάσματα υδρογονανθράκων C3+) στον πυθμένα της στήλης (Ρεύμα Solvent), τα οποία όπως προαναφέρθηκε προηγουμένως, αποτελούν το διαλύτη που συμπαρασύρει το αιθάνιο στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης. Τελευταίο απαραίτητο στάδιο προ της ανακύκλωσης του διαλύτη, είναι η συμπύκνωση (concentration) του αποστάγματος της στήλης ανάκτησης, διεργασία που διαμορφώνει υψηλής καθαρότητας αιθάνιο, στην κορυφή [23]. Το Σχήμα 1.5 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της διεργασίας για το διαχωρισμό αιθανίου - CO<sub>2</sub> βάσει της τεχνολογίας που αναλύθηκε.



Σχήμα 1.5: Διάγραμμα ροής εκχυλιστικής απόσταξης.

Μερικά από τα σημαντικά πλεονεκτήματα που συναντώνται στη συγκεκριμένη μέθοδο διαχωρισμού, είναι η υψηλή απόδοση για τροφοδοσίες που περιέχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα, καθώς επίσης και αποφυγή χρήσης εξωτερικού διαλύτη, καθώς γίνεται εκμετάλλευση του παραπροϊόντος και ανακύκλωση αυτού, ως διαλύτη. Επίσης, δεν απαιτείται η απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από τη στήλη εκχύλισης με κάποια συμπληρωματική διεργασία, αλλά παράγεται υγροποιημένο CO<sub>2</sub> ως προϊόν, εξοικονομώντας έτσι το λειτουργικό κόστος υγροποίησης του προϊόντος.

Οι λειτουργικές παράμετροι που καθορίζουν την αποδοτικότητα της παραπάνω διεργασίας είναι καθοριστικές για το ποσοστό διαχωρισμού του αζεοτροπικού μίγματος και την καθαρότητα του CO<sub>2</sub> στην κορυφή. Όσον αφορά στο διαλύτη, κυρίαρχες παράμετροι για δεδομένη τροφοδοσία, αποτελούν:

- i. Η φύση και η σύστασή του (στην παρούσα εργασία εννοείται το μοριακό κλάσμα των υδρογονανθράκων που περιέχονται σε αυτόν).
- ii. Η αναλογία της τροφοδοτούμενης ποσότητας του διαλύτη προς αυτήν της τροφοδοσίας.
- iii. Το σημείο εισόδου του διαλύτη στη στήλη.

Επίσης μελετούνται και άλλες συνθήκες και παράμετροι της στήλης:

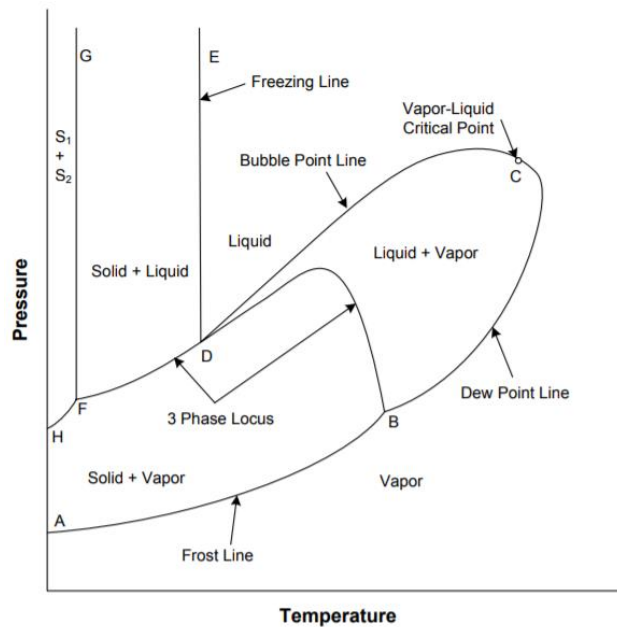
- i. Το βέλτιστο σημείο εισαγωγής της τροφοδοσίας, το οποίο έχει άμεση σχέση με την απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη και το λόγο αναρροής.
- ii. Το κλάσμα του διοξειδίου του άνθρακα που εισέρχεται στη στήλη (εξάρτηση από το βαθμό διαχωρισμού του απομεθανοποιητή) και οι προδιαγραφές του προϊόντος.
- iii. Ο λόγος αναρροής, ο οποίος για δεδομένη ροή διαλύτη, έχει μη-μονότονη συμπεριφορά.
- iv. Η πίεση και η θερμοκρασία του μίγματος CO<sub>2</sub> - αιθανίου [23].

Οι παραπάνω παράμετροι επηρεάζουν την καθαρότητα του προϊόντος της εκχυλιστικής απόσταξης καθώς και τις ενεργειακές απαιτήσεις ενός τέτοιου συστήματος. Αναλυτικότερα, ο δίσκος τροφοδοσίας επιδρά σημαντικά στην απαιτούμενη ποσότητα του διαλύτη και του λόγου αναρροής. Ιδανικός δίσκος εισόδου αποτελεί το τμήμα της αποστακτικής στήλης στο οποίο η σύσταση του υγρού που κυκλοφορεί είναι παρόμοια με αυτή της εισόδου, με σκοπό να μην δημιουργηθεί μεγάλη διαφορά στις συγκεντρώσεις μεταξύ τροφοδοσίας και κυκλοφορούντος ρευστού, το οποίο θα δυσκολέψει το διαχωρισμό. Παράλληλα, η θερμοκρασία της τροφοδοσίας επηρεάζει τη θερμική ισορροπία της στήλης και κατ' επέκταση την απαιτούμενη ενέργεια στο συμπυκνωτήρα και τον αναβραστήρα. Ο σχεδιασμός αποστακτικών στηλών συνήθως περιλαμβάνει θέρμανση του ρεύματος εισόδου (που συνεπάγεται αύξηση της ενθαλπίας) με σκοπό την ελάττωση του ενεργειακού καθήκοντος του αναβραστήρα, όμως πρέπει να τονιστεί ότι η σχέση θερμοκρασίας - ενεργειακή απόδοση παρουσιάζει ακρότατο και η υπερβολική θέρμανση της τροφοδοσίας οδηγεί σε μεγάλη ποσότητα flash (αδιαβατική εκτόνωση) των πιο βαριών συστατικών στο επίπεδο του δίσκου τροφοδοσίας και ακολούθως μεγαλύτερη απαίτηση λόγου αναρροής, δηλαδή μεγαλύτερο λόγο αναβρασμού, γεγονός που αυξάνει το συνολικό ποσό ενέργειας. Αντίστοιχα, η επίδραση της πίεσης λειτουργίας της στήλης, δεν πρέπει να αμεληθεί, καθότι επηρεάζει την καθαρότητα των ζητούμενων συστατικών, επομένως είναι απαραίτητη η ανάλυση των παραμέτρων συναρτήσει των προδιαγραφών προϊόντων και των ενεργειακών απαιτήσεων [24], [25].

Συμπληρωματικά στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, τοποθετείται μια στήλη απλής απόσταξης, με σκοπό το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από το μεθάνιο, τίθοντας απαραίτητο το σχολιασμό κάποιων στοιχείων των δύο τελευταίων στηλών, τα οποία επηρεάζουν τον απώτερο σκοπό της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα.

Η απόσταση σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μια από τις πιο υποσχόμενες διεργασίες

διαχωρισμού λόγω της υψηλής σχετικής πηκτικότητας του μεθανίου στο διοξείδιο του άνθρακα, που όμως εγκυμονεί τον κίνδυνο της παρουσίας στερεού CO<sub>2</sub> σε ειδικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης. Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας (P-T) για το μίγμα CO<sub>2</sub> - μεθανίου. Το εύρος μέσα στο οποίο πρέπει να λειτουργεί η στήλη του διαχωρισμού καθορίζεται από το κρίσιμο σημείο και την καμπύλη τριφασικής περιοχής. Σε περίπτωση που το σημείο λειτουργίας ξεπεράσει τις κρίσιμες συνθήκες, ο διαχωρισμός αδυνατεί να πραγματοποιηθεί, ενώ αν οι συνθήκες ξεφύγουν προς την άλλη κατεύθυνση, τότε δημιουργούνται μόρια στερεού CO<sub>2</sub>.



Σχήμα 1.6: Ποιοτικό διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας για το σύστημα διοξειδίου του άνθρακα – μεθανίου [26].

Επίσης, εκτός από την αύξηση της θερμοκρασίας, ένας επιπλέον τρόπος ελέγχου του φαινομένου “CO<sub>2</sub> freezing”, είναι η προσθήκη μικρού ποσοστού αλκανίων με σκοπό την αύξηση της διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> και μετατόπιση της κατακόρυφης ευθείας της θερμοκρασίας στερεοποίησης προς τα αριστερά.

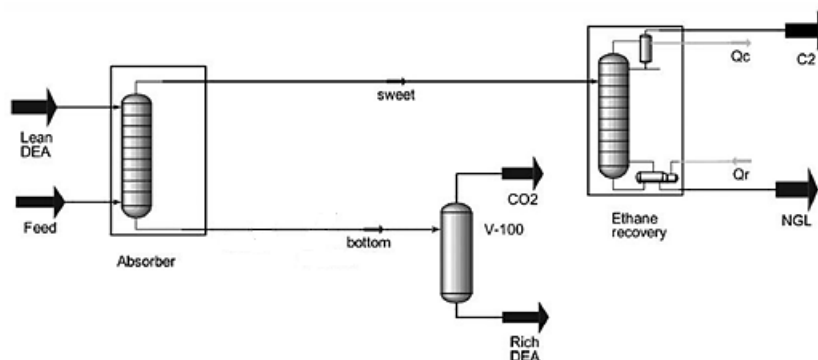
## 1.6 Εναλλακτικές τεχνολογίες διαχωρισμού

Έχουν εφαρμοστεί αρκετές τεχνολογίες για το διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος CO<sub>2</sub> - αιθανίου, συμπεριλαμβανομένου των διεργασιών χημικής και φυσικής απορρόφησης, των ημιδιαπερατών μεμβρανών και της εκχυλιστικής απόσταξης. Οι φυσικοί διαλύτες είναι πιο κατάλληλοι σε σχέση με τους χημικούς για CO<sub>2</sub> υψηλής μερικής πίεσης, ωστόσο οδηγούν σε συγκέντρωση βαρύτερων υδρογονανθράκων στο διαλύτη. Αυτό έχει ως συνέπεια, την αύξηση του κόστους της διεργασίας και τη μη εκμετάλλευση των εσόδων που προέρχονται από την αξιοποίηση των υγρών του φυσικού αερίου. Η απομάκρυνση όξινων αερίων (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>) από το φυσικό αέριο γίνεται με σκοπό την αύξηση της θερμογόνου δύναμης του LNG (Liquified Natural Gas : υγροποιημένο φυσικό αέριο) και την αποφυγή στερεοποίησης σε περίπτωση εφαρμογής τεχνολογιών που λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

### 1.6.1 Απορρόφηση με αλκυλαμίνες (διαιθανολαμίνη)

Μία από τις πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες για το μελετούμενο διαχωρισμό, είναι η απορρόφηση του CO<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα αμίνης καθώς είναι οικονομικά εφικτή και μπορεί να εφαρμοστεί σε διεργασίες υψηλής δυναμικότητας. Το αέριο μίγμα τροφοδοσίας (Feed) αρχικά εισάγεται σε στήλη scrubber (μονάδα καθαρισμού επιμολυσμένων αερίων που χρησιμοποιούν υγρό για να απομακρύνουν υγρά και αέρια σωματίδια) με σκοπό την απομάκρυνση υγρών και στερεών επιμολύνσεων και έπειτα εισάγεται στον πυθμένα της στήλης απορρόφησης, ενώ ταυτόχρονα στην κορυφή της στήλης τροφοδοτείται το διάλυμα αμίνης (Lean DEA). Επομένως, εντός της στήλης λαμβάνει χώρα εξώθερμη αντίδραση. Το ρεύμα εξόδου στην κορυφή περιλαμβάνει το αέριο, απαλλαγμένο από όξινα αέρια, ενώ στον πυθμένα εξέρχεται το διάλυμα αμίνης πλούσιο στα μη επιθυμητά αέρια. Το διάλυμα της αμίνης επεξεργάζεται περαιτέρω σε μια δεύτερη στήλη, με σκοπό την αναγέννηση και ανακύκλωσή του (Rich DEA) [5].

Για μίγματα υδρογονανθράκων χαμηλής σύστασης CO<sub>2</sub>, τεχνολογίες όπως η φυσική ή χημική απορρόφηση είναι ευρέως εφαρμοσμένες με απόδοση απομάκρυνσης του ρύπου πάνω από 90% και απώλειες υδρογονανθράκων μικρότερες του 1% [21]. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7.

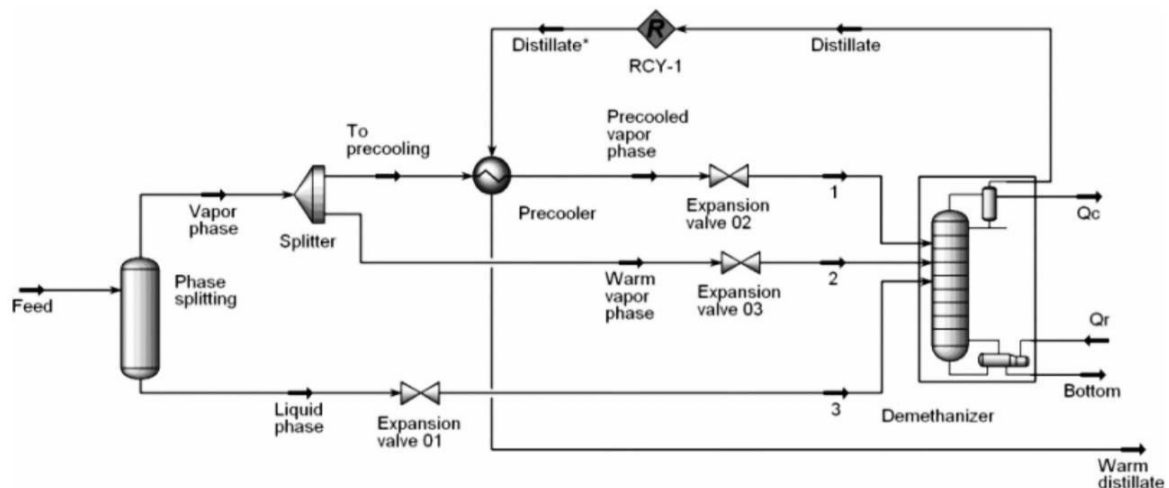


Σχήμα 1.7: Διάγραμμα ροής του διαχωρισμού CO<sub>2</sub> - αιθανίου μέσω απορρόφησης με αμίνες.

Η παραπάνω τεχνολογία είναι αρκετά «ώριμη», αφού εφαρμόζεται ήδη τόσο σε πιλοτική κλίμακα όσο και σε βιομηχανικές μονάδες. Η ευκολία εφαρμογής της, της δίνει πλεονεκτική θέση καθώς δεν απαιτεί μεγάλες αλλαγές στη διάταξη του εξοπλισμού της μονάδας στην οποία θα τοποθετηθεί. Αντίθετα, έχει ανάγκες για μεγάλη ποσότητα διαλύτη και χαμηλή πίεση εξόδου του CO<sub>2</sub> (λόγω υψηλής πτώσης πίεσης), που συνεπάγεται την απαραίτητη υγροποίησή του.

### 1.6.2 Κρυογενική Τεχνολογία

Η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου είναι σχετικά απλή, καθώς δεν περιλαμβάνει επιπλέον διαλύτες αλλά βασίζεται στην ψύξη ενός μέρους της τροφοδοσίας, αφού έχει προηγηθεί διαχωρισμός των δύο φάσεων (αέριας και υγρής). Ιδιαίτερο ρόλο παίζει το ποσοστό της αέριας φάσης που θα πρέπει να ψυχθεί, αλλά και ο δίσκος εισόδου των τριών ρευμάτων στην αποστακτική στήλη, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα ροής της διεργασίας [27], [28].



Σχήμα 1.8: Διάγραμμα ροής του διαχωρισμού CO<sub>2</sub> - αιθανίου μέσω κρυογενικής τεχνολογίας.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της διεργασίας συνοψίζονται παρακάτω:

- Χαμηλό πάγιο κόστος (απλοποιημένη μέθοδος, μικρός εξοπλισμός).
- Δραστική μείωση των διαλυτών και πρόσθετων που χρησιμοποιούνται σε άλλες μεθόδους χαμηλής θερμοκρασίας.
- Χαμηλότερο κόστος επανέγχυσης όξινων αερίων λόγω απομάκρυνσής τους ως υγρό ρεύμα υψηλής πίεσης.



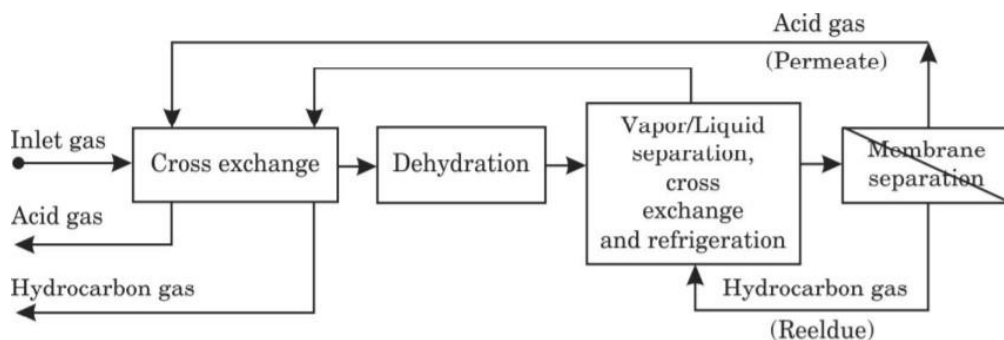
### 1.6.3 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η τεχνολογία διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβρανών, εφαρμόζεται συχνά στη βιομηχανία φυσικού αερίου και βασίζεται στη διαφορά διαλυτότητας των αερίων προς διαχωρισμό. Συγκεκριμένα, η αρχή λειτουργίας της, περιλαμβάνει ένα πρωταρχικό στάδιο όπου η τροφοδοσία προεπεξεργάζεται για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης της διεργασίας. Ο έλεγχος των παραμέτρων πίεσης και θερμοκρασίας είναι σημαντικός για τη διατήρηση των επιθυμητών συνθηκών του συστήματος. Για αυτό λαμβάνει χώρα η ελάττωση της θερμοκρασίας και η αφυδάτωση της τροφοδοσίας. Ακολουθεί η διάλυση του αερίου στην πλευρά υψηλής πίεσης της μεμβράνης, διάχυσής του κάθετα προς αυτήν και εν τέλει εξάτμισής του στην πλευρά χαμηλής πίεσης [29]. Τελικά, η έξοδος της διεργασίας περιλαμβάνει ένα ρεύμα αερίου διοξειδίου του άνθρακα χαμηλής πίεσης, το οποίο διαπερνά τη μεμβράνη και ένα ρεύμα υπολείμματος υψηλής πίεσης πλούσιο σε υδρογονάνθρακες. Ένα παράδειγμα σύνθετης μεμβράνης που έχει αναπτυχθεί για το διαχωρισμό αιθανίου - CO<sub>2</sub> είναι ο φορέας που αποτελείται από τις πολυμερικές αλυσίδες: πολυβυνιλαμίνη και πολυβυνιλική αλκοόλη (PVA<sub>m</sub>/PVA). Το υλικό των πολυμερών μπορεί να είναι είτε υαλώδες είτε ελαστικό, ανάλογα το συστατικό που προορίζεται να διεισδύσει στη μεμβράνη [21].

Οι εφαρμογές των εκλεκτικών μεμβρανών και του κρυογενικού διαχωρισμού είναι οικονομικότερες για ρεύματα εισόδου πλούσια σε CO<sub>2</sub> και υψηλή πίεση αλλά χαμηλή συγκέντρωση άλλων όξινων αερίων, όπως H<sub>2</sub>S [8]. Ο Πίνακας 1.3 παρουσιάζει τυπικά παραδείγματα πολυμερών που εφαρμόζονται για διάφορα αέρια, ενώ το Σχήμα 1.9 αποτελεί ένα τυπικό διάγραμμα ροής της διεργασίας.

Πίνακας 1.3: Υλικά μεμβρανών και αντίστοιχες εκλεκτικότητες για το διαχωρισμό προσμίξεων από το φυσικό αέριο [29].

<i>Component to be permeated</i>	<i>Category of preferred polymer material</i>	<i>Typical polymer used</i>	<i>Typical selectivity over methane</i>
CO <sub>2</sub>	Glass	Cellulose acetate, polyimide	10–20
H <sub>2</sub> S	Rubber	Ether-amide block copolymer	20–40
N <sub>2</sub>	Glass	Polyimide, perfluoro polymers	2–3
H <sub>2</sub> O	Rubber or glass	Many	>200
Butane	Rubber	Silicone rubber	7–10



Σχήμα 1.9: Διάγραμμα ροής διαχωρισμού μέσω μεμβρανών [29].

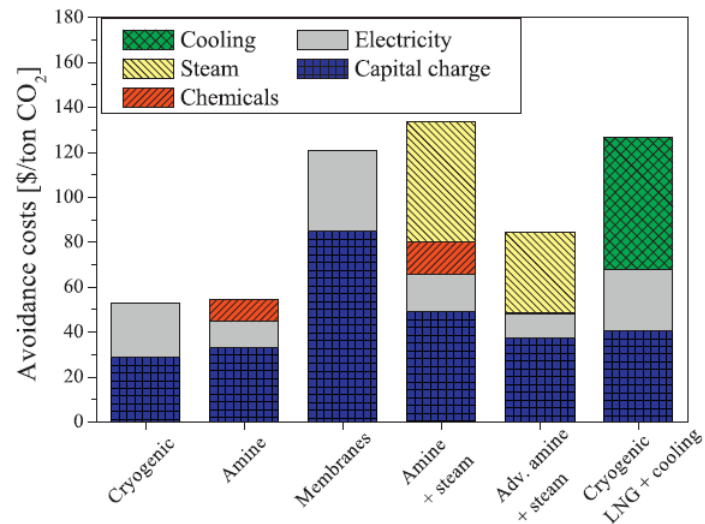
Επιγραμματικά, αναφέρεται ότι στα πλεονεκτήματα της μεθόδου διαχωρισμού μέσω μεμβρανών περιλαμβάνονται, η εύκολη αύξηση επιφάνειας μεταφοράς μάζας για δεδομένο όγκο αερίου, η υψηλή ενεργειακή αποδοτικότητα του διαχωρισμού συγκρινόμενη με ισοδύναμες μεθόδους και η μη-απαίτηση ενεργειακής αναγέννησης. Από την άλλη πλευρά, συναντάται υψηλή πτώση πίεσης και το κυριότερο, αδυναμία χειρισμού μεγάλου ρεύματος τροφοδοσίας αερίου λόγω απαίτησης για μεγάλη περιοχή μεμβράνης, αυξάνοντας έτσι το κόστος της διεργασίας [30].

## 1.7 Οικονομική αποτίμηση τεχνολογιών διαχωρισμού

Σημαντικό κομμάτι κάθε τεχνολογίας που μελετάται, είναι η οικονομική σύγκρισή της με άλλες πιθανές προς εφαρμογή μεθόδους. Στο κεφάλαιο 1.6 διατυπώθηκαν οι εναλλακτικές μέθοδοι που συναντώνται στη βιομηχανία για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από το αιθάνιο. Όπως ήδη αναφέρθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο, η απορρόφηση με αντίδραση, είναι μια τεχνολογία ευρέως εφαρμόσιμη και ένα από τα πλεονεκτήματά της είναι η μειωμένη απαιτούμενη ενέργεια και κατανάλωση διαλύτη, λόγω της απουσίας αναβραστήρα, συμπυκνωτήρα, υψηλών μετατροπών και εκλεκτικότητας. Τα χαρακτηριστικά αυτά σε συνδυασμό με το μειωμένο επενδυτικό και λειτουργικό κόστος της μονάδας και το γεγονός ότι δεν απαιτούνται αλλαγές στη διαμόρφωση του εξοπλισμού της βιομηχανικής μονάδας, καθιστούν τη συγκεκριμένη τεχνολογία αρκετά συμφέρουσα επιλογή [5]. Το παραπάνω συμπέρασμα ισχύει υπό την προϋπόθεση ότι οι ανάγκες σε ατμό της διεργασίας, καλύπτονται από παράπλευρες μονάδες.

Όσον αφορά στην τεχνολογία διαχωρισμού μέσω μεμβρανών, το κόστος της μεθόδου εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια και το χρόνο ζωής της μεμβράνης που απαιτείται για το διαχωρισμό. Μια εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα όπου μπορούν να επισημανθούν κάποια ενδεικτικά μεγέθη, έλαβε χώρα το 1989 στο “U.S. Department of Energy”. Οι απαιτήσεις σε επιφάνεια μεμβράνης ήταν 7,930 m<sup>3</sup> και αντιστοιχούσαν σε τροφοδοσία αερίου που περιείχε 17% H<sub>2</sub>S και 45% CO<sub>2</sub> με παροχή 8,340 m<sup>3</sup>/day. Το κόστος της εγκατάστασης για 70 % απομάκρυνση των ανεπιθύμητων αερίων, εκτιμήθηκε περίπου 5,6 εκ. \$ [31].

Τέλος, αναλύθηκε η κρυογενική τεχνολογία, η οποία, όμως, δεν θα μπορούσε να σταθεί σε βιομηχανικής κλίμακας εφαρμογές, καθώς, παρά το χαμηλό πάγιο κόστος, το λειτουργικό κόστος ψύξης είναι υπέρογκο με αποτέλεσμα ο οικονομικός υπολογισμός του να θεωρείται μη ρεαλιστικός. Όμως, στην περίπτωση μιας ήδη υπάρχουσας διεργασίας στη βιομηχανική μονάδα που προσφέρει ένα κρύο ρεύμα (π.χ. αεριοποίηση υγροποιημένου φυσικού αερίου, LNG), τότε οι ενεργειακές απαιτήσεις μειώνονται δραστικά. Επομένως, αν δεν υπάρχουν διαθέσιμες πηγές ατμού (που απαιτούνται στην τεχνολογία απορρόφησης μέσω αμινών) ή LNG (ανάγκες της κρυογενικής μεθόδου), τότε η τεχνολογία μέσω μεμβρανών πλεονεκτεί οικονομικά [32]. Στο Σχήμα 1.10 αποτυπώνονται τα πλεονεκτήματα της εκάστοτε μεθόδου ως προς τη μείωση του κόστους λειτουργίας τους και συγκεκριμένα τις απαιτήσεις σε ψύξη, ατμό, χημικές ουσίες / διαλύτες, ηλεκτρισμό και πάγια κόστη. Για παράδειγμα, κατά την εκμετάλλευση ρεύματος LNG (υγροποιημένο φυσικό αέριο σε T=-160°C), εξοικονομείται το ενεργειακό φορτίο ψύξης, καθώς το ψυχρό ρεύμα LNG εκμεταλλεύεται μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας.



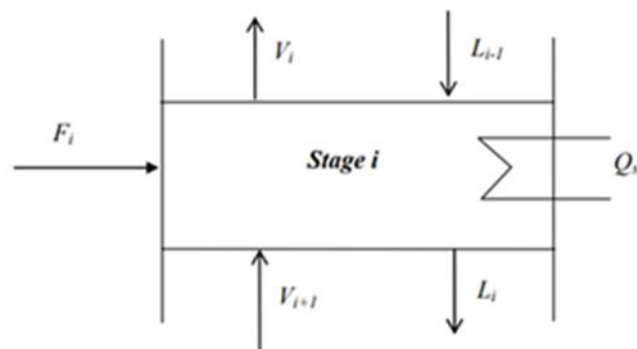
Σχήμα 1.10: Κόστος εξοικονόμησης για διαφορετικές τεχνολογίες [33].

Στην περίπτωση της εκχυλιστικής απόσταξης, η χρήση ενός υπάρχοντος διαλύτη μειώνει το κόστος λειτουργίας, ενώ το μεγαλύτερο κομμάτι των λειτουργικών εξόδων δεσμεύουν οι αναβραστήρες και οι συμπυκνωτήρες της στήλης. Επίσης, η κατασκευή της στήλης αποτελεί βασικό κόστος, το οποίο μπορεί να περιοριστεί, εάν υπάρχει στην εγκατάσταση κάποια μη χρησιμοποιούμενη στήλη, η οποία θα τροποποιηθεί ανάλογα με τις ανάγκες της συγκεκριμένης διεργασίας [27].

## 1.8 Περιγραφή προσομοιωτή Aspen Plus & Aspen Hysys

Η παρούσα διπλωματική εργασία στηρίζεται σε δύο προσομοιωτές της εταιρείας Aspen Tech<sup>®</sup> και συγκεκριμένα το Aspen Plus και το Aspen Hysys. Οι παραπάνω, είναι λογισμικά που κατέχουν πρωταγωνιστικό ρόλο στη χημική βιομηχανία και έχουν τη δυνατότητα να προσομοιώσουν προβλήματα και μοντέλα με πολύ καλή ακρίβεια, μέσω αναλυτικών υπολογισμών. Κάθε προσθήκη μιας νέας μονάδας στη βιομηχανία μεγάλης κλίμακας, προβλέπει ένα κομμάτι βασικού σχεδιασμού, μέσα στο οποίο περιλαμβάνονται οι προσομοιώσεις και η οικονομική ανάλυση σε υπολογιστικά προγράμματα. Τα αναφερθέντα λογισμικά, μπορούν να μοντελοποιήσουν αποτελεσματικά πλήθος διεργασιών, όπως αντιδραστήρες, αποστακτικές στήλες, εναλλάκτες θερμότητας, στήλες απορρόφησης, συστήματα αντλιών, συμπιεστών κ.ά. Επίσης υπάρχουν χρήσιμα εργαλεία, όπως η ανάλυση ευαισθησίας, η παραμετρική ανάλυση και οι μέθοδοι σύγκλισης, οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την εύρεση του βέλτιστου συστήματος για το εργοστάσιο.

Οι δυνατότητες των προσομοιωτών έχουν εξελιχθεί σε επίπεδο στο οποίο ο χρήστης έχει την επιλογή θερμοδυναμικών μεθόδων και παραμέτρων, καθώς και τη δυνατότητα προσομοίωσης με το μοντέλο ισορροπίας (equilibrium) ή το μοντέλο του ρυθμού (rate-based model). Με τον όρο “equilibrium model”, γίνεται η εικασία της ύπαρξης θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ αέριας και υγρής φάσης, ενώ παράλληλα στο σύστημα υπάρχει ροή που το διαπερνά. Η υπόθεση αυτή, δεν μπορεί να περιγράψει απολύτως ρεαλιστικά τα πραγματικά συστήματα που συναντώνται στη βιομηχανία καθώς είναι αρκετά απλουστευμένη, όμως η ακρίβειά της εξαρτάται από τις εξισώσεις και τις παραδοχές που γίνονται και τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται, οι οποίες αναλύονται στο κεφάλαιο 2 [31].



Σχήμα 1.11: Δίσκος ισορροπίας φάσεων αποστακτικής στήλης.

Όσον αφορά στον εξοπλισμό της μονάδας μας, οι αποστακτικές στήλες υπακούουν στο μοντέλο ισορροπίας, καθώς έχουν γίνει οι παρακάτω υποθέσεις / θεωρήσεις:

- Απουσία απωλειών θερμότητας – αδιαβατική στήλη.
- Ιδανικός συμπυκνωτήρας, με αποτέλεσμα η σύσταση του ρεύματος αναρροής να ταυτίζεται με αυτήν του ατμού στην κορυφή.
- Γραμμική κατανομή πτώσης πίεσης σε όλο το ύψος της στήλης.

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή

- Πλήρης ανάμιξη των φάσεων σε κάθε τμήμα της στήλης.
- Ισορροπία ατμού - υγρού μόνο στη διεπιφάνεια.
- Σταθεροί συντελεστές μεταφοράς θερμότητας σε όλο το εύρος της στήλης.

## 2 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Κομβικό κομμάτι των υπολογιστικών προβλημάτων, είναι ο ορισμός των παραμέτρων που έχουν επιρροή στη συμπεριφορά του μελετούμενου συστήματος. Στο κεφάλαιο 1.3 γίνεται περιγραφή δύο γνωστών καταστατικών εξισώσεων (ΚΕ) οι οποίες χρησιμοποιούνται στην παρούσα διπλωματική και στηρίζονται σε γενικούς κανόνες ανάμειξης οι οποίοι εμπεριέχουν το συντελεστή αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$ . Οι συγκεκριμένες ΚΕ, δίνουν αποδεκτά αποτελέσματα για την ογκομετρική συμπεριφορά μιγμάτων υδρογονανθράκων σε κατάσταση υγρού ή αερίου για μέσες πιέσεις, ακόμα και με  $k_{ij}=0$ . Όμως, η παρουσία αερίων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα σε μίγμα με υδρογονάνθρακες, λόγω της τετραπολικής του ροπής και της δυσκολίας περιγραφής των αλληλεπιδράσεων του συστήματος, καθιστά απαραίτητη τη χρήση συντελεστών αλληλεπίδρασης, ιδιαίτερα σε υψηλές πιέσεις [13]. Συνεπώς, απαραίτητο βήμα προτού λάβουν χώρα οι πραγματοποιηθείσες προσομοιώσεις είναι η μελέτη των τιμών  $k_{ij}$  που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του Aspen Plus για την Peng-Robinson και την SRK και η σύγκρισή τους με πειραματικές τιμές που έχουν εξαχθεί σε προηγούμενες μελέτες. Τα μίγματα φυσικού αερίου περιέχουν πλήθος μη πολικών ενώσεων, οι οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και στη συγκεκριμένη εργασία τα δυαδικά μίγματα που μελετούνται θερμοδυναμικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Εκτός των μιγμάτων που περιλαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε μεθάνιο και αιθάνιο, πραγματοποιείται η ίδια θερμοδυναμική μελέτη για μίγματα με αυτούς τους υδρογονάνθρακες και συμπληρωματικά μελετάται το μίγμα ισοβουτανίου και κανονικού βουτανίου, καθώς ο διαχωρισμός του είναι αρκετά απαιτητικός.

Πίνακας 2.1: Μελετούμενα δυαδικά μίγματα.

CO <sub>2</sub> - Μεθάνιο	Μεθάνιο - Αιθάνιο	Αιθάνιο - Προπάνιο
CO <sub>2</sub> - Αιθάνιο	Μεθάνιο - Προπάνιο	Αιθάνιο - Ισοβουτάνιο
CO <sub>2</sub> - Προπάνιο	Μεθάνιο - Ισοβουτάνιο	Αιθάνιο - Κανονικό βουτάνιο
CO <sub>2</sub> - Κανονικό βουτάνιο	Μεθάνιο - Κανονικό βουτάνιο	Αιθάνιο - Ισοπεντάνιο
CO <sub>2</sub> - Ισοβουτάνιο	Μεθάνιο - Ισοπεντάνιο	Αιθάνιο - Κανονικό πεντάνιο
CO <sub>2</sub> - Κανονικό πεντάνιο	Μεθάνιο - Κανονικό πεντάνιο	Ισοβουτάνιο - Κανονικό βουτάνιο
CO <sub>2</sub> - Ισοπεντάνιο		

Οι δύο παράμετροι που αξιολογήθηκαν θερμοδυναμικά είναι οι συντελεστές  $a$  και  $b$  της εξίσωσης 1.14 του συντελεστή αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$ . Το βασικότερο δυαδικό μίγμα που μας απασχολεί είναι το μίγμα διοξειδίου του άνθρακα με το αιθάνιο που σχηματίζει αζεότροπο μεγίστου ως προς την πίεση, παρ' όλα αυτά είναι σημαντικό να εξεταστούν όλα τα δυαδικά μίγματα που περιλαμβάνουν το CO<sub>2</sub>, για υδρογονάνθρακες από C1 έως C5 που βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στην υπό εξέταση διεργασία, καθώς και τα μίγματα μεθανίου και αιθανίου με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Ο Πίνακας 2.2 αποτυπώνει τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα των καθαρών συστατικών, τα οποία αντλούνται από τη βάση δεδομένων του Aspen Plus και πάνω σε αυτά στηρίζονται όλες οι προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται στα επόμενα κεφάλαια.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Πίνακας 2.2: Τιμές κρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα για τα μελετούμενα καθαρά συστατικά [20].

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
<b>OMEGA</b>	0.223621	0.011548	0.099493	0.152291	0.183521	0.200164	0.227875	0.251506
<b>T<sub>c</sub> (K)</b>	304.21	190.56	305.32	369.83	407.80	425.12	460.40	469.70
<b>P<sub>c</sub> (bar)</b>	73.83	45.99	48.72	42.48	36.40	37.96	33.80	33.70



## 2.1 Αξιολόγηση προϋπαρχουσών παραμέτρων της βάσης δεδομένων σε περιβάλλον Aspen Plus

Στο παρόν υποκεφάλαιο, αξιολογούνται οι τιμές των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης που υπάρχουν στη βιβλιοθήκη του Aspen Plus και παρουσιάζονται ενδεικτικά διφασικά διαγράμματα ισορροπίας ως προς την πίεση. Η βάση δεδομένων του Aspen Plus, περιέχει τιμές για τις μελετούμενες παραμέτρους και βάσει αυτών γίνεται θερμοδυναμική περιγραφή του εκάστοτε δυαδικού μίγματος. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν, συγκρίνονται με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα και υπολογίζεται η μεταξύ τους απόκλιση, αλλά και η καταστατική εξίσωση που τα περιγράφει καλύτερα.

### 2.1.1 Δυαδικό μίγμα διοξειδίου του άνθρακα - αιθανίου

#### 2.1.1.1 Κρίσιμες ιδιότητες

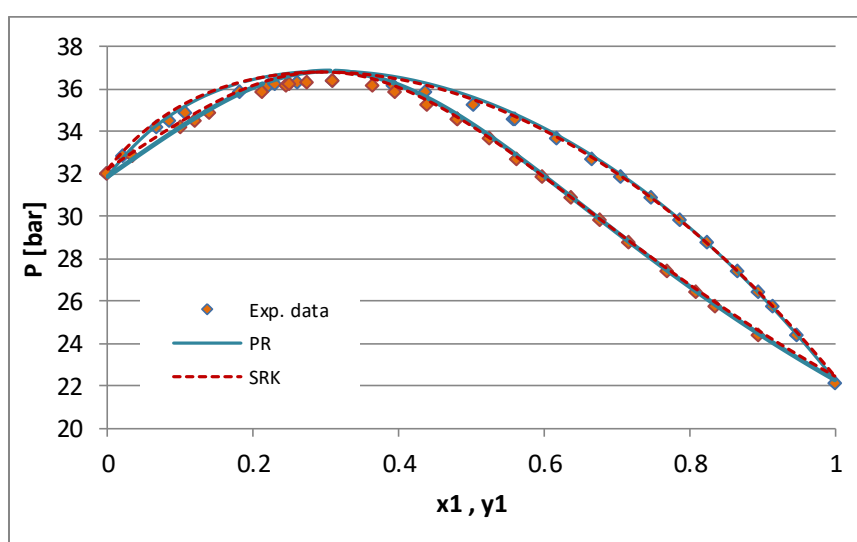
Ο συντελεστής αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  για το δυαδικό μίγμα διοξείδιο του άνθρακα - αιθάνιο ( $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6$ ), μελετάται εκτεταμένα, καθώς η εμφάνιση του αζεοτρόπου, το καθιστά ιδιαίτερο σε σχέση με όλα τα άλλα δυαδικά που συναντώνται στην τροφοδοσία που προσομοιώνεται. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η κρίσιμη θερμοκρασία και το κανονικό σημείο βρασμού του διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ κοντά στις αντίστοιχες τιμές του αιθανίου, ενώ η κρίσιμη πίεση, είναι σημαντικά υψηλότερη. Ως αποτέλεσμα της μικρής διαφοράς πτητικότητας του συστήματος  $\text{CO}_2 - \text{αιθανίου}$ , το μίγμα σχηματίζει αζεότροπο μεγίστου ως προς την πίεση, δηλαδή παρουσιάζει ίδια σύσταση αέριας και υγρής φάσης για δεδομένη πίεση (P) και θερμοκρασία (T) [34]. Ο Πίνακας 2.3 παρουσιάζει πειραματικά δεδομένα κρίσιμων ιδιοτήτων συναρτήσεως των συστάσεων του μίγματος διοξειδίου του άνθρακα - αιθανίου [19], [32], καθώς και τις τιμές που προβλέπονται με τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK με χρήση των προκαθορισμένων τιμών συντελεστών αλληλεπίδρασης. Τα αποτελέσματα της μέσης απόκλισης των κρίσιμων θερμοκρασιών και πιέσεων από τις αντίστοιχες πειραματικές, δείχνουν μια καλή προσέγγιση των μοντέλων, με την SRK να προσεγγίζει καλύτερα την  $P_c$  και την Peng-Robinson την  $T_c$ .

Πίνακας 2.3: Κρίσιμες ιδιότητες του μίγματος  $\text{CO}_2 / \text{C}_2\text{H}_6$  [33].

Experimental			PR				SRK				
$x_c (\text{CO}_2)$	$T_c (\text{K})$	$P_c (\text{Mpa})$	$k_{ij} = 0.1322$				$k_{ij} = 0.1363$				
			$T_c (\text{K})$	$P_c (\text{Mpa})$	$\Delta T_c (\text{K})$	$\Delta P_c (\text{Mpa})$	$T_c (\text{K})$	$P_c (\text{Mpa})$	$\Delta T_c (\text{K})$	$\Delta P_c (\text{Mpa})$	
0.0000	305.41	4.881	305.40	4.883	0.01	0.002	305.32	4.872	0.09	0.009	
0.1223	300.70	5.162	301.03	5.139	0.33	0.023	301.18	5.128	0.48	0.034	
0.2403	296.82	5.352	297.07	5.335	0.25	0.017	297.40	5.329	0.58	0.023	
0.3548	293.66	5.485	293.77	5.490	0.11	0.005	294.23	5.490	0.57	0.005	
0.4607	291.80	5.644	291.56	5.629	0.24	0.015	292.10	5.635	0.30	0.009	
0.5605	291.48	5.787	290.59	5.787	0.89	0.000	291.13	5.799	0.35	0.012	
0.6601	291.04	6.026	291.01	6.009	0.03	0.017	291.51	6.022	0.47	0.004	
0.7657	293.70	6.358	293.20	6.342	0.50	0.016	293.62	6.351	0.08	0.007	
0.8805	298.16	6.831	297.66	6.817	0.50	0.014	297.89	6.823	0.27	0.008	
1.0000	304.16	7.395	304.15	7.371	0.01	0.024	304.21	7.383	0.05	0.012	
Μέσος όρος						0.29	0.013			0.32	0.012

### 2.1.1.2 Διαγράμματα P-x-y, x-y

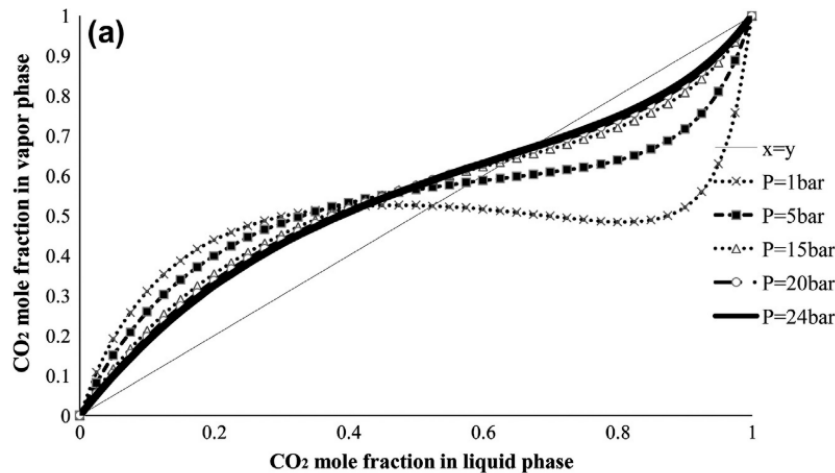
Τα διαγράμματα P-x-y αποτελούν εύχρηστο υλικό για τη μελέτη μιγμάτων σε ισορροπία, καθώς αποτυπώνουν τη σχέση της πίεσης - σύστασης, ενός δυαδικού μίγματος σε σταθερή θερμοκρασία. Λαμβάνονται, λοιπόν, πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεως για θερμοκρασίες μέσα στο επιθυμητό εύρος, δηλαδή στις θερμοκρασίες που λειτουργεί η αποστακτική στήλη (260 K με 328 K). Άνω των 300 K, το αζεotropικό μίγμα βρίσκεται κοντά στο κρίσιμο σημείο, με αποτέλεσμα να υπάρχει δυσκολία εξαγωγής πειραματικών δεδομένων. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται ενδεικτικά το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων υγρού - ατμών του μίγματος διοξειδίου του άνθρακα - αιθανίου με χρήση του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης που προϋπάρχει στη βιβλιοθήκη του Aspen Plus. Η σύγκλιση μεταξύ πειραματικών δεδομένων και δεδομένων που προκύπτουν από τις εμπειρικές καταστατικές εξισώσεις Peng-Robinson και SRK, δίνει πολύ καλά αποτελέσματα, ενώ τα σημεία κοντά στο αζεotropικό σημείο, εμφανίζουν μια μικρή απόκλιση, γεγονός που είναι αναμενόμενο.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα P-x-y, για το σύστημα αιθάνιο (1)/ CO<sub>2</sub> (2) σε θερμοκρασία T=270.1 K με προκαθορισμένη τιμή συντελεστή αλληλεπίδρασης από το Aspen Plus [35].

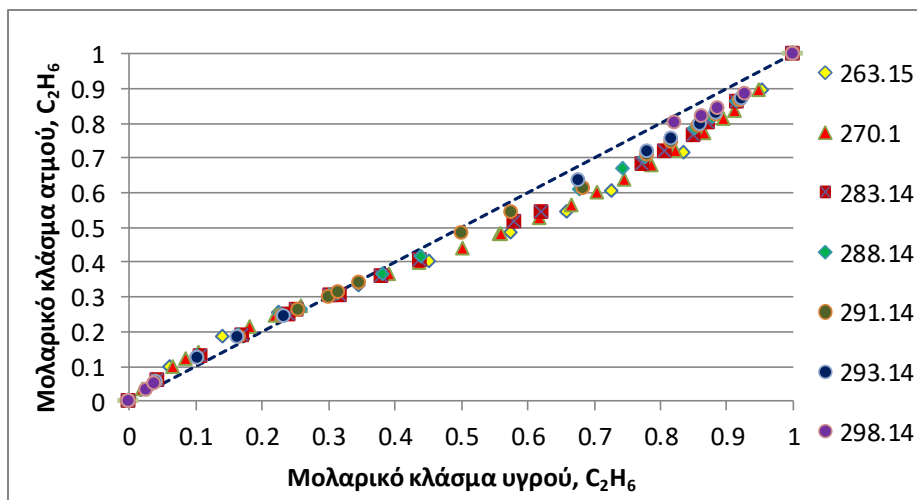
Τα πειραματικά δεδομένα που έχουν ληφθεί από τη βιβλιογραφία αξιολογούνται μέσω consistency tests στο πρόγραμμα του Aspen Plus με σκοπό να φανεί η ποιότητα των δεδομένων μέσω του ομώνυμου συντελεστή (overall data quality), ο οποίος όταν είναι πλησιέστερος στη μονάδα φανερώνει καλύτερη ποιότητα δεδομένων (θεωρείται ότι μια τιμή 0.8 και άνω είναι αποδεκτή). Ο έλεγχος Van Ness δεν πραγματοποιείται, καθώς οι πιέσεις των δεδομένων ισορροπίας για κάθε ισοθερμοκρασιακό σύστημα Pxy, ξεπερνούν το μισό της κρίσιμης πίεσης. Τα κριτήρια επιτυχίας του τεστ, είναι η διαφορά πίεσης μεταξύ πειραματικής τιμής και τιμής υπολογισμού της καταστατικής εξίσωσης, να είναι μικρότερη του 1, DP<1 και η διαφορά των συστάσεων ατμού μικρότερη του 0.01, DY<0.01. Παρόλ' αυτά, ικανοποιούν το τεστ "Equation of state" με προϋποθέσεις: DP < 1.5 και DY < 0.01. Ένας δεύτερος τρόπος μελέτης της συμπεριφοράς ενός δυαδικού μίγματος, είναι η δημιουργία του διαγράμματος x-y, δηλαδή των σημείων μοριακής σύστασης στην υγρή και στην αέρια φάση. Το συγκεκριμένο διάγραμμα δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού του αζεotropικού σημείου, δηλαδή τη σύσταση όπου x=y. Στο Σχήμα 2.2

παρουσιάζεται ένα βιβλιογραφικό διάγραμμα x-y για το μίγμα διοξειδίου του άνθρακα - αιθανίου αυξανόμενης της πίεσης, όπου παρατηρείται μια μετατόπιση του αζεοτροπικού σημείου κατά μήκος του άξονα των κλασμάτων x και y συναρτήσει της πίεσης. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα ισορροπίας σημείων φυσαλίδας, η μείωση της πίεσης μετατοπίζει τα σημεία σε μια ελλειπτική τροχιά, μακριά από την ευθεία x=y.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα x-y, του μίγματος  $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6$ , ως προς το διοξείδιο του άνθρακα [5].

Θεωρείται σκόπιμο να δημιουργηθεί το αντίστοιχο διάγραμμα x-y για το δυαδικό  $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6$  από πειραματικά δεδομένα για ορισμένες θερμοκρασίες μέσα στο επιθυμητό εύρος όπου λειτουργεί η στήλη διαχωρισμού του αζεοτρόπου και έπειτα να γίνει προσέγγιση των αζεοτροπικών σημείων μέσω των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK. Το Σχήμα 2.3 αποτελεί ένα συνδυαστικό διάγραμμα που περιλαμβάνει όλα τα πειραματικά σημεία για όλες τις θερμοκρασίες που μελετούνται.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα x-y για το σύστημα αιθανίου /  $\text{CO}_2$ .

Γίνεται αντιληπτό ότι αφενός μεν η προσέγγιση δεν είναι εύκολη για υψηλές θερμοκρασίες, λόγω των ελλείψεων των πειραματικών δεδομένων, αφετέρου οι τιμές που εξάγονται από τον προσομοιωτή, δεν καλύπτουν όλο το εύρος που μελετάται. Παρ' όλα αυτά, παρατηρείται ότι η συμπεριφορά του μίγματος είναι η αναμενόμενη, δηλαδή όσο υψηλότερη η θερμοκρασία, τόσο

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

περισσότερο συσσωρεύονται τα σημεία γύρω από τον άξονα  $x=y$ . Ο Πίνακας 2.4 αποτυπώνει την απόκλιση της αζεοτροπικής πίεσης και της σύστασης του διοξειδίου του άνθρακα. Παρατηρείται ότι το αζεοτροπικό σημείο προσεγγίζεται καλύτερα σε κάποιες θερμοκρασίες από την PR, ενώ σε άλλες από την SRK. Γενικά το σφάλμα της αζεοτροπικής πίεσης κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για τις δύο καταστατικές εξισώσεις.

Πίνακας 2.4: Σύγκριση αζεοτροπικών σημείων για το δυαδικό σύστημα CO<sub>2</sub> – αιθανίου.

T (K)	Πειραματικά δεδομένα		Peng-Robinson			SRK		
	Paz (bar)	CO <sub>2</sub> x=y	Paz (bar)	CO <sub>2</sub> x=y	ΔP	Paz (bar)	CO <sub>2</sub> x=y	ΔP
<b>263.15</b>	29.68	0.690	30.77	0.682	3.68%	30.77	0.690	3.70%
<b>270.1</b>	36.36	0.691	36.83	0.700	1.29%	36.78	0.694	1.16%
<b>283.14</b>	49.9	0.690	50.58	0.725	1.36%	50.27	0.703	0.75%
<b>288.14</b>	56.34	0.698				56.24	0.740	0.18%
<b>291.14</b>	60.32	0.687	59.62	0.654	1.16%	59.43	0.706	1.47%
<b>293.14</b>						62.09	0.766	

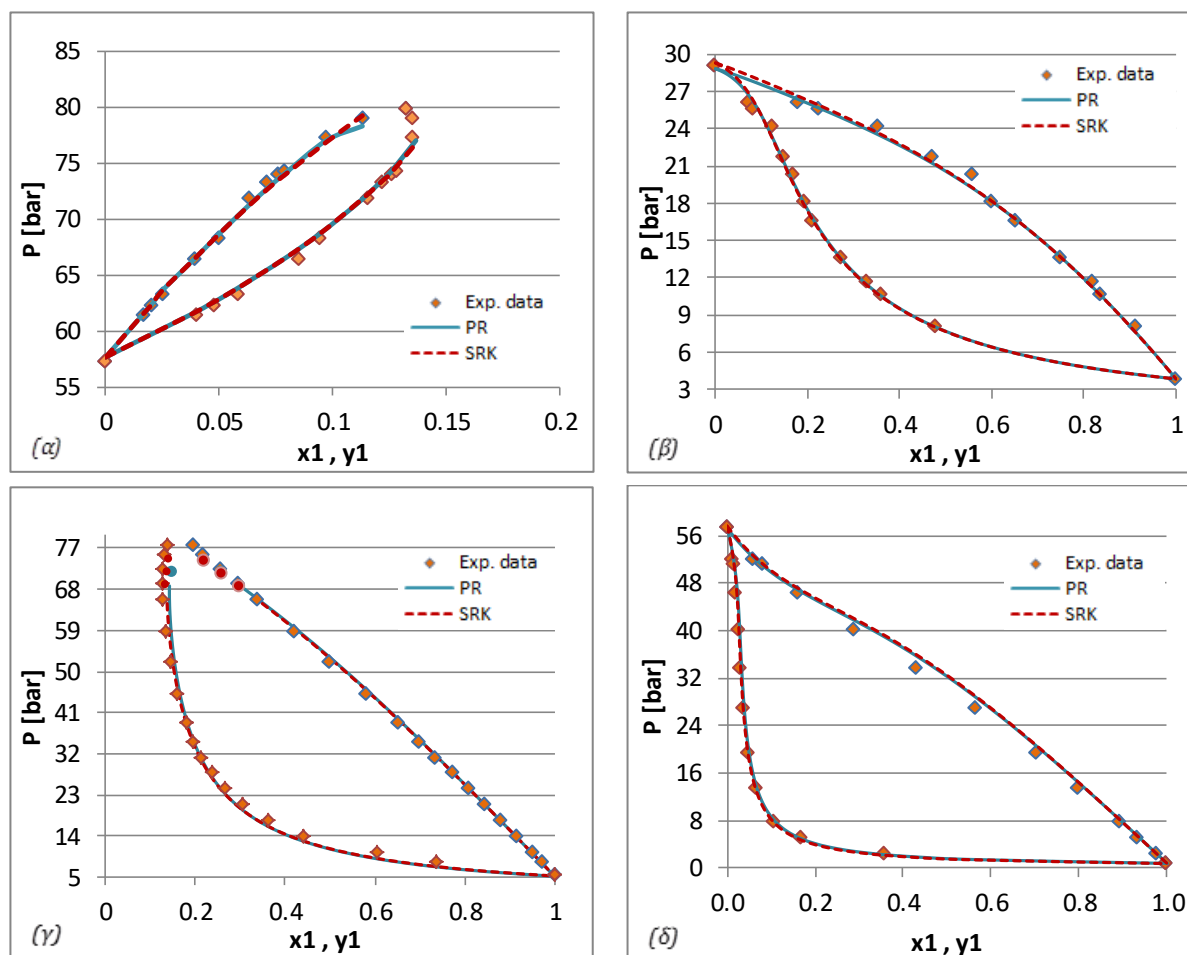
### 2.1.2 Δυαδικά μίγματα διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου, αιθανίου με υδρογονάνθρακες (C1-C5)

Εν συνεχεία της θερμοδυναμικής μελέτης, μελετούνται τα υπόλοιπα δυαδικά μίγματα που περιλαμβάνει ο Πίνακας 2.1. ως προς την εξάρτηση των δεδομένων υγρού-ατμού από το συντελεστή αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$ , αξιολογώντας σε πρώτο στάδιο αυτούς που διαθέτει η βιβλιοθήκη του Aspen Plus. Ο Πίνακας 2.5 απεικονίζει τις τιμές των  $k_{ij}$  για το εκάστοτε δυαδικό μίγμα με χρήση της Peng-Robinson και SRK αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η βάση δεδομένων του λογισμικού που χρησιμοποιείται, περιλαμβάνει τους συγκεκριμένους συντελεστές χωρίς να υπάρχει εξάρτηση από τη θερμοκρασία, δηλαδή στην εξίσωση 1.14 λαμβάνεται υπόψη μόνο ο σταθερός όρος “α” και όχι ο όρος “b·T”.

Πίνακας 2.5: Συγκεντρωτικός πίνακας των προκαθορισμένων συντελεστών αλληλεπίδρασης, σύμφωνα με τη βιβλιοθήκη του Aspen Plus.

$k_{ij}$ value	Peng-Robinson	SRK
	Aspen default T indep	Aspen default T indep
CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	0.0919	0.0933
CO <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.1322	0.1363
CO <sub>2</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.1241	0.1289
CO <sub>2</sub> - i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1200	0.1285
CO <sub>2</sub> - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1333	0.1430
CO <sub>2</sub> - i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.1219	0.1307
CO <sub>2</sub> - n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.1222	0.1311
CH <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-0.0026	0.0004
CH <sub>4</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0140	0.0242
CH <sub>4</sub> - i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0256	0.0461
CH <sub>4</sub> - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0133	0.0226
CH <sub>4</sub> - i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-0.0056	0.0935
CH <sub>4</sub> - n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0230	0.0158
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0011	0.0017
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.0067	0.0055
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0096	0.0053
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0078	0.0143
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.0004	-0.0038

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά  $P_{xy}$  διαγράμματα, που προκύπτουν μετά από τη χρήση των παραπάνω τιμών  $k_{ij}$ , για την εύρεση της προσέγγισης των καταστατικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα που συλλέγονται. Στο Παράρτημα Ι, παρουσιάζονται εκτενέστερα πίνακες που επεξηγούν τη βιβλιογραφική προέλευση των πειραματικών δεδομένων που συλλέγονται για όλα τα δυαδικά μίγματα. Η διαγραμματική απεικόνιση των πειραματικών και υπολογισμένων σημείων, συμβάλλει στην κατανόηση της συμπεριφοράς των μιγμάτων με την εκάστοτε καταστατική εξίσωση. Τα μέσα σφάλματα της διαφοράς πιέσεων και συστάσεων ανά θερμοκρασία και ΚΕ που χρησιμοποιείται ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τις εκτιμήσεις των καταστατικών Peng-Robinson και SRK παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6.



Σχήμα 2.4: Διαγράμματα P-x-y για τα συστήματα υδρογονανθράκων (1) / CO<sub>2</sub> (2) με προκαθορισμένες τιμές συντελεστών αλληλεπίδρασης από το Aspen Plus : (α) Μεθάνιο / CO<sub>2</sub> στους 293.4 K [36] , (β) Προπάνιο / CO<sub>2</sub> στους 266.5 K [37] , (γ) n-Βουτάνιο / CO<sub>2</sub> στους 325 K [38] , (δ) Ισοπεντάνιο / CO<sub>2</sub> στους 293 K [38].

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 2.6 δείχνουν ότι τα δυαδικά μίγματα διοξειδίου του άνθρακα με τους υδρογονάνθρακες περιγράφονται πολύ καλά από τις επιλεγμένες καταστατικές εξισώσεις, ιδιαίτερα με την Peng-Robinson. Επίσης, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός άνθρακα των αλκανίων ή κατά την εναλλαγή ανάμεσα στις ισομερείς μορφές τους (και συγκεκριμένα από ισο-αλκάνιο σε κανονικό αλκάνιο), τα σφάλματα σύγκλισης της πίεσης ισορροπίας φάσεων αυξάνονται. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαμοριακές δυνάμεις και το μέγεθος των μορίων, γίνεται κατανοητό ότι μια τέτοια συμπεριφορά είναι αναμενόμενη, καθώς η αλληλεπίδραση διαφορετικών μορίων μειώνεται όσο ο αριθμός των ατόμων άνθρακα των αλκανίων αυξάνεται. Σε γενικές γραμμές, διακρίνεται καλύτερη σύγκλιση στις πιέσεις από την Peng-Robinson, ενώ η SRK προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα αέριων συστάσεων. Όσον αφορά στη θερμοδυναμική αλληλεπίδραση μεταξύ των υδρογονανθράκων, οι αποκλίσεις σε ορισμένα συστήματα είναι μεγάλες, γεγονός που στρέφει τη μελέτη στη δοκιμή προσαρμογής των παραμέτρων και στον έλεγχο των σφαλμάτων που προκύπτουν.

Πίνακας 2.6: Μέσα σφάλματα πίεσης ( $\Delta P$ ) και αέριας σύστασης ( $\Delta y$ ) για τα μελετούμενα δυαδικά συστήματα.

	Peng-Robinson		SRK	
	Average $\Delta P$ (%)	Average 100 $\Delta y$	Average $\Delta P$ (%)	Average 100 $\Delta y$
CO <sub>2</sub> / μεθάνιο	1.94	1.09	1.56	0.86
CO <sub>2</sub> / αιθάνιο	1.06	0.64	1.23	0.64
CO <sub>2</sub> / προπάνιο	1.47	0.68	1.79	0.67
CO <sub>2</sub> / ισοβουτάνιο	2.38	0.43	2.40	0.42
CO <sub>2</sub> / n-βουτάνιο	3.21	0.98	3.50	0.91
CO <sub>2</sub> / ισοπεντάνιο	3.59	0.49	3.75	0.40
CO <sub>2</sub> / n-πεντάνιο	4.45	0.44	4.93	0.38
CH <sub>4</sub> / αιθάνιο	1.55	0.75	1.35	0.69
CH <sub>4</sub> / προπάνιο	3.75	1.55	3.70	0.96
CH <sub>4</sub> / ισοβουτάνιο	5.52	1.23	11.36	1.16
CH <sub>4</sub> / n-βουτάνιο	3.26	1.27	3.88	1.33
CH <sub>4</sub> / ισοπεντάνιο	5.94	1.92	12.21	1.82
CH <sub>4</sub> / n-πεντάνιο	5.37	0.67	5.43	0.85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / προπάνιο	2.30	0.81	2.80	0.80
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / ισοβουτάνιο	1.30	0.00	2.02	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / n-βουτάνιο	5.97	1.74	6.05	1.05
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / n-πεντάνιο	1.12	0.43	2.84	0.58
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.75	1.01	0.97	1.01
<b>AVERAGE</b>	<b>3.05</b>	<b>0.90</b>	<b>3.99</b>	<b>0.81</b>

## 2.2 Συντελεστές αλληλεπίδρασης μετά από προσαρμογή σε περιβάλλον Aspen Plus

Αν και τα αποτελέσματα πρόβλεψης με τις προκαθορισμένες τιμές συντελεστή αλληλεπίδρασης είναι αρκετά ικανοποιητικά, η ανάλυση θα πρέπει να επεκταθεί σε προσαρμογή αυτών των τιμών, καθώς όπως διαπιστώνεται στο Σχήμα 2.1, η περιγραφή του αζεοτροπικού σημείου παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα από τα υπόλοιπα σημεία του VLE διαγράμματος και χρήζει βελτίωσης. Όπως αποτυπώνεται στην εξίσωση 1.14, η παράμετρος  $k_{ij}$  είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη, επομένως εξετάζεται η προσαρμογή για το μίγμα διοξείδιο του άνθρακα - αιθανίου με θερμοκρασιακή εξάρτηση. Η απόκλιση που προκύπτει συγκρίνεται με αυτή που εξάγεται σε περίπτωση προσαρμογής της παραμέτρου σε θερμοκρασιακή ανεξαρτησία για τη θερμοκρασία 263 K, καθώς αποτελεί τη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα της στήλης, όπου σε αυτό το σημείο πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του αζεοτρόπου. Ο Πίνακας 2.7 περιλαμβάνει την προσαρμογή του συντελεστή αλληλεπίδρασης για το δυαδικό μίγμα CO<sub>2</sub> - αιθανίου και τα μέσα σφάλματα που προκύπτουν, με τους όρους  $\alpha$  και  $b$  της θερμοκρασιακά εξαρτώμενης προσαρμογής, να αποτελούν τους συντελεστές της εξίσωσης 1.14.

Πίνακας 2.7: Προσαρμογή παραμέτρου  $k_{ij}$  για το σύστημα CO<sub>2</sub> – αιθάνιο και μέσα σφάλματα πίεσης και αέριας σύστασης.

CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Peng-Robinson			SRK		
	Default value	Fitted @263.15K	Fitted T dependent	Default value	Fitted @263.15K	Fitted T dependent
$k_{ij}$ value	0.1322	0.129498	$\alpha = 0.03283$ $b = 0.0004$	0.1363	0.13183	$\alpha = -0.01665$ $b = 0.000549T$
Average $\Delta P$	1.06%	1.04%	0.85%	1.23%	1.15%	0.95%
Average 100 $\Delta y$	0.64	0.65	0.63	0.64	0.66	0.68

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν δείχνουν μια εμφανή βελτίωση της σύγκλισης των πειραματικών και υπολογιστικών τιμών, καθώς ελαττώνεται ιδιαίτερα το σφάλμα της πίεσης, ενώ αυτό της αέριας σύστασης παραμένει σχεδόν σταθερό. Συνεπώς, είναι φανερό ότι η προσθήκη του συντελεστή του όρου της θερμοκρασίας βελτιώνει τις προσεγγίσεις των καταστατικών, αλλά και η μη θερμοκρασιακά εξαρτημένη προσαρμογή δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα. Το λογισμικό Aspen Hysys που χρησιμοποιείται για την πλειονότητα των προσομοιώσεων, δεν μπορεί να δεχτεί θερμοκρασιακά εξαρτημένους συντελεστές αλληλεπίδρασης, επομένως η προσαρμογή για όλα τα μελετούμενα δυαδικά μίγματα γίνεται με θερμοκρασιακή ανεξαρτησία για το εύρος θερμοκρασιών στις οποίες λειτουργεί η στήλη εκχυλιστικής απόσταξης (260 K - 328 K). Στον Πίνακα 2.8 παρατίθενται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης προτού και αφού γίνει η προσαρμογή και στον Πίνακα 2.9 τα σφάλματα αυτών.



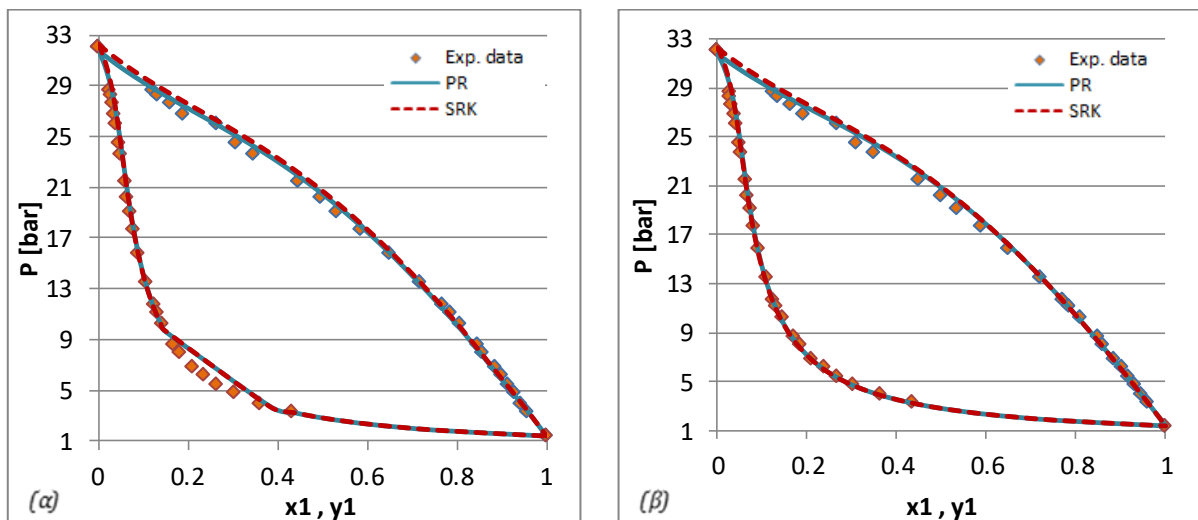
Πίνακας 2.8: Τιμές δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης μελετούμενων μιγμάτων χρησιμοποιώντας τις καταστατικές εξισώσεις Peng-Robinson και SRK, προτού και αφού γίνει προσαρμογή σε περιβάλλον Aspen Plus.

k <sub>ij</sub>	Peng-Robinson		SRK	
	Aspen default	Fitted T independent	Aspen default	Fitted T independent
CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	0.0919	0.1003	0.0933	0.1080
CO <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.1322	0.1295	0.1363	0.1318
CO <sub>2</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.1241	0.1311	0.1289	0.1369
CO <sub>2</sub> - i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1200	0.1258	0.1285	0.1318
CO <sub>2</sub> - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1333	0.1308	0.1430	0.1374
CO <sub>2</sub> - i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.1219	0.1115	0.1307	0.1192
CO <sub>2</sub> - n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.1222	0.1225	0.1311	0.1290
CH <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0026	0.0138	0.0004	0.0120
CH <sub>4</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0140	0.0188	0.0242	0.0161
CH <sub>4</sub> - i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0256	0.0041	0.0461	0.0021
CH <sub>4</sub> - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0133	0.0159	0.0226	0.0101
CH <sub>4</sub> - i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0056	0.0319	0.0935	0.0287
CH <sub>4</sub> - n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0230	0.0311	0.0158	0.0236
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0011	-0.0086	0.0017	-0.0090
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0067	-0.0030	0.0055	0.0023
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0096	-0.0127	0.0053	-0.0170
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0078	0.0074	0.0143	0.0040
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0004	0.0023	0.0038	0.0014

Πίνακας 2.9: Σφάλματα σύγκλισης μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο δεδομένων ισορροπίας φάσεων τιμών, προτού και μετά την προσαρμογή του συντελεστή αλληλεπίδρασης για τις Peng-Robinson και SRK.

k <sub>ij</sub>	Peng-Robinson				SRK			
	Default value		Fitted value		Default value		Fitted value	
	Average ΔP (%)	Average 100Δy	Average ΔP (%)	Average 100Δy	Average ΔP (%)	Average 100Δy	Average ΔP (%)	Average 100Δy
CO <sub>2</sub> / methane	1.94	1.09	1.46	0.78	1.56	0.86	1.02	0.73
CO <sub>2</sub> / ethane	1.06	0.64	1.04	0.65	1.23	0.64	1.15	0.66
CO <sub>2</sub> / propane	1.47	0.68	1.14	0.74	1.79	0.67	1.34	0.61
CO <sub>2</sub> / iso-butane	2.38	0.43	2.30	0.60	2.40	0.42	2.39	0.49
CO <sub>2</sub> / n-butane	3.21	0.98	3.02	0.97	3.50	0.91	3.14	0.82
CO <sub>2</sub> / iso-pentane	3.59	0.49	2.33	0.54	3.75	0.40	2.34	0.36
CO <sub>2</sub> / n-pentane	4.45	0.44	4.46	0.44	4.93	0.38	4.80	0.39
CH <sub>4</sub> / ethane	1.55	0.75	0.78	0.53	1.35	0.69	1.02	0.49
CH <sub>4</sub> / propane	3.75	1.55	3.35	0.97	3.70	0.96	3.16	1.00
CH <sub>4</sub> / iso-butane	5.52	1.23	2.18	1.32	11.3	1.16	2.33	1.17
CH <sub>4</sub> / n-butane	3.26	1.27	3.00	1.25	3.8	1.33	3.00	1.43
CH <sub>4</sub> / iso-pentane	5.94	1.92	1.88	1.58	12.1	1.82	1.74	2.01
CH <sub>4</sub> / n-pentane	5.37	0.67	5.27	0.71	5.43	0.85	5.49	0.87
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / propane	2.30	0.81	1.49	0.83	2.80	0.80	1.74	0.83
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / iso-butane	1.30	0.00	0.84	0.00	2.02	0.00	1.51	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / n-butane	5.97	1.74	4.56	0.78	6.05	1.05	4.74	0.79
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / n-pentane	1.12	0.43	1.11	0.46	2.84	0.58	0.96	0.46
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.75	1.01	0.23	1.24	0.97	1.01	0.50	1.24
<b>AVERAGE</b>	<b>3.05</b>	<b>0.90</b>	<b>2.25</b>	<b>0.80</b>	<b>3.99</b>	<b>0.81</b>	<b>2.35</b>	<b>0.80</b>

Στο Σχήμα 2.5 ενδεικτικά αποτυπώνεται η βελτίωση στην περιγραφή της ισορροπίας φάσεων με χρήση των προσαρμοσμένων παραμέτρων.



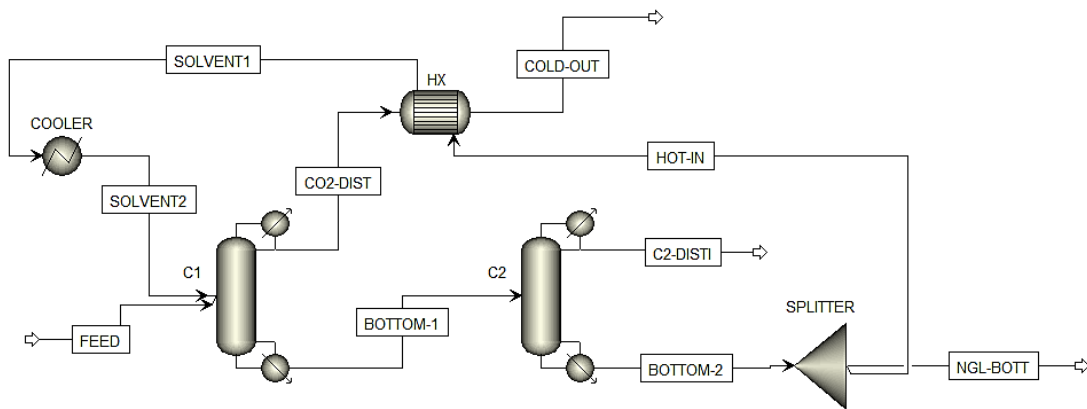
Σχήμα 2.5: Συγκριτικά διαγράμματα P-x-y υδρογονανθράκων (1) / CO<sub>2</sub> (2) : (α) Ισοβουτάνιο / CO<sub>2</sub> στους 270 K, με χρήση προϋπάρχουσων τιμών  $k_{ij}$ , (β) Ισοβουτάνιο / CO<sub>2</sub> στους 270 K, μετά από προσαρμογή του  $k_{ij}$ .

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 2.9 διαπιστώνεται ότι όλα τα μελετούμενα δυαδικά μίγματα περιγράφονται καλύτερα μετά την προσαρμογή για το συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson καταλήγει σε λίγο καλύτερα αποτελέσματα στις πιέσεις σημείου φυσαλίδας σε σχέση με την SRK, γεγονός που οδηγεί στη χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου για τις μελλοντικές προσομοιώσεις. Όλες οι προσομοιώσεις που ακολουθούν στα επόμενα κεφάλαια στηρίζονται στις προσαρμοσμένες παραμέτρους με θερμοκρασιακή ανεξαρτησία, με τους συντελεστές αλληλεπίδρασης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8.

### 3 Σύγκριση με βιβλιογραφική προσομοίωση σε περιβάλλον Aspen Plus

#### 3.1 Παρουσίαση συνθηκών λειτουργίας-Δεδομένα προσομοίωσης

Το επόμενο βήμα μετά τη θερμοδυναμική ανάλυση, είναι η προσομοίωση ενός προβλήματος που έχει μελετηθεί σε παλαιότερη δημοσίευση [39], για την κατανόηση της λειτουργίας και των απαιτήσεων της εκχυλιστικής απόσταξης σε ένα μίγμα τροφοδοσίας όπως αυτό που διερευνάται στο παρακάτω case study. Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι προσομοιώσεις σε περιβάλλον Aspen Plus V8.8 της Aspen Tech, με βάση τις συνθήκες και την τροφοδοσία που αναλύθηκαν σε έρευνα που διεξάχθηκε στο Lehigh University στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και δημοσιεύτηκε το 2013. Η καταστατική εξίσωση, βάσει της οποίας διεκπεραιώνεται η μελέτη, είναι η Peng-Robinson, αλλά επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί και η SRK, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών μοντέλων για την περιγραφή της συγκεκριμένης διεργασίας. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας όπως προσομοιώνεται στο υπολογιστικό περιβάλλον Aspen Plus παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής εκχυλιστικής απόσταξης CO<sub>2</sub> / αιθανίου με διαλύτη C<sub>3</sub>+ σε περιβάλλον Aspen Plus.

Το σύστημα αυτό, αποτελείται από δύο αλληπάλλληλες στήλες και έχει ως στόχο την παραλαβή τροφοδοσίας προς παραγωγή προϊόντων και συγκεκριμένα δύο ρευμάτων, ενός πλούσιου σε διοξείδιο του άνθρακα (σε υγρή κατάσταση) και ενός πλούσιου σε αιθάνιο το οποίο οδηγείται για χρήση ως φυσικό αέριο. Η στήλη C1 αποτελεί μια στήλη εκχυλιστικής απόσταξης καθώς τροφοδοτείται με δύο ρεύματα, το κύριο ρεύμα “Feed” και το ρεύμα του διαλύτη “Solvent”, ενώ η δεύτερη κατά σειρά στήλη, C2, είναι στήλη ανάκτησης του διαλύτη. Αναλυτικότερα, τα δύο ρεύματα τροφοδοσίας εισάγονται σε επιλεγμένους δίσκους και επιτυγχάνεται διαχωρισμός με προδιαγραφές καθαρότητας CO<sub>2</sub> στην κορυφή και μέγιστης σύστασης CO<sub>2</sub> στον πυθμένα. Αφού γίνει ο διαχωρισμός, το ρεύμα του πυθμένα οδηγείται στη στήλη ανάκτησης όπου πραγματοποιείται απλή απόσταξη, με το απόσταγμα της κορυφής να αποτελείται από διοξείδιο του άνθρακα, αιθάνιο και προπάνιο, ενώ στον πυθμένα συναντώνται οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες. Στη συγκεκριμένη διεργασία πρόκειται για βαρύτερους υδρογονάνθρακες C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, δηλαδή υγρά φυσικού αερίου (NGL, Natural Gas Liquids). Ο πυθμένας οδηγείται σε μια μονάδα διαχωρισμού ροών, με δύο ροές εξόδου, εκ των οποίων η μία αποτελεί τον ανακυκλούμενο διαλύτη ρυθμίζοντας

την επιθυμητή παροχή και ο οποίος αφού ψυχθεί σε δύο στάδια μέσω ενός εναλλάκτη και ενός ψυκτήρα, ανακυκλώνεται και εισάγεται ως διαλύτης στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης. Όσον αφορά στον εναλλάκτη, το ψυχρό ρεύμα αποτελεί η κορυφή της πρώτης στήλης και το θερμό ο διαλύτης. Ο Πίνακας 3.2 περιλαμβάνει τις συνθήκες λειτουργίας και τις προδιαγραφές της δεδομένης προσομοίωσης για τις αποστακτικές στήλες C1 και C2 και αντίστοιχα ο Πίνακας 3.3 των βοηθητικών μονάδων του διαγράμματος ροής.

Πίνακας 3.1: Συνθήκες και συστάσεις ρευμάτων τροφοδοσίας.

Προδιαγραφές	Κύριο ρεύμα τροφοδοσίας	Ρεύμα διαλύτη
Θερμοκρασία (K)	320	320
Πίεση (atm)	24	24
Μολαρική ροή (kmol/hr)	14400	9072
Σύσταση % mol		
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	0.3225	-
Αιθάνιο (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.4623	-
Προπάνιο (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.0753	0.3244
Ισοβουτάνιο (iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.0753	0.3432
Κανονικό βουτάνιο (nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.0323	0.1475
Ισοπεντάνιο (iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0.0214	0.1849
Κανονικό πεντάνιο (nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0.0109	-

Πίνακας 3.2: Προδιαγραφές και συνθήκες λειτουργίας αποστακτικών στηλών βιβλιογραφικής προσομοίωσης.

Διεργασία	Εκχυλιστική Απόσταση	Απλή Απόσταση
Αριθμός δίσκων στήλης	50	50
Δίσκος εισόδου τροφοδοσίας	39	25
Δίσκος εισόδου διαλύτη	5	-
Πίεση (atm)	24	24
Πτώση πίεσης στήλης (atm)	1	1
Λόγος αναρροής	6.04	2.18
Προδιαγραφή	Ροή πυθμένα = 18620 kmol/hr	Ροή πυθμένα = 12106 kmol/hr

Πίνακας 3.3: Προδιαγραφές και συνθήκες βοηθητικών ρευμάτων βιβλιογραφικής προσομοίωσης.

Προδιαγραφή	Δεδομένο
Θερμοκρασία εξόδου θερμού ρεύματος (K)	328
Ροή ρεύματος προς ανακύκλωση διαλύτη (kmol/hr)	9072
Θερμοκρασία εξόδου μονάδας ψύξης (K)	320

Η προσομοίωση γίνεται εις διπλούν για την κάθε καταστατική εξίσωση, με χρήση των προϋπαρχουσών και προσαρμοσμένων δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  διοξειδίου του άνθρακα με τους υδρογονάνθρακες, ενώ για τους συντελεστές μεταξύ υδρογονανθράκων γίνεται χρήση μόνο των προϋπαρχουσών τιμών, τις οποίες παρουσιάζει ο Πίνακας 2.8.

### 3.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, με τις καταστατικές εξισώσεις Peng-Robinson και SRK, χρησιμοποιώντας τις προκαθορισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του Aspen plus και τις προσαρμοσμένες παραμέτρους (Πίνακας 2.8).

Πίνακας 3.4: Σύνοψη αποτελεσμάτων για την προσομοίωση βάσει της ΚΕ Peng-Robinson με default τιμές  $k_{ij}$ .

PR Default $k_{ij}$	FEED	SOLVENT1	SOLVENT2	CO2-DIST	BOTTOM-1	C2-DISTI	NGL-BOTT	BOTTOM-2	HOT-IN	COLD-OUT
<b>Mole Frac</b>										
CO <sub>2</sub>	0.323	0.000	0.000	0.954	0.001	0.0026	0.0000	0.0000	0.0000	0.9536
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.462	0.000	0.001	0.034	0.349	0.9965	0.0005	0.0005	0.0005	0.0339
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.075	0.324	0.337	0.012	0.219	0.0009	0.3366	0.3366	0.3366	0.0118
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.032	0.147	0.153	0.000	0.100	0.0000	0.1531	0.1531	0.1531	0.0001
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.075	0.343	0.356	0.001	0.232	0.0000	0.3565	0.3565	0.3565	0.0006
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.011	0.000	0.052	0.000	0.034	0.0000	0.0517	0.0517	0.0517	0.0000
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.021	0.185	0.102	0.000	0.066	0.0000	0.1016	0.1016	0.1016	0.0000
<b>Total Flow [kmol/hr]</b>	14400.0	9072.0	9072.0	4852.0	18620.0	6514.0	3034.0	12106.0	9072.0	4852.0
<b>Temperature [K]</b>	320.00	327.00	320.00	259.15	327.67	273.52	377.92	377.92	377.92	358.53
<b>Pressure [atm]</b>	25	25	24	24	25	24	25	25	25	24
<b>Enthalpy [cal/mol]</b>	46135.39	-34168.63	-34052.89	-94108.46	-29626.7	-23169.95	-31700.92	-31700.92	-31700.92	-90236.07
<b>Entropy [cal/mol*K]</b>	-40.76	-98.32	-97.78	-20.35	-80.61	-57.92	-91.06	-91.06	-91.06	-6.07
<b>Average [MW]</b>	40.00	56.17	55.54	43.55	46.65	30.12	55.54	55.54	55.54	43.55

Πίνακας 3.5: Σύνοψη αποτελεσμάτων για την προσομοίωση βάσει της ΚΕ Peng-Robinson με προσαρμοσμένες τιμές  $k_{ij}$ .

PR Fitted $k_{ij}$	FEED	SOLVENT1	SOLVENT2	CO2-DIST	BOTTOM-1	C2-DISTI	NGL-BOTT	BOTTOM-2	HOT-IN	COLD-OUT
<b>Mole Frac</b>										
CO <sub>2</sub>	0.323	0.000	0.000	0.953	0.001	0.0028	0.0000	0.0000	0.0000	0.9534
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.462	0.001	0.001	0.034	0.349	0.9963	0.0005	0.0005	0.0005	0.0341
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.075	0.337	0.337	0.012	0.219	0.0009	0.3366	0.3366	0.3366	0.0118
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.032	0.153	0.153	0.000	0.100	0.0000	0.1531	0.1531	0.1531	0.0001
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.075	0.356	0.356	0.001	0.232	0.0000	0.3565	0.3565	0.3565	0.0006
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.011	0	0.052	0.000	0.034	0.0000	0.0517	0.0517	0.0517	0.0000
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.021	0.102	0.102	0.000	0.066	0.0000	0.1016	0.1016	0.1016	0.0000
<b>Total Flow [kmol/hr]</b>	14400.0	9072.0	9072.0	4852.0	18620.0	6514.0	3034.0	12106.0	9072.0	4852.0
<b>Temperature [K]</b>	320.00	328.00	320.00	259.19	327.66	273.51	377.92	377.92	377.92	358.58
<b>Pressure [atm]</b>	25	25	24	24	25	24	25	25	25	24
<b>Enthalpy [cal/mol]</b>	46135.77	-33772.05	-34052.94	94093.88	29630.57	-23180.53	-31700.94	-31700.94	31700.94	-90221.43
<b>Entropy [cal/mol*K]</b>	-40.76	-96.92	-97.78	-20.35	-80.61	-57.91	-91.06	-91.06	-91.06	-6.08
<b>Average [MW]</b>	40.00	55.54	55.54	43.54	46.65	30.12	55.54	55.54	55.54	43.54

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Βιβλιογραφική προσομοίωση

Πίνακας 3.6: Σύνοψη αποτελεσμάτων για την προσομοίωση βάσει της KE SRK με default τιμές  $k_{ij}$ .

SRK Default $k_{ij}$	FEED	SOLVENT1	SOLVENT2	CO2-DIST	BOTTOM- 1	C2-DISTI	NGL- BOTT	BOTTOM- 2	HOT-IN	COLD- OUT
Mole Frac										
CO <sub>2</sub>	0.323	0.000	0.000	0.953	0.001	0.0029	0.0000	0.0000	0.0000	0.9533
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.462	0.000	0.000	0.036	0.348	0.9949	0.0004	0.0004	0.0004	0.0361
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.075	0.337	0.337	0.010	0.220	0.0022	0.3366	0.3366	0.3366	0.0100
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.032	0.153	0.153	0.000	0.100	0.0000	0.1532	0.1532	0.1532	0.0001
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.075	0.357	0.357	0.000	0.232	0.0000	0.3566	0.3566	0.3566	0.0005
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.011	0.052	0.052	0.000	0.034	0.0000	0.0517	0.0517	0.0517	0.0000
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.021	0.102	0.102	0.000	0.066	0.0000	0.1016	0.1016	0.1016	0.0000
Total Flow [kmol/hr]	14400.0	9072.0	9072.0	4852.0	18620.0	6514.0	3034.0	12106.0	9072.0	4852.0
Temperature [K]	320.00	328.00	320.00	258.73	327.70	273.26	377.81	377.81	377.81	362.08
Pressure [atm]	25	25	24	24	25	24	25	25	25	24
Enthalpy [cal/mol]	46125.37	-33811.96	-34099.32	94092.38	-29657.77	23209.11	31707.06	31707.06	31707.06	90156.77
Entropy [cal/mol*K]	-40.76	-97.09	-97.97	-20.43	-80.73	-58.03	-91.14	-91.14	-91.14	-5.93
Average [MW]	40.00	55.54	55.54	43.52	46.66	30.14	55.54	55.54	55.54	43.52

Πίνακας 3.7: Σύνοψη αποτελεσμάτων για την προσομοίωση βάσει της KE SRK με προσαρμοσμένες τιμές  $k_{ij}$ .

SRK Fitted $k_{ij}$	FEED	SOLVENT1	SOLVENT2	CO2-DIST	BOTTOM- 1	C2-DISTI	NGL- BOTT	BOTTOM-2	HOT-IN	COLD- OUT
Mole Frac										
CO <sub>2</sub>	0.323	0.000	0.000	0.952	0.001	0.0038	0.0000	0.0000	0.0000	0.9521
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.462	0.000	0.000	0.035	0.348	0.9957	0.0002	0.0002	0.0002	0.0351
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.075	0.337	0.337	0.012	0.219	0.0005	0.3368	0.3368	0.3368	0.0122
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.032	0.153	0.153	0.000	0.100	0.0000	0.1532	0.1532	0.1532	0.0001
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.075	0.357	0.357	0.001	0.232	0.0000	0.3565	0.3565	0.3565	0.0005
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.011	0.052	0.052	0.000	0.034	0.0000	0.0517	0.0517	0.0517	0.0000
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.021	0.102	0.102	0.000	0.066	0.0000	0.1016	0.1016	0.1016	0.0000
Total Flow [kmol/hr]	14400.0	9072.0	9072.0	4852.0	18620.0	6514.0	3034.0	12106.0	9072.0	4852.0
Temperature [K]	320.00	331.00	320.00	258.69	326.69	273.14	377.81	377.81	377.81	344.66
Pressure [atm]	25	25	24	24	25	24	25	25	25	24
Enthalpy [cal/mol]	46124.72	-33701.35	-34098.86	93995.93	-29696.88	23264.99	-31706.9	-31706.9	31706.9	-90266.81
Entropy [cal/mol*K]	-40.76	-96.75	-97.97	-20.45	-80.77	-57.96	-91.14	-91.14	-91.14	-6.56
Average [MW]	40.00	55.54	55.54	43.53	46.65	30.13	55.54	55.54	55.54	43.53

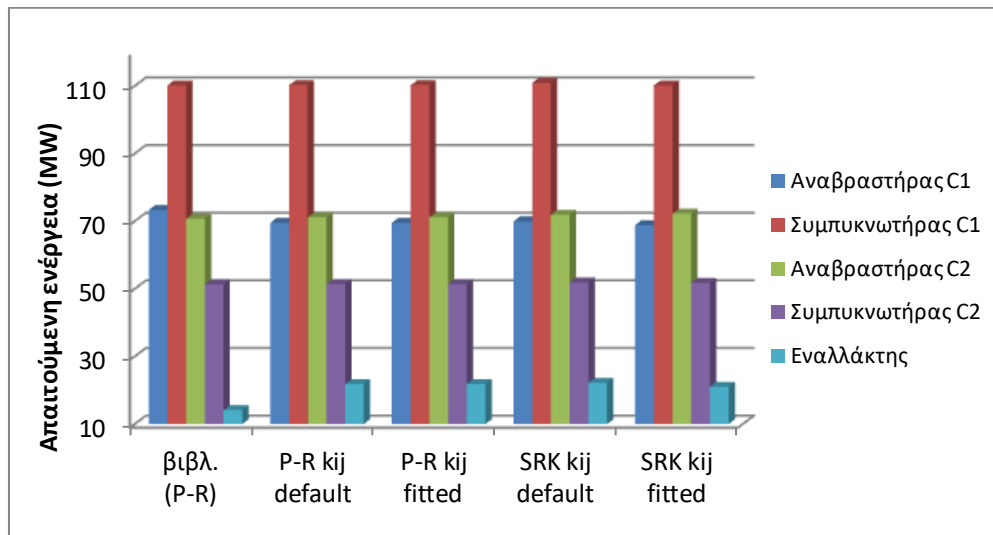
### 3.3 Σύγκριση & Συμπεράσματα βιβλιογραφικής προσομοίωσης

Ξεκινώντας από την κορυφή της στήλης εκχύλισης, δηλαδή το ρεύμα “CO<sub>2</sub>-Distillate”, σύμφωνα με το σχεδιασμό της βιβλιογραφικής μελέτης [39], αναμένεται έξοδος του διοξειδίου του άνθρακα κατά 95.57 mol %. Η Peng-Robinson συμπεριφέρεται αρκετά καλά, με τη σύσταση του διοξειδίου του άνθρακα στο απόσταγμα της στήλης εκχύλισης να προσεγγίζεται 95.3 mol % ανεξαρτήτως τιμής δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης. Όσον αφορά στο ρεύμα κορυφής της στήλης ανάκτησης, η βιβλιογραφική επιθυμητή τιμή δίνει καθαρότητα της τάξης 99.77 mol % σε αιθάνιο, τιμή που εξάγεται με χρήση της Peng-Robinson (99.6%), ενώ παρατηρείται ότι η προσομοίωση με τη χρήση του αρχικού  $k_{ij}$  παρέχει ελάχιστα υψηλότερες καθαρότητες για τα παραπάνω ρεύματα. Το ρεύμα “NGL Bottoms” που προορίζεται ως διαλύτης στην αρχική τροφοδοσία, περιέχει 0.06 mol % αιθάνιο στη βιβλιογραφία αναφοράς και η προσομοίωση κατά Peng-Robinson με τα default  $k_{ij}$  δίνει 0.0542 mol % και 0.0538 mol % για προσαρμοσμένες τιμές  $k_{ij}$ . Ο πυθμένας της πρώτης στήλης αναμένεται να περιέχει 0.05 % σύσταση κατά mol του διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την εργασία αναφοράς, η οποία προσεγγίζεται πολύ καλά και με τα δύο  $k_{ij}$  σε τιμές 0.09% CO<sub>2</sub>. Από τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι η διαφορά μεταξύ προσομοίωσης με αρχικές και προσαρμοσμένες τιμές συντελεστών αλληλεπίδρασης για την P-R είναι ελάχιστη και φαίνεται ότι η ερευνητική ομάδα που πραγματοποίησε τη μελέτη χρησιμοποίησε τις default παραμέτρους που περιλαμβάνονται στη βιβλιοθήκη του Aspen Plus. Να σημειωθεί τέλος, ότι οι ροές για όλα τα ρεύματα της διεργασίας προσομοιώνονται με ελάχιστο σφάλμα με χρήση της συγκεκριμένης καταστατικής εξίσωσης.

Μελετώντας τα αποτελέσματα της SRK, διαπιστώνεται ότι είναι αρκετά παρόμοια με της Peng-Robinson με χαρακτηριστικά παραδείγματα την έξοδο του διοξειδίου του άνθρακα στην κορυφή της πρώτης στήλης που ισούται με 95.3 mol % έναντι 95.6 mol % και την έξοδο του αιθανίου στην κορυφή της δεύτερης στήλης με τιμή 99.5 mol % έναντι 99.6 mol %. Ταυτόχρονα, μετά την προσαρμογή των  $k_{ijCO_2/C_2H_6}$  (έτσι ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση με την προσομοίωση της Peng-Robinson για προσαρμογή στο ίδιο σετ θερμοκρασιών), λαμβάνονται πολύ καλά αποτελέσματα με ποσοστό καθαρότητας CO<sub>2</sub> στο απόσταγμα της στήλης εκχύλισης ίσο με 95.2 % κατά mol και αντίστοιχο αιθανίου στη στήλη ανάκτησης ίσο με 99.6 mol %. Συγκρίνοντας τις δύο καταστατικές εξισώσεις, παρατηρείται ότι με μικρή διαφορά η Peng-Robinson συγκλίνει καλύτερα ανεξαρτήτως παραμέτρου αλληλεπίδρασης, το οποίο είναι αναμενόμενο, καθώς οι προσομοιώσεις που χρησιμοποιούνται ως αναφορά είναι στηριγμένες σε φυσικές ιδιότητες κατά Peng-Robinson [39].

Όσον αφορά στις ενεργειακές συγκρίσεις, η απόκλιση της PR από την προσομοίωση αναφοράς στην ενέργεια που απαιτείται για τον αναβραστήρα της στήλης εκχύλισης είναι 5.2 %, ενώ για τον αναβραστήρα της στήλης ανάκτησης 0.6% και τους δύο συμπυκνωτήρες η διαφορά είναι κάτω του 1%. Όσον αφορά στον ενεργειακό υπολογισμό για τον εναλλάκτη, σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση PR ισούται με 21.8 MW ενώ σύμφωνα με την έρευνα απαιτείται αρκετά λιγότερη ενέργεια ίση με 14.1 MW. Αντίστοιχα, η SRK έχει απόκλιση για τους αναβραστήρες 4.8% και 1.7%, ενώ η ενεργειακή απαίτηση για τους συμπυκνωτήρες έχει ελάχιστη απόκλιση από τη δημοσίευση. Τέλος, να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία εξόδου του θερμού ρεύματος από τον εναλλάκτη δεν μπόρεσε να φτάσει τους 327 K αλλά σύγκλινε στους 328 K, με αποτέλεσμα να ανταλλάσσεται μικρότερο ποσό θερμότητας σε σχέση με την Peng-Robinson, το οποίο όμως είναι

αρκετά μεγαλύτερο από αυτό που αναμενόταν. Το Σχήμα 3.2 παρουσιάζει συγκριτικά τις ενεργειακές απαιτήσεις κάθε μονάδας για την εκάστοτε περίπτωση προσομοίωσης, οι οποίες είναι αρκετά παρόμοιες, όπως επεξηγήθηκε και παραπάνω.



Σχήμα 3.2: Ενεργειακές απαιτήσεις ανά μονάδα και είδος προσομοίωσης.

Οι πίνακες στο Παράρτημα II περιλαμβάνουν τα συγκριτικά αποτελέσματα για τα ρεύματα που μελετήθηκαν αναλυτικότερα, όπως είναι τα προϊόντα κορυφής των δύο στηλών, ο πυθμένας της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης και το ρεύμα πυθμένα της στήλης ανάκτησης που εν τέλει απομακρύνεται από τη μονάδα.

Μετά το πέρας όλων των παραπάνω υπολογισμών, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η μονάδα που μελετάται μπορεί να προσομοιωθεί με αρκετά καλά αποτελέσματα για όλες τις καταστατικές εξισώσεις που επιλέγονται, με τις προσαρμοσμένες ή μη τιμές του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης. Η βέλτιστη σύγκλιση προκύπτει με χρήση της ΚΕ Peng-Robinson, επομένως η παραμετρική ανάλυση διενεργείται βάσει αυτής της καταστατικής εξίσωσης, έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα αξιολόγησης των συνθηκών λειτουργίας που επιλέγονται στη βιβλιογραφική έρευνα.



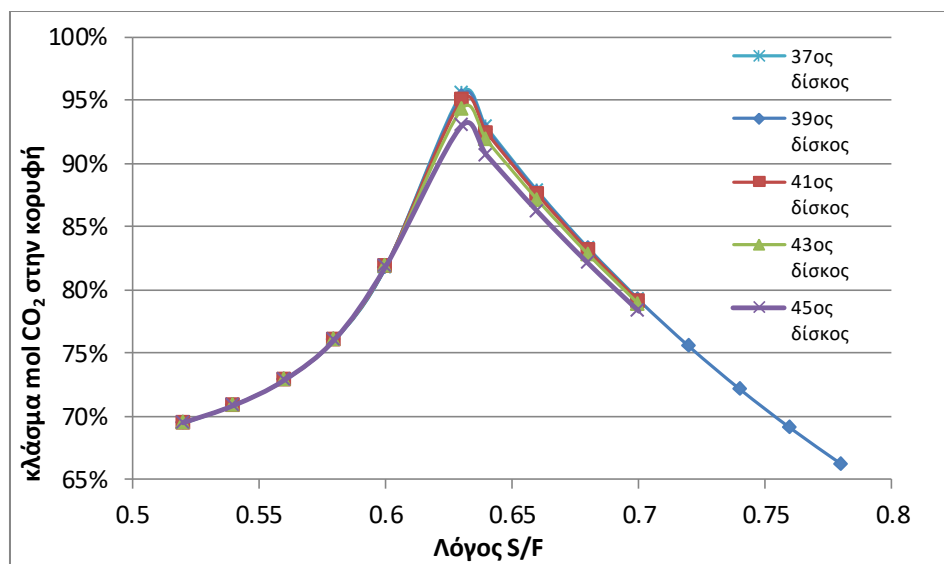
### 3.4 Παραμετρική ανάλυση βιβλιογραφικής προσομοίωσης

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση των παραγόντων που επηρεάζουν τη διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης και της δεύτερης, κατά σειρά, στήλης ανάκτησης, όπως είναι το σύνολο δίσκων της στήλης, οι δίσκοι εισόδου της τροφοδοσίας και του διαλύτη, η ποσότητα εισόδου του διαλύτη και ο λόγος αναρροής.

#### 3.4.1 Στήλη εκχυλιστικής απόσταξης

##### 3.4.1.1 Ποσότητα διαλύτη

Ο βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης είναι η ποσότητα του διαλύτη, ή αλλιώς, ο λόγος του εισαγόμενου διαλύτη προς την τροφοδοσία,  $S/F$  (Solvent / Feed). Όπως είναι αναμενόμενο, η αύξηση του λόγου  $S/F$ , οδηγεί σε αυξημένη ποσότητα  $CO_2$  που διαχωρίζεται στην κορυφή της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης (Σχήμα 3.1, στήλη C1). Η επίδραση αυτή φαίνεται έντονα στο Σχήμα 3.3, καθώς παρατηρείται ακρότατο για συγκεκριμένη τιμή του λόγου  $S/F$ , ενώ σε ποσότητες μικρότερες ή μεγαλύτερες από τη βέλτιστη, η καθαρότητα του διοξειδίου του άνθρακα έχει πτωτική τάση. Για τις συγκεκριμένες συνθήκες στηλών και συστάσεων τροφοδοσίας και διαλύτη, η υψηλότερη καθαρότητα επιτυγχάνεται για  $S/F = 0.63$ , ενώ αν ληφθεί υπόψη και η παράμετρος του δίσκου εισόδου του ρεύματος τροφοδοσίας, συμπεραίνεται ότι οι πιο χαμηλοί δίσκοι κοντά στον αναβραστήρα, μειώνουν την απόδοση του διαχωρισμού του αζεοτρόπου, το οποίο οφείλεται κυρίως στη σύσταση των δύο ρευμάτων που εισέρχονται στη στήλη. Ο Πίνακας 3.8 παρουσιάζει τις κατά mol συστάσεις των δύο ρευμάτων τροφοδοσίας στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, όπου παρατηρείται ότι η σύσταση της τροφοδοσίας είναι αρκετά ελαφριά, με ποσοστό 78 mol % να αποτελείται από διοξείδιο του άνθρακα και αιθάνιο και το υπόλοιπο 22 mol % να είναι υδρογονάνθρακες C3-C5. Επομένως, για συνολικό αριθμό δίσκων της στήλης ίσο με 50, το μίγμα τροφοδοσίας, έχει βέλτιστο διαχωρισμό για είσοδο περίπου στο 40<sup>ο</sup> δίσκο από την κορυφή. Τέλος, να σημειωθεί ότι για λόγο  $S/F$  μεγαλύτερο από 0.63, η θερμοκρασία του ρεύματος του πυθμένα της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης αυξάνεται (το ρεύμα πυθμένα αντιστοιχεί στην τροφοδοσία της 2<sup>ης</sup> στήλης), με αποτέλεσμα να απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την ψύξη του ανακυκλούμενου ρεύματος που προορίζεται για διαλύτη της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης.



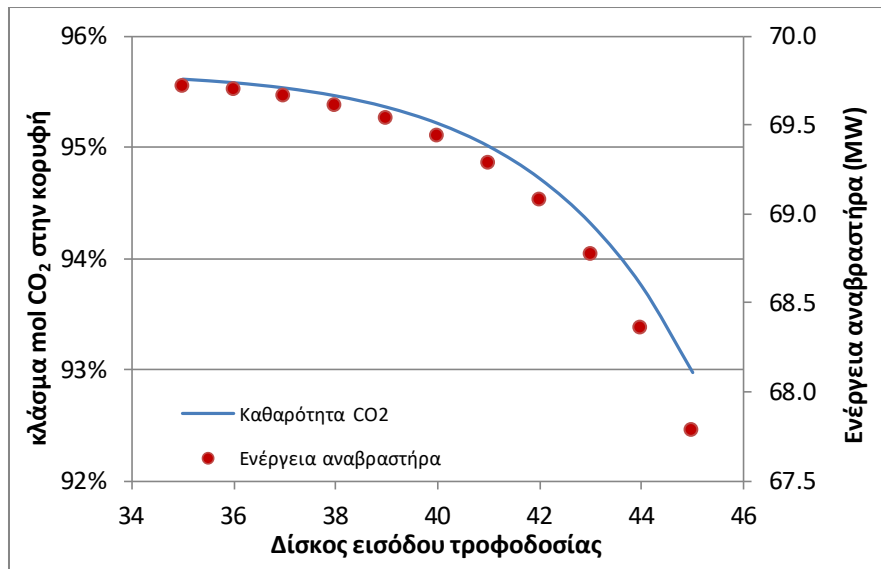
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα επίδρασης ποσότητας διαλύτη στην καθαρότητα του CO<sub>2</sub>, μεταβάλλοντας τους δίσκους εισόδου της τροφοδοσίας.

Πίνακας 3.8: Σύσταση ρευμάτων εισόδου εκχυλιστικής απόσταξης.

Σύσταση % mol	Τροφοδοσία	Διαλύτης
CO <sub>2</sub>	0.323	0.000
Αιθάνιο	0.462	0.001
Προπάνιο	0.075	0.337
n-Βουτάνιο	0.032	0.153
Ισοβουτάνιο	0.075	0.356
n-Πεντάνιο	0.011	0.052

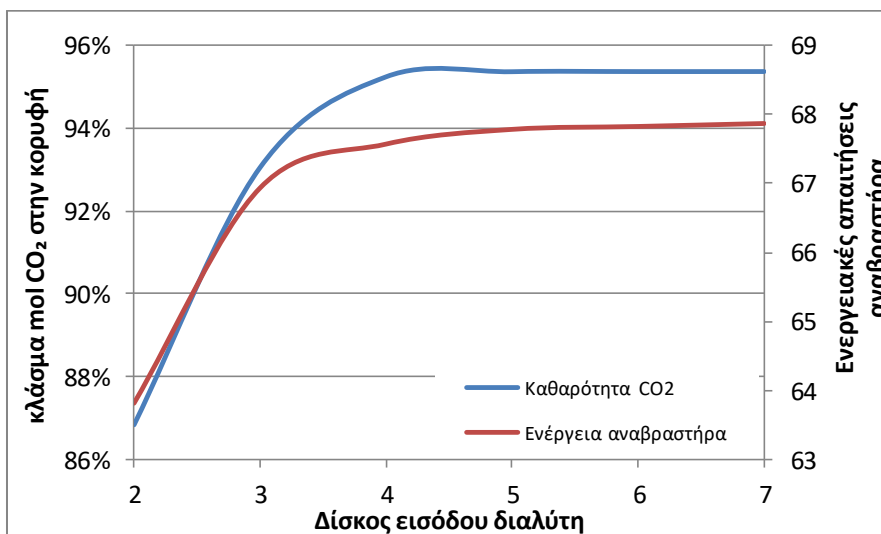
### 3.4.1.2 Δίσκος εισόδου ρευμάτων

Όπως φαίνεται παραπάνω, ο δίσκος εισόδου της τροφοδοσίας, επηρεάζει σημαντικά την ζητούμενη καθαρότητα του προϊόντος. Αναλύοντας περισσότερο αυτήν τη μεταβλητή, συμπεραίνεται ότι οι συνθήκες λειτουργίας μιας εγκατάστασης καθώς και ο σχεδιασμός της, θα πρέπει να αποφασίζονται με γνώμονα την επίδραση συνδυαστικά πολλών μεταβλητών και όχι μονομερώς. Στο Σχήμα 3.4 φαίνεται η επιρροή του δίσκου τροφοδοσίας στην καθαρότητα του CO<sub>2</sub>, για S/F = 0.63, λόγο αναρροής ίσο με 6.04 και συνολικό αριθμό δίσκων 50. Παρατηρείται λοιπόν, ότι ο 35<sup>ος</sup> αποδίδει πολύ καλά, αλλά στην περίπτωση των υψηλότερων δίσκων της στήλης απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια στον αναβραστήρα.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα επίδρασης του δίσκου εισόδου τροφοδοσίας στην καθαρότητα του CO<sub>2</sub> και στην απαιτούμενη ενέργεια του αναβραστήρα.

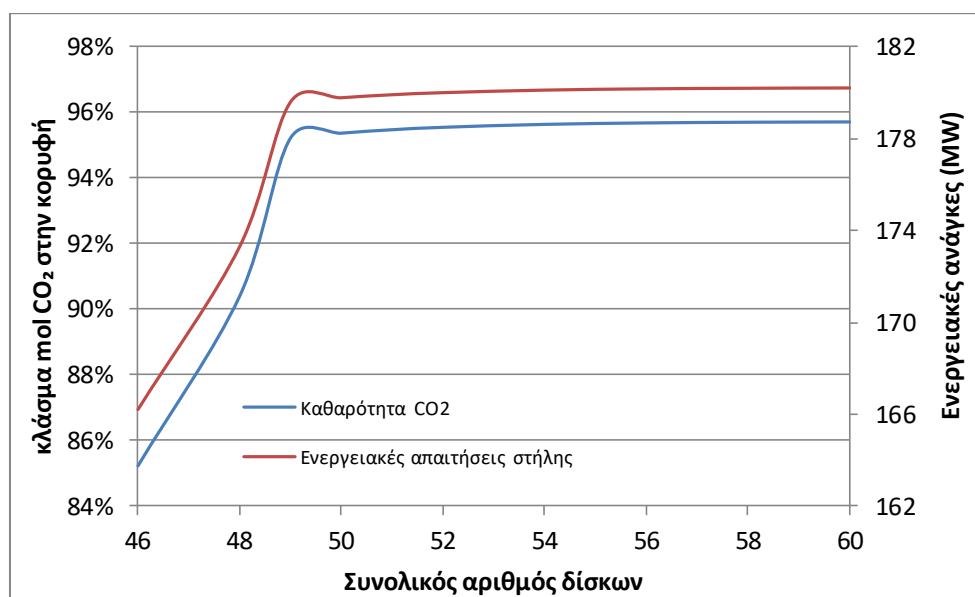
Σε αντίθεση με το ρεύμα τροφοδοσίας, η εύρεση του καταλληλότερου δίσκου για την είσοδο του διαλύτη, είναι ευκολότερη, καθώς παρατηρώντας τη σύσταση του (βλ. Πίνακας 3.8), γίνεται κατανοητό ότι το μίγμα του διαλύτη είναι σαφώς βαρύτερο από την τροφοδοσία, συνεπώς η είσοδος του που είναι πολύ κοντά στο συμπυκνωτήρα, δε δίνει τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς δεν μπορεί να συμπαρασύρει το αιθάνιο στον πυθμένα και επομένως δυσκολεύει ο διαχωρισμός. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται από το Σχήμα 3.5, όπου αποτυπώνεται η απότομη βελτίωση της καθαρότητας του διοξειδίου του άνθρακα κατά το διαχωρισμό, με αύξηση της τάξης 7% κατά mol από το δεύτερο στον πέμπτο δίσκο. Σε περίπτωση που εισαχθεί ο διαλύτης ακόμη χαμηλότερα (πέραν του 5<sup>ου</sup> δίσκου), δεν πραγματοποιείται περαιτέρω διαχωρισμός και το σύστημα επιβαρύνεται με μεγαλύτερη απαίτηση σε ενέργεια του αναβραστήρα.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα επίδρασης του δίσκου εισόδου διαλύτη στην καθαρότητα CO<sub>2</sub>.

### 3.4.1.3 Συνολικός αριθμός δίσκων στήλης

Σημαντικό κομμάτι αυτής της ανάλυσης είναι η μελέτη της επίδρασης του συνολικού αριθμού δίσκων της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης. Όσο πιο κοντινά μεταξύ τους είναι τα σημεία βρασμού δύο ενώσεων, τόσο δυσκολότερος είναι ο διαχωρισμός και τόσο μεγαλύτερες είναι οι σχεδιαστικές απαιτήσεις για το ύψος της στήλης και ως επακόλουθο και οι οικονομικές δαπάνες σχεδιασμού της στήλης. Στο κομμάτι της εκχύλισης, οι περισσότεροι δίσκοι προσφέρουν μεγαλύτερη επιφάνεια εναλλαγής, γεγονός που διευκολύνει το διαχωρισμό. Στην προσομοίωση που μελετάται, η στήλη περιλαμβάνει 50 δίσκους στο σύνολο και στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η επίδραση της αυξομείωσης αυτών στην ενέργεια του αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα αλλά και στην καθαρότητα του CO<sub>2</sub>.

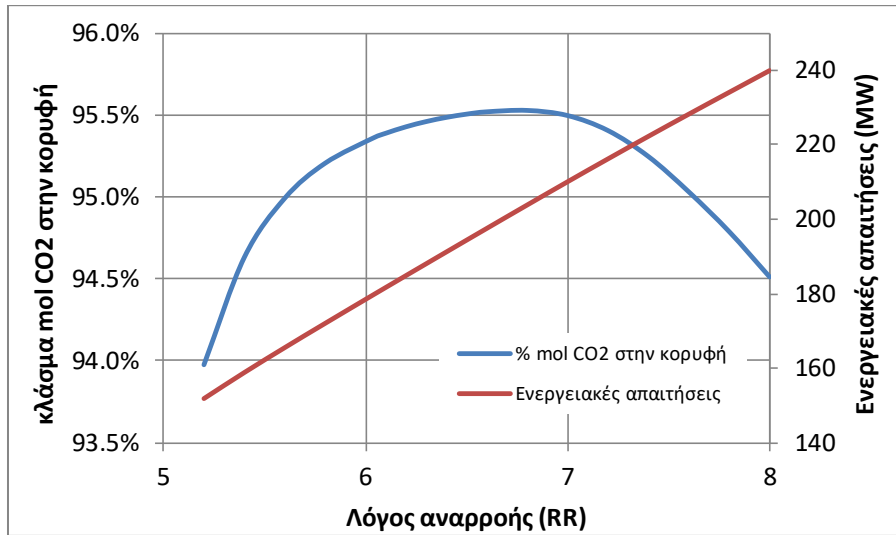


Σχήμα 3.6: Διάγραμμα επίδρασης του συνολικού αριθμού δίσκων στην καθαρότητα CO<sub>2</sub>.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η ανάλυση για αυτή την παράμετρο γίνεται διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές και αποδεικνύεται ότι η αποδοτικότερη λειτουργία της στήλης είναι με 50 δίσκους, καθώς μετά από αυτό το σημείο δεν αυξάνεται εμφανώς η καθαρότητα του διοξειδίου του άνθρακα.

### 3.4.1.4 Λόγος αναρροής

Τελευταία απαραίτητη παράμετρος προς μελέτη, είναι ο λόγος αναρροής (Reflux Ratio, RR) και η επιρροή του στην καθαρότητα του διοξειδίου του άνθρακα και στις ενεργειακές ανάγκες της διεργασίας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7, η απόδοση του διαχωρισμού εμφανίζει μέγιστο συναρτήσει του λόγου αναρροής, αλλά αντίθετα, οι ενεργειακές απαιτήσεις παρουσιάζουν αυξητική τάση με την αύξηση του λόγου αναρροής. Είναι εμφανής η περιοχή βέλτιστης απόδοσης του συστήματος, για τιμές RR μεταξύ 6 και 7 και συνδυαστικά με τις ενεργειακές ανάγκες της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης (συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα), επιλέγεται λόγος αναρροής RR≈6.

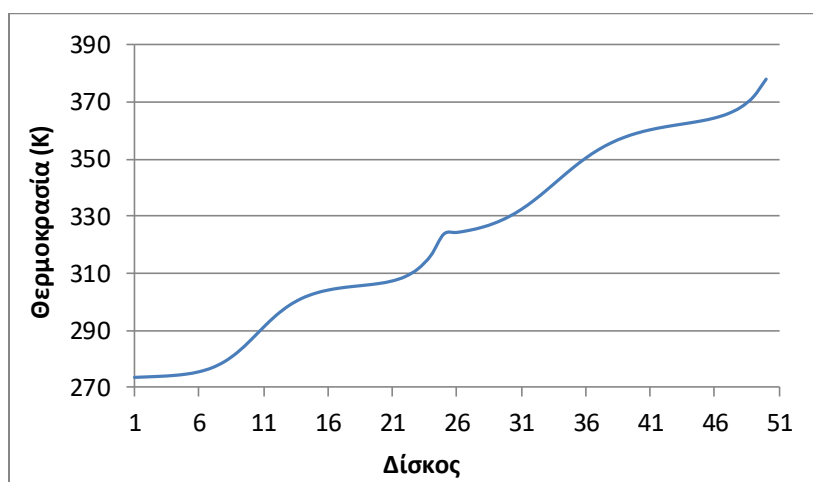


Σχήμα 3.7: Επίδραση του λόγου αναρροής στην καθαρότητα του CO<sub>2</sub>.

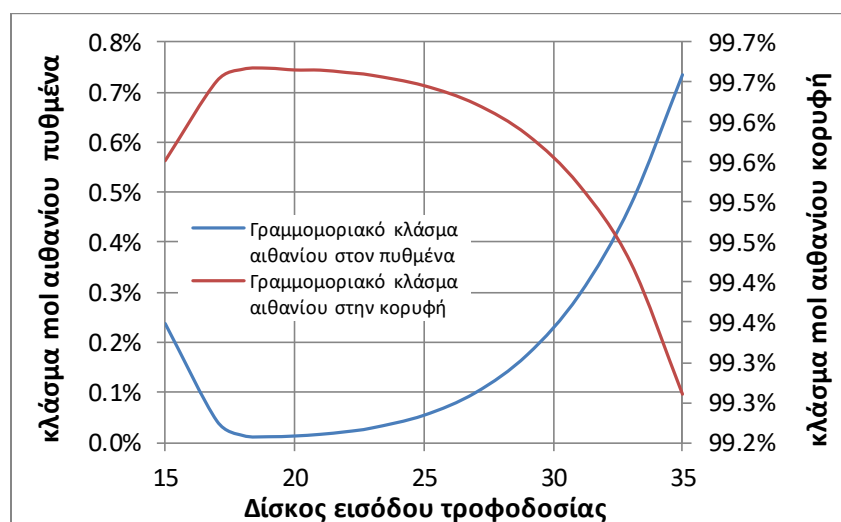
### 3.4.2 Στήλη ανάκτησης

#### 3.4.2.1 Είσοδος τροφοδοσίας

Το πρώτο βήμα για τη μελέτη της στήλης ανάκτησης (στο Σχήμα 3.1, η στήλη C2), είναι να γίνει ανάλυση ευαισθησίας αποτυπώνοντας το προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος της στήλης. Το Σχήμα 3.8 παρουσιάζει την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς κινούμαστε από την κορυφή στον πυθμένα της στήλης. Παρατηρείται ότι κοντά στον 14<sup>ο</sup> δίσκο υπάρχει μια απότομη αύξηση της θερμοκρασίας (αναμενόμενη είναι η αύξηση της θερμοκρασίας στον 25<sup>ο</sup> δίσκο, καθώς εκεί γίνεται η είσοδος της τροφοδοσίας), η οποία ωθεί την επιλογή του 14<sup>ου</sup> δίσκου για την είσοδο του ρεύματος τροφοδοσίας. Όμως, ο περιορισμός της προδιαγραφής για την ποσότητα του αιθανίου στον πυθμένα της στήλης (0.06%), οδηγεί στην απόρριψη αυτής της επιλογής και στην τοποθέτηση του ρεύματος εισόδου χαμηλότερα στη στήλη.



Σχήμα 3.8: Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης ανάκτησης.

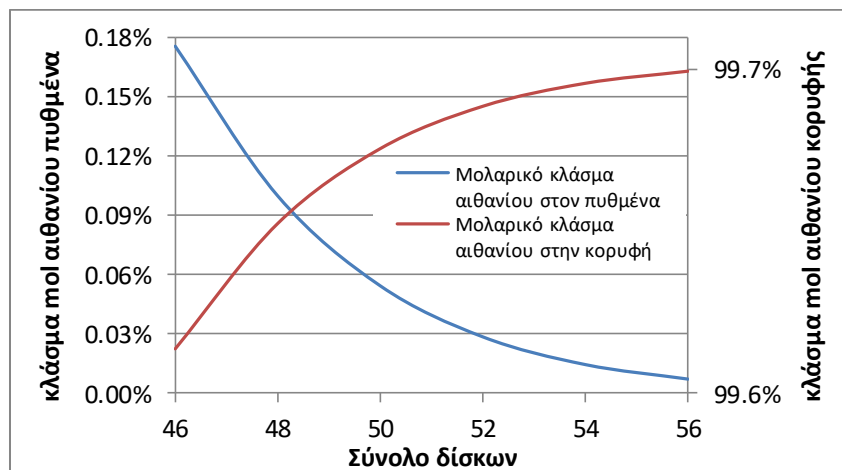


Σχήμα 3.9: Επίδραση του δίσκου τροφοδοσίας στη σύσταση του αιθανίου στον πυθμένα και την κορυφή της στήλης ανάκτησης.

Το Σχήμα 3.9, έρχεται να επιβεβαιώσει με ξεκάθαρο τρόπο την επιλογή δίσκου για τη στήλη ανάκτησης (μεταξύ 17<sup>ου</sup>-20<sup>ου</sup> δίσκου), καθώς παρατηρείται αυξημένη ποσότητα προσμίξεων για πολύ χαμηλούς ή πολύ υψηλούς δίσκους και αντίστοιχα χαμηλή καθαρότητα αιθανίου. Να σημειωθεί ότι ο πυθμένας της στήλης ανάκτησης οδηγείται προς ανακύκλωση ως διαλύτης στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης και απαιτείται ελάχιστη περιεχόμενη ποσότητα αιθανίου, ενώ η κορυφή αποτελείται από υψηλής καθαρότητας αιθάνιο το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί από τη βιομηχανία.

### 3.4.2.2 Συνολικός αριθμός δίσκων

Η προδιαγραφή για την περιεκτικότητα σε αιθάνιο στο ρεύμα του διαλύτη, καθορίζει έμμεσα τον αριθμό των συνολικών δίσκων της στήλης ανάκτησης, καθώς από το Σχήμα 3.10 γίνεται αντιληπτή η εξάρτηση των δύο μεταβλητών και η επιλογή των ερευνητών της βιβλιογραφικής προσομοίωσης, να πραγματοποιήσουν το διαχωρισμό με 50 δίσκους στο σύνολο. Οι ενεργειακές απαιτήσεις δεν μεταβάλλονται αισθητά, αλλά είναι αναμενόμενη η αύξηση των λειτουργικών εξόδων μιας στήλης μεγαλύτερου ύψους με περισσότερους δίσκους.



Σχήμα 3.10: Επίδραση του συνολικού αριθμού δίσκων στη σύσταση του αιθανίου στον πυθμένα και την κορυφή της στήλης ανάκτησης.

Κλείνοντας το παρόν κεφάλαιο, συμπεραίνεται ότι οι επιλογές που λήφθηκαν από την επιστημονική ομάδα που πραγματοποίησε τη συγκεκριμένη έρευνα και αφορούν στις λειτουργικές συνθήκες και στις τροφοδοσίες που εισάγονται στο μελετούμενο σύστημα, οδηγούν στο βέλτιστο διαχωρισμό και στη μέγιστη καθαρότητα του παραλαμβανόμενου διοξειδίου του άνθρακα (95.4 mol %).





## 4 Προσομοίωση case study Equinor σε περιβάλλον Aspen Hysys

### 4.1 Εισαγωγή

Αφού μελετήθηκε η θερμοδυναμική αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων και αφού πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του case study της βιβλιογραφίας στα κεφάλαια 2 και 3 αντίστοιχα, στο παρόν κεφάλαιο μελετάται το κύριο κομμάτι της παρούσας εργασίας που αφορά στο διαχωρισμό του υπάρχοντος διοξειδίου του άνθρακα στη γραμμή παραγωγής μίας μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου. Ειδικότερα, πρόκειται για τη γραμμή παραγωγής τελικών προϊόντων φυσικού αερίου στο εργοστάσιο της “Equinor” στο Kårstø της Νορβηγίας και συγκεκριμένα στα τμήματα κλασμάτωσης και διαχωρισμού του αερίου. Αρχικά γίνεται προσομοίωση της υφιστάμενης μονάδας, ενώ στη συνέχεια προστίθεται η διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης, ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από τους υδρογονάνθρακες και κυρίως από το αιθάνιο.

Το παρακάτω case study προσομοιώνεται σε περιβάλλον Aspen Hysys (V8.8), με βάση τις συνθήκες λειτουργίας και τα δεδομένα τροφοδοσίας του Kårstø, έχοντας ως στόχο τις επιθυμητές προδιαγραφές της βιομηχανίας που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Προδιαγραφές προϊόντων υγρών φυσικού αερίου.

Προϊόν	Πρόσμιξη	Προδιαγραφές αγοράς (wt %)
Αιθάνιο	CO <sub>2</sub>	0.01
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.5
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.0
Προπάνιο	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.5
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.5
Ισοβουτάνιο	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.3
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.0
	C <sub>5</sub> +	2.2
Κανονικό βουτάνιο	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.5
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.5
	C <sub>5</sub> +	2.0
Νάφθα	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1

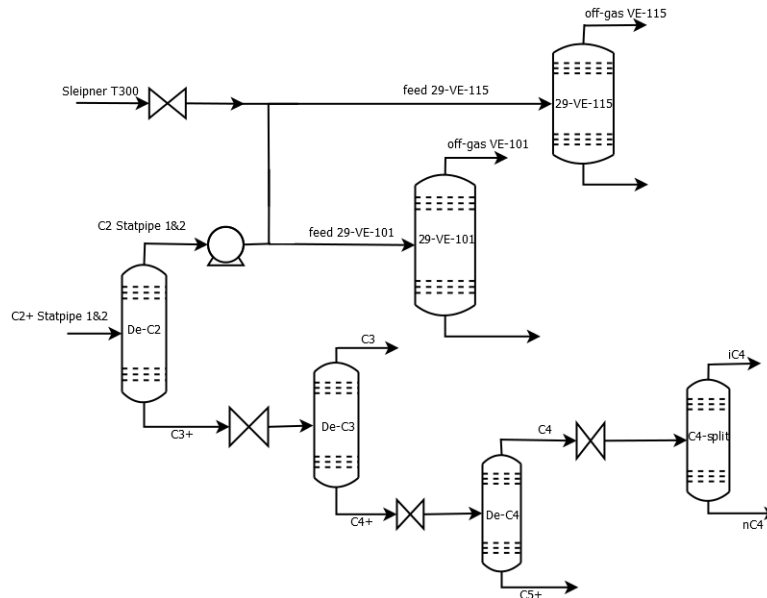
Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μία προκαταρκτική ενεργειακή βελτιστοποίηση της διεργασίας. Για τη διεξαγωγή όλων των προσομοιώσεων χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτησης (Πίνακας 2.8), ενώ χρησιμοποιείται το μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας για την επίλυση της προσομοίωσης. Παράλληλα με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων απόδοσης της διεργασίας όσον αφορά στην καθαρότητα και στις ενεργειακές απαιτήσεις, πραγματοποιείται και σύγκριση μεταξύ του προϋπάρχοντος και του αναπτυγμένου διαγράμματος ροής έτσι ώστε να βρεθεί η συμφέρουσα - από μηχανικής σκοπιάς - βέλτιστη λύση. Επίσης, καθότι η προσομοίωση γίνεται σε βιομηχανικής κλίμακας πρόβλημα, θεωρείται σκόπιμη η οικονομική αξιολόγηση της συγκεκριμένης μεθόδου συγκριτικά με τις εναλλακτικές τεχνολογίες που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 1.6.

## 4.2 Διάγραμμα ροής της διεργασίας

Είναι αναμενόμενο ότι σε μια βιομηχανία επεξεργασίας φυσικού αερίου, συναντώνται πολύπλοκες και πολλών σταδίων διεργασίες, με σκοπό την επίτευξη υψηλής αξίας προϊόντων που διατίθενται στην αγορά. Εξαιτίας αυτού, στο παρόν κεφάλαιο γίνεται λεπτομερής επεξήγηση του διαγράμματος ροής της διεργασίας που προϋπήρχε στη μονάδα της Equinor αλλά και το τμήμα που προτείνεται να προστεθεί στη βιομηχανία.

Αρχικά, παρουσιάζεται το απλοποιημένο διάγραμμα ροής (Σχήμα 4.1), το οποίο αποτελείται από μια μονάδα κλασμάτωσης ρεύματος NGL, σύστασης κατά περίπου 90% από ελαφρείς υδρογονάνθρακες (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, πεντάνιο), ενώ το υπόλοιπο 10% περιέχει διοξείδιο του άνθρακα και βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Η αρχική τροφοδοσία προέρχεται από το ρεύμα Statpipe, ένα ρεύμα rich gas, το οποίο και κλασματούνεται σε μια σειρά τεσσάρων αποστακτικών στηλών (deethanizer, depropanizer, debutanizer και butane-splitter). Στην κορυφή κάθε μίας από τις αποστακτικές στήλες λαμβάνεται ο ελαφρύς υδρογονάνθρακας ενώ ο πυθμένας που περιέχει τα εναπομείναντα βαρύτερα συστατικά, οδηγείται στην επόμενη στήλη για περαιτέρω διαχωρισμό. Έτσι, αρχικά απομακρύνεται ένα μίγμα πλούσιο σε αιθάνιο και CO<sub>2</sub> - εξ' αιτίας του αζεοτρόπου - στο deethanizer, και ακολουθεί μίγμα πλούσιο σε προπάνιο στο depropanizer, μίγμα πλούσιο σε βουτάνιο (ισοβουτάνιο και κανονικό-βουτάνιο) στο debutanizer και τέλος διαχωρισμός των δύο ισομερών βουτανίου στον C4-splitter. Πριν την είσοδο των ρευμάτων του πυθμένα στην επόμενη στήλη για διαχωρισμό, πραγματοποιείται εκτόνωση αυτών, στην πίεση λειτουργίας της επόμενης αποστακτικής στήλης. Κάθε στήλη κλασμάτωσης λειτουργεί σε ορισμένες συνθήκες και σχεδιασμό και με συγκεκριμένες προδιαγραφές που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 4.3.

Παράλληλα με το ρεύμα "Statpipe", υπάρχει ένα δεύτερο ρεύμα (το Sleipner) το οποίο είναι το απόσταγμα του deethanizer μιας αντίστοιχης διεργασίας κλασμάτωσης και το οποίο τροφοδοτείται στην υπό μελέτη διεργασία. Η κορυφή του deethanizer του Statpipe μαζί με το ρεύμα του Sleipner (τα οποία είναι παρόμοιας σύστασης) εισάγονται σε δύο στήλες Craier, οι οποίες απομονώνουν το αζεότροπο αιθανίου - CO<sub>2</sub> στην κορυφή, ενώ ο πυθμένας περιέχει τα υπολείμματα υδρογονανθράκων C<sub>3</sub>+ (προπάνιο και βαρύτερους υδρογονάνθρακες). Προηγουμένως, τα δύο ρεύματα έχουν προετοιμαστεί, διαμορφώνοντας την πίεση τους στην πίεση λειτουργίας των Craier. Η αρχή λειτουργίας των συγκεκριμένων στηλών, στηρίζεται σε φυσικό διαχωρισμό, όπου ένα συστατικό απομακρύνεται από ένα υγρό ρεύμα μέσω ενός αερίου ρεύματος και πραγματοποιείται στους δίσκους μιας στήλης διαχωρισμού. Να σημειωθεί ότι η σχεδιαστική χωρητικότητα των δύο στηλών Craier διαφέρει, γεγονός που οδηγεί στο διαχωρισμό του ρεύματος Statpipe μέσω ενός splitter και στην τροφοδότησή του στη μικρής χωρητικότητας στήλη (29-VE-101), ενώ το υπόλοιπο προστίθεται με το ρεύμα του Sleipner και τροφοδοτείται στη μεγάλη στήλη Craier (29-VE-115). Εν τέλει, προκύπτει ένα ρεύμα πλούσιο στο αζεότροπο διοξειδίου του άνθρακα - αιθανίου (πάνω από 90% κατά mol), που αποτελεί το τελευταίο στάδιο της υπάρχουσας μονάδας στο εργοστάσιο του Kårstø. Αυτό το ρεύμα, πλούσιο σε CO<sub>2</sub>, στο αζεοτροπικό σημείο με το αιθάνιο καλείται να διαχωριστεί περαιτέρω. Στην παρούσα διεργασία είναι το ρεύμα το οποίο οδηγείται προς κατεργασία στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης με στόχο την παραλαβή υψηλής καθαρότητας CO<sub>2</sub>. Το διάγραμμα ροής της συστοιχίας στηλών κλασμάτωσης του NGL και των στηλών Craier, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.

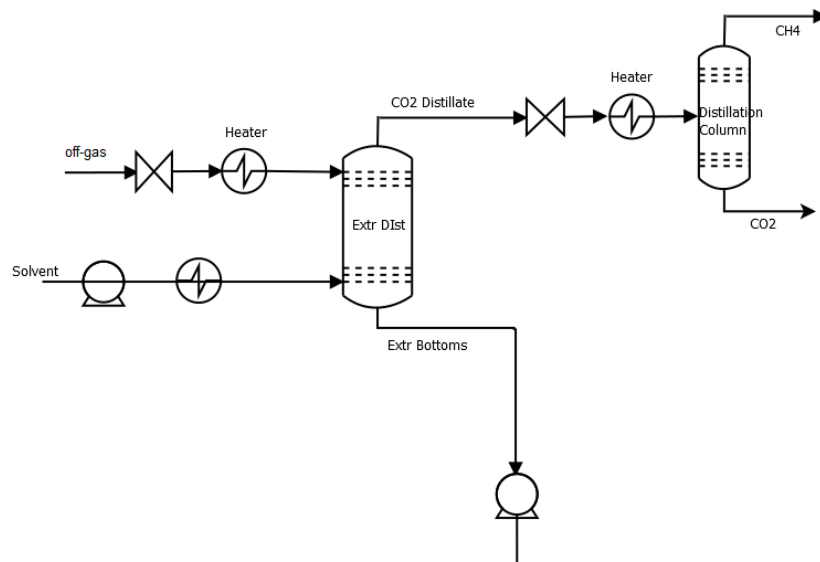


Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής μονάδας συστοιχίας αποστακτικών στηλών κλασμάτωσης και στηλών Craier.

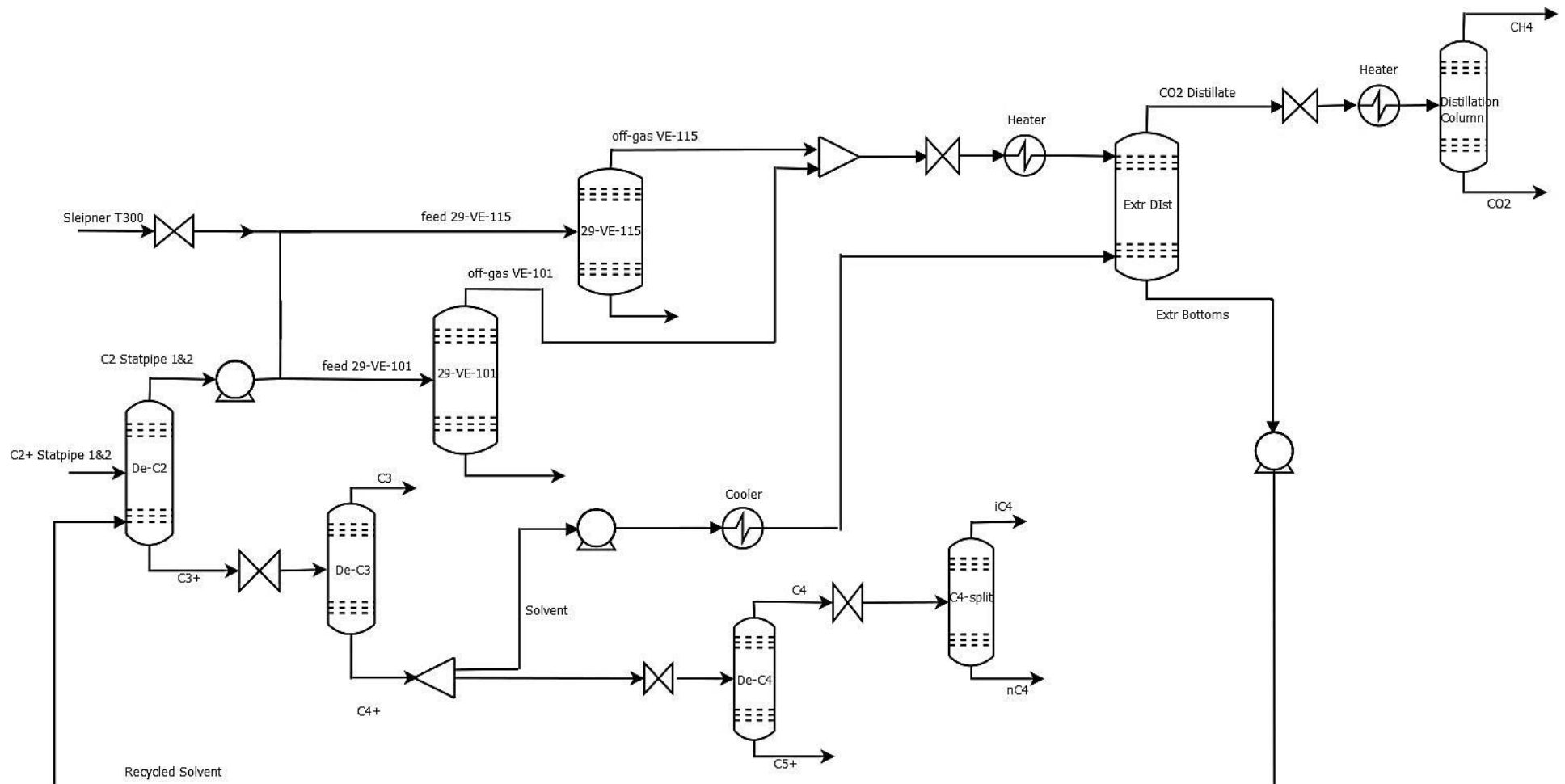
Το διάγραμμα ροής που παρατίθεται παραπάνω, αφορά στην προσομοίωση της υφιστάμενης διεργασίας όπως πραγματοποιείται στο εργοστάσιο. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, στη συγκεκριμένη διεργασία προστίθενται οι επιπλέον μονάδες επεξεργασίας όπως είναι η στήλη εκχυλιστικής απόσταξης και η στήλη απλής απόσταξης που παρουσιάζονται παρακάτω. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι όλες οι στήλες της κλασμάτωσης λειτουργούν με ολικούς συμπυκνωτές ενώ οι Craier με μερικούς, έτσι ώστε η προσομοίωση να γίνει σε συμφωνία με το σχεδιασμό της βιομηχανίας.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με το διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος  $\text{CO}_2$  - αιθανίου με προσθήκη διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης. Συγκεκριμένα, το ρεύμα που απομακρύνεται από τους Craier, εκτονώνεται και θερμαίνεται για να τροφοδοτήσει τη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης (Σχήμα 4.2, Extr Dist), στην οποία «σπάει» το αζεοτροπικό μίγμα και λαμβάνονται τα επιθυμητά προϊόντα στην κορυφή (ρεύμα πλούσιο σε  $\text{CO}_2$ ) και στον πυθμένα (ρεύμα πλούσιο σε αιθάνιο). Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1.5, για να πραγματοποιηθεί η εκχυλιστική απόσταξη, είναι απαραίτητη η παρουσία ενός δεύτερου ρεύματος στην τροφοδοσία, το οποίο λειτουργεί ως διαλύτης και εισάγεται κατ' αντιρροή με την τροφοδοσία από την κορυφή της στήλης. Ο διαλύτης εκχυλίζει μία από τις δύο ενώσεις του αζεοτροπικού μίγματος και τελικά ανακυκλώνεται πίσω στη διεργασία κλασμάτωσης και συγκεκριμένα στο deethanizer. Είναι απαραίτητο να διευκρινιστεί ότι ο διαλύτης δεν ανακτάται σε μια στήλη ανάκτησης όπως συμβαίνει στο σύνηθες μοντέλο της εκχυλιστικής απόσταξης (βλ. Κεφάλαιο 1.5), αλλά επιστρέφει πίσω στη διεργασία προς επεξεργασία. Η επιλογή του deethanizer για την επιστροφή του ρεύματος του διαλύτη είναι αναγκαία, καθώς το ρεύμα που επιστρέφει πίσω προς αξιοποίηση, περιέχει αιθάνιο σε ποσότητα που δεν μπορεί να αγνοηθεί και ως εκ τούτου δεν μπορεί να κλασματωθεί σε κάποια από τις επόμενες στήλες που διαχωρίζουν τα βαρύτερα συστατικά. Ειδικότερα, το ρεύμα που δρα ως διαλύτης, προέρχεται από τον πυθμένα μιας από τις στήλες της συστοιχίας κλασμάτωσης, σε ποσότητα που ορίζεται και ελέγχεται μέσω ενός splitter (διαχωριστή ρευμάτων) και προτού εισαχθεί στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, συμπιέζεται και ψύχεται/ θερμαίνεται, ανάλογα με τις

συνθήκες του ρεύματος που χρησιμοποιείται. Η επιλογή του ρεύματος που θα χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης αποτελεί ένα από τα ερωτήματα της παρούσας εργασία όπως αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 1.5. Μετά τη στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης ακολουθεί η στήλη ανάκτησης διαλύτη, που πρόκειται για μία διάταξη συμβατικής απόσταξης. Το απόσταγμα της εκχυλιστικής απόσταξης περιέχει μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα τα οποία εύκολα διαχωρίζονται με μια απλή απόσταξη, οδηγώντας σε υψηλές καθαρότητες προϊόντων τόσο στην κορυφή ( $\text{CH}_4$ ) όσο και στον πυθμένα ( $\text{CO}_2$ ). Προηγουμένως, το ρεύμα τροφοδοσίας έχει προετοιμαστεί μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία και την πίεσή του, έτσι ώστε να βρίσκεται στις συνθήκες λειτουργίας της στήλης. Στο Σχήμα 4.2 αποτυπώνεται το τελευταίο τμήμα του διαγράμματος ροής που περιλαμβάνει τις δύο προστιθέμενες στήλες και στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα ροής της υφιστάμενης διεργασίας.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής εκχυλιστικής και απλής απόσταξης.



Σχήμα 4.3: Συνολικό διάγραμμα ροής της υφιστάμενης διεργασίας.

### 4.3 Λειτουργικές παράμετροι προσομοίωσης

Ένα από τα χαρακτηριστικά των προσομοιώσεων που βασίζονται σε αποστακτικές στήλες (συμπεριλαμβανομένου και των εκχυλιστικών αποστάξεων), είναι οι συνθήκες λειτουργίας που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση και οι επιθυμητές προδιαγραφές των προϊόντων που παραλαμβάνονται στην έξοδο. Από το εργοστάσιο του Kårstø στη Νορβηγία και συγκεκριμένα τη μονάδα επεξεργασίας NGL, ελήφθησαν δεδομένα για τις συστάσεις των ρευμάτων στην τροφοδοσία, τις λειτουργικές παραμέτρους των αποστακτικών στηλών της προσομοίωσης αναφοράς (base case), τις ογκομετρικές ροές και τα χαρακτηριστικά των ρευμάτων. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής με αυτά του εργοστασίου για το base case και έπειτα να σχεδιαστούν οι περαιτέρω μονάδες για τις υπόλοιπες διεργασίες. Στο Παράρτημα III παρουσιάζονται αναλυτικά τα δεδομένα των ρευμάτων που λαμβάνονται από την Equinor, ενώ παρακάτω παρατίθενται οι συνθήκες λειτουργίας των αποστακτικών στηλών. Για λόγους συντομίας, οι στήλες θα συμβολίζονται από εδώ και πέρα ως εξής: Deethanizer: De-C<sub>2</sub>, Depropanizer: De-C<sub>3</sub>, Debutanizer: De-C<sub>4</sub>, Διαχωριστής βουτανίων: C<sub>4</sub>-Splitter.

Πίνακας 4.2: Συνθήκες λειτουργίας στηλών κλασμάτωσης.

	De-C <sub>2</sub>	De-C <sub>3</sub>	De-C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -Splitter
Πίεση (bar)	26	12	5	4
# Δίσκων στήλης	32	48	40	92
Δίσκος τροφοδοσίας	16	24	20	46
Πτώση Πίεσης (bar)	0	0	0	0
Είδος Συμπυκνωτήρα	Ολικός	Ολικός	Ολικός	Ολικός

Πίνακας 4.3: Συνθήκες λειτουργίας στηλών Craier, εκχυλιστικής και απλής απόσταξης.

	Craier 29-VE-101	Craier 29-VE-115	Extractive Distillation	Simple Distillation
Πίεση (bar)	35	35	24.3 (T=320K)	16
# Δίσκων στήλης	60	70	50	17
Δίσκος τροφοδοσίας	15	20	40	11
Πτώση Πίεσης (bar)	0	0	1	0
Είδος Συμπυκνωτήρα	Μερικός	Μερικός	Ολικός	Full reflux

Στην πραγματοποιηθείσα προσομοίωση, οι βοηθητικές μονάδες ρύθμισης πίεσης και θερμοκρασίας, χρησιμεύουν ως προετοιμασία των ρευμάτων και οι συνθήκες που ορίζονται σε αυτές, εξαρτώνται από την αποστακτική στήλη στην οποία τροφοδοτούνται. Είναι απαραίτητο να διευκρινιστεί ότι οι ροές και οι συστάσεις της τροφοδοσίας είναι σταθερές, καθώς και η πτώση πίεσης της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης, η οποία είναι 1 atm με πίεση στο συμπυκνωτήρα, 24 atm.

#### 4.4 Προδιαγραφές προϊόντων

Το πιο σημαντικό κομμάτι που πρέπει να οριστεί σε μια υπολογιστική προσομοίωση είναι οι προδιαγραφές που απαιτούνται για την παραγωγή προϊόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε επόμενο κομμάτι κατεργασίας ή να διατεθούν στην αγορά (τελικά προϊόντα). Στο συγκεκριμένο case study, έμφαση δίνεται στις απαιτούμενες προδιαγραφές της συστοιχίας των στηλών κλασμάτωσης, στις στήλες Craier, καθώς και στο ρεύμα εξόδου της εκχυλιστικής απόσταξης, πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα, που αποτελεί και το τελικό ζητούμενο της παρούσας μελέτης. Υπενθυμίζεται, ότι απώτερος στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο της μονάδας, μέσω προσθήκης μιας νέας στήλης που θα διαχωρίσει το αζεότροπο CO<sub>2</sub> - αιθανίου.

Όσον αφορά στις στήλες κλασμάτωσης, το ελαφρύ συστατικό απομακρύνεται στην κορυφή, ενώ στον πυθμένα καταλήγει το υπόλοιπο βαρύτερο μίγμα. Οι προδιαγραφές που αντιστοιχούν σε αυτές τις στήλες, αφορούν στις προσμίξεις στα μίγματα συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα. Προχωρώντας στους Craier, λόγω του σχεδιασμού μερικού συμπυκνωτήρα στις στήλες, ο προσομοιωτής απαιτεί τρεις -σε αριθμό- προδιαγραφές, επομένως ορίζεται, εκτός από τις συστάσεις και η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα στην κορυφή. Τέλος, η ζητούμενη προδιαγραφή ως προς το λαμβανόμενο διοξείδιο του άνθρακα είναι 98% κατά mol. Οι προδιαγραφές για τη κάθε διάταξη που χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση των στηλών της παρούσας εργασίας φαίνονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.4 και 4.5.

Πίνακας 4.4: Προδιαγραφές συστοιχίας στηλών κλασμάτωσης.

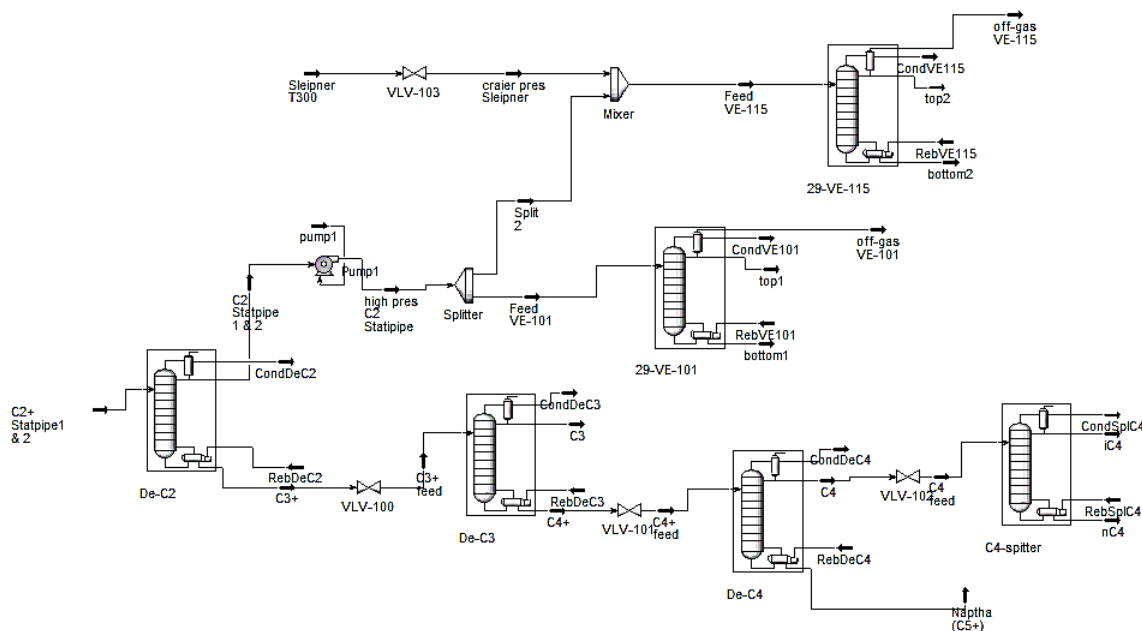
	De-C <sub>2</sub>	De-C <sub>3</sub>	De-C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -Splitter
Προδιαγραφή 1 <sup>η</sup> @ condenser	4.5 wt% C3	2.5 wt% iC4 r	2.0 wt% C5's/nC4	4.0 wt% nC4
Προδιαγραφή 2 <sup>η</sup> @ reboiler	2.5 wt% C2/C3	1.3 wt% C3/iC4	0.1 wt% C4's	2.5 wt% iC4

Πίνακας 4.5: Προδιαγραφές στηλών Craier, εκχυλιστικής και απλής απόσταξης.

	Craier 29-VE-101	Craier 29-VE-115	Extractive Distillator	Simple Distillator
Προδιαγραφή 1 <sup>η</sup>	91 wt% recovery C2 reboiler	92 wt% recovery C2 reboiler	98 mol% CO <sub>2</sub> condenser	98 mol% CO <sub>2</sub> reboiler
Προδιαγραφή 2 <sup>η</sup>	100 ppmw CO <sub>2</sub> condenser	100 ppmw CO <sub>2</sub> condenser	90 wt% recovery CO <sub>2</sub> condenser	90 mol% recovery CO <sub>2</sub> reboiler
Προδιαγραφή 3 <sup>η</sup>	T <sub>condenser</sub> = -5.5 °C	T <sub>condenser</sub> = -9 °C	-	-

## 4.5 Σύγκριση με την προϋπάρχουσα μονάδα χωρίς περαιτέρω επεξεργασία

Σε αυτό το σημείο, είναι χρήσιμο να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων του base case, με βάση τα δεδομένα που δόθηκαν για την προσομοίωση της μονάδας του εργοστασίου στο Kårstø. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4.4 πρόκειται για τη συστοιχία των αποστακτικών στηλών κλασμάτωσης και τις δύο στήλες Craiger, το απλοποιημένο διάγραμμα ροής των οποίων παρουσιάζεται παρακάτω.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής του base case της Equinor, όπως προσομοιώνεται σε περιβάλλον Aspen Hysys.

Στην παρούσα προσομοίωση, οι προδιαγραφές που εισάγονται στο Aspen Hysys για την καθαρότητα των προϊόντων, είναι ακριβώς εκείνες που δόθηκαν από την Equinor και αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 4.4. Όσον αφορά στις συστάσεις των δύο ρευμάτων τροφοδοσίας που οδηγούνται προς επεξεργασία, παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 4.6: Συστάσεις τροφοδοσιών του μελετούμενου συστήματος.

Συνολικά μοριακά κλάσματα συστατικών	Statpipe (T100 & T200)	Sleipner T300
N <sub>2</sub>	2.6E-11	4.9E-05
CO <sub>2</sub>	4.9E-02	3.8E-02
METHANE	2.6E-03	9.1E-02
ETHANE	4.0E-01	8.5E-01
PROPANE	3.3E-01	2.4E-02
IBUTANE	4.9E-02	5.0E-07
BUTANE	9.9E-02	9.0E-08
IPENTANE	2.2E-02	1.9E-15
PENTANE	2.2E-02	2.5E-16
2-2 DIMET-BUTANE	3.2E-04	0
CYCLO-PENTANE	1.2E-03	0



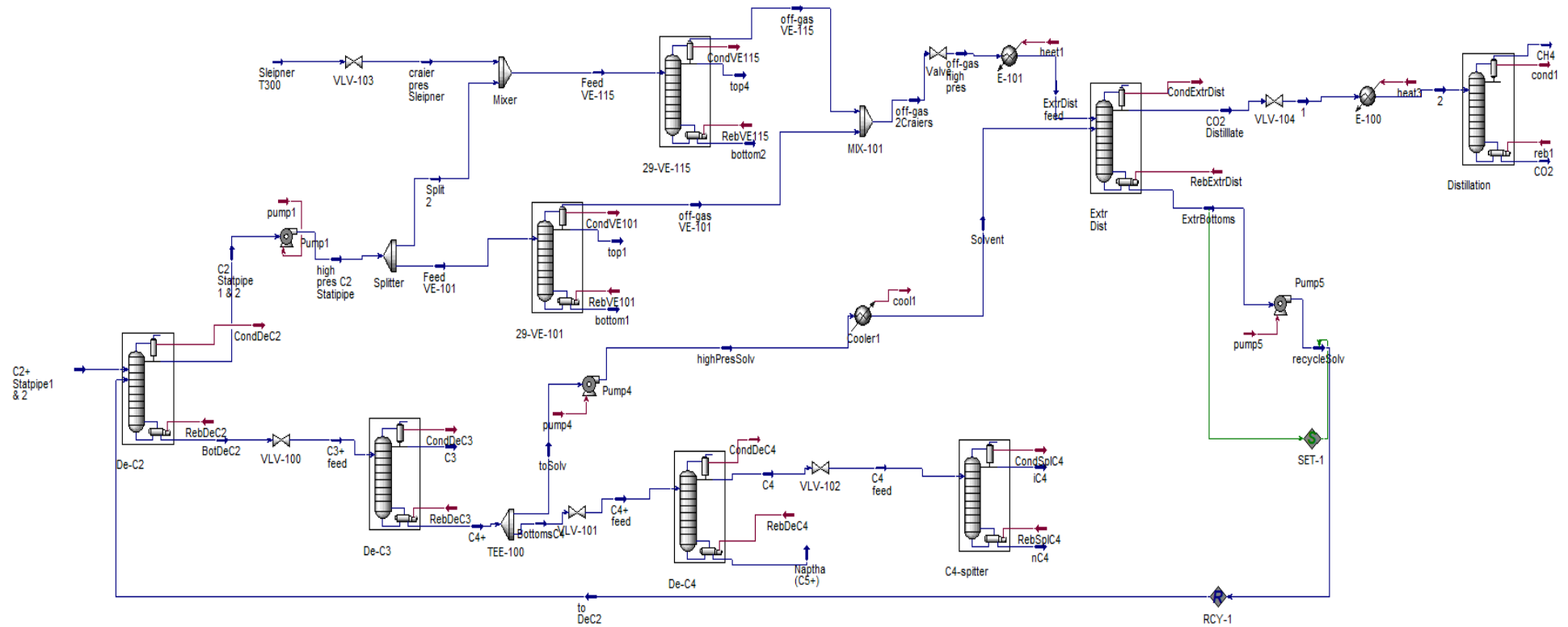
<b>2-3 DIMET_BUTANE</b>	6.5E-04	0
<b>2 METHYLPENTANE</b>	3.7E-03	0
<b>3 METHYL PENTANE</b>	1.9E-03	0
<b>HEXANE</b>	4.8E-03	0
<b>nC<sub>7</sub></b>	2.7E-03	0
<b>Cyclo-C<sub>6</sub></b>	5.2E-03	0
<b>Benzene</b>	1.3E-03	0
<b>nC<sub>8</sub></b>	6.0E-04	0
<b>Cyclo-C<sub>7</sub></b>	2.4E-03	0
<b>Toluene</b>	9.0E-04	0
<b>nC<sub>9</sub></b>	2.1E-04	0
<b>Cyclo-C<sub>8</sub></b>	2.0E-04	0
<b>m-xylene</b>	2.6E-04	0
<b>nC<sub>10</sub></b>	1.8E-04	0

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, τα οποία αποτυπώνει ο Πίνακας 4.7, οδηγούν σε μικρές αποκλίσεις ως προς την ενέργεια που απαιτούν οι συμπυκνωτήρες και οι αναβραστήρες της μονάδας, οι οποίες δικαιολογούνται, καθώς το μοντέλο που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική είναι βασισμένο στην ΚΕ Peng-Robinson, έναντι της SRK που συναντάται στην προσομοίωση της Equinor. Επίσης, να σημειωθεί ότι λόγω αυστηρότερων προδιαγραφών στη μονάδα του Kårstø, αναμένεται να υπάρχει απόκλιση στα ενεργειακά αποτελέσματα που θα επιβαρύνει το σύστημα της Equinor και η οποία επιβεβαιώνεται στην πλειονότητα των στηλών που περιλαμβάνονται στο σύστημα.

Πίνακας 4.7: Συγκριτικά αποτελέσματα των ενεργειακών απαιτήσεων του base case.

Ενεργειακές απαιτήσεις (MW)		Equinor	Προσομοίωση	Απόκλιση
<b>De-C2</b>	Συμπυκνωτήρας	28.8	27.4	4.8%
	Αναβραστήρας	32.7	31.3	4.4%
<b>De-C3</b>	Συμπυκνωτήρας	31.0	28.5	8.1%
	Αναβραστήρας	22.6	22.1	2.4%
<b>De-C4</b>	Συμπυκνωτήρας	15.3	14.4	5.9%
	Αναβραστήρας	10.8	11.5	-6.1%
<b>C4 splitter</b>	Συμπυκνωτήρας	20.9	20.0	4.0%
	Αναβραστήρας	21.7	19.6	9.6%
<b>Craier 29-VE-101</b>	Συμπυκνωτήρας	5.4	4.7	13.4%
	Αναβραστήρας	7.2	6.5	10.0%
<b>Craier 29-VE-115</b>	Συμπυκνωτήρας	6.4	5.7	10.5%
	Αναβραστήρας	8.7	8.1	6.8%

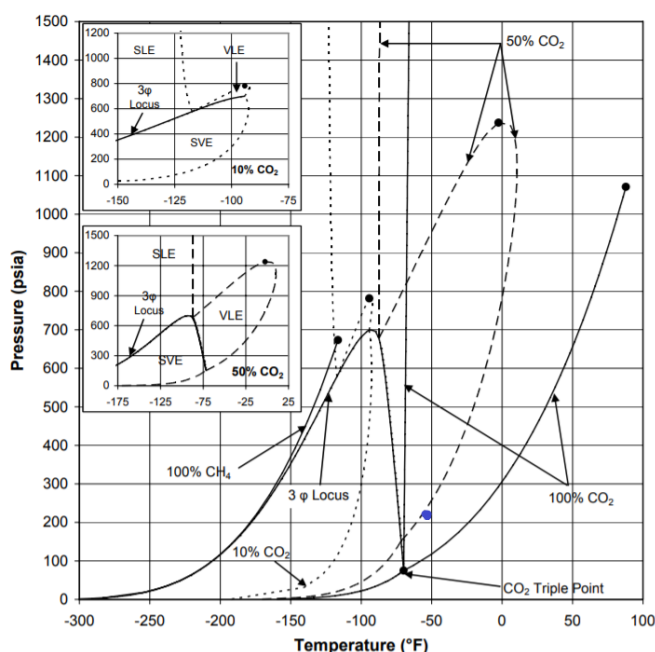
### 4.6 Αποτελέσματα προσομοίωσης



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα ροής της συνολικής προσομοίωσης, όπως προσομοιώνεται σε περιβάλλον Aspen Hysys.

Μετά την προσομοίωση της προϋπάρχουσας μονάδας και την εύρεση των ενεργειακών διαφορών, προσομοιώνεται ολόκληρη η μονάδα που σχεδιάστηκε συμπεριλαμβανομένων των δύο αποστακτικών στηλών εκχυλιστικής απόσταξης και απλής απόσταξης και της ανακύκλωσης του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 4.5.

Η στήλη της απλής απόσταξης, λειτουργεί με στόχο το διαχωρισμό όσον γίνεται μεγαλύτερου ποσοστού CO<sub>2</sub> και για το λόγο αυτό η τροφοδοσία υποβοηθάται μέσω προθέρμανσης σε έναν θερμαντήρα, απαιτώντας κάποιο ποσό ενέργειας για τη λειτουργία του. Αποδεικνύεται ότι το επιπλέον ενεργειακό φορτίο που προσδίδεται, έχει διπλό όφελος, καθώς από τη μία επιτυγχάνεται η επιθυμητή καθαρότητα CO<sub>2</sub> στον πυθμένα (98 % mol) και ταυτόχρονα, αποφεύγεται η δημιουργία στερεού διοξειδίου του άνθρακα κατά το διαχωρισμό. Παρά το γεγονός ότι η στήλη λειτουργεί στους T=225 K, το μίγμα περιέχει ένα μικρό ποσοστό βαρύτερων συστατικών (μόλις 0.4 % mol), με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός να πραγματοποιείται χωρίς κίνδυνο σχηματισμού στερεού διοξειδίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.6, όπου με τη μπλε τελεία συμβολίζεται το σημείο εισόδου του ρεύματος στην αποστακτική στήλη (T=225 K, P=16 bar). Εφόσον η σύσταση του CO<sub>2</sub> στην προσομοίωση είναι 87%, γίνεται αντιληπτό ότι το μίγμα βρίσκεται σε διφασική ισορροπία ατμού - υγρού.



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα πίεσης θερμοκρασίας για σύσταση του CO<sub>2</sub> 0%, 10%, 50% και 100% mol [26].

Ταυτόχρονα, στην τελευταία στήλη απλής απόσταξης τοποθετείται συμπυκνωτήρας full reflux, ο οποίος συμπυκνώνει μεν το ποσοστό που οδηγείται για αναρροή, αλλά δεν αλλάζει τη φυσική κατάσταση του αποστάγματος που απομακρύνεται από τη στήλη. Συνεπώς, το προϊόν μεθανίου που εξάγεται από την κορυφή, είναι σε αέρια μορφή, καθώς χρησιμοποιείται ως φυσικό αέριο προς πώληση.



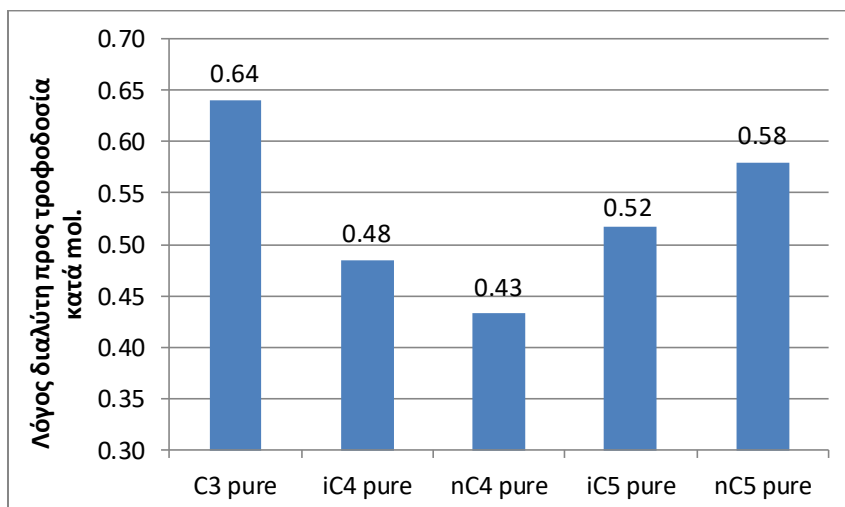
## 5 Παραμετρική ανάλυση & Επιλογή βέλτιστων συνθηκών

### 5.1 Παραμετρική ανάλυση εκχυλιστική απόσταξης

Όπως αναλύθηκε και στο κεφάλαιο 1.5, η εκχυλιστική απόσταξη είναι μια διεργασία, η απόδοση της οποίας μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά με απλή μεταβολή των λειτουργικών συνθηκών. Καθώς η διεργασία αυτή προσομοιάζει πολύ με τη διεργασία της υγρής εκχύλισης, το είδος και η σύσταση του διαλύτη που χρησιμοποιείται έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στον επιτυγχανόμενο διαχωρισμό. Ως εκ τούτου, στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιείται μια εκτενής ανάλυση εύρεσης του καταλληλότερου από τους πιθανούς διαλύτες υπό τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, ενώ επίσης μελετάται η επίδραση λειτουργικών παραμέτρων (όπως το είδος του συμπυκνωτήρα, ο αριθμός των δίσκων της στήλης κ.ά) που επηρεάζουν την απόδοση της στήλης.

#### 5.1.1 Καθαροί διαλύτες

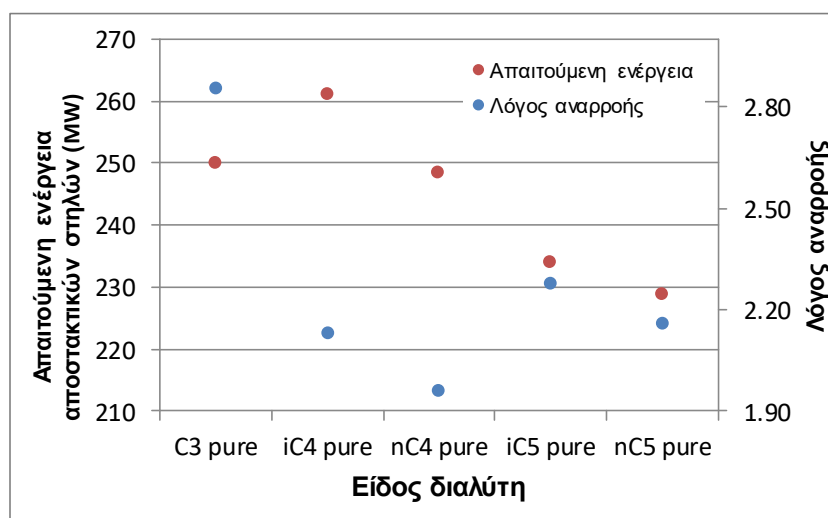
Αρχικά, παρατηρείται η συμπεριφορά του προς διαχωρισμού μίγματος, προσθέτοντας καθαρό υδρογονάνθρακα C3-C5. Το Σχήμα 5.1 απεικονίζει την εξάρτηση της ελάχιστης ποσότητας διαλύτη συναρτήσει της σύστασής του, για επίτευξη της ίδιας καθαρότητας CO<sub>2</sub> στην κορυφή της στήλης. Όπως φαίνεται, η εξάρτηση δεν πηγαίνει προς μια κατεύθυνση, με την ελάχιστη απαίτηση διαλύτη να είναι για το καθαρό μίγμα κανονικού βουτανίου και για την οποία ο λόγος αναρροής ισούται με RR=2 και S/F<sub>min</sub>=0.43. Να σημειωθεί ότι για τη μελέτη της επιρροής των παραμέτρων, οι προσομοιώσεις έγιναν με προδιαγραφές 85 % σύσταση κατά mol CO<sub>2</sub> και ανάκτηση 92 % κατά mol CO<sub>2</sub> στην κορυφή, με σταθερές συνθήκες πίεσης της στήλης και θερμοκρασίας των ρευμάτων εισόδου.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα εξάρτησης ελάχιστου λόγου διαλύτη προς τροφοδοσία συναρτήσει της σύστασής του.

Ταυτόχρονα, μελετάται η ενεργειακή απαίτηση των αποστακτικών στηλών εισάγοντας τις ίδιες προδιαγραφές για τον εκάστοτε διαλύτη και ελέγχοντας ποιο σύστημα είναι λιγότερο ενεργοβόρο. Για την επίλυση της προσομοίωσης, ορίζονται η καθαρότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο 86%, ο λόγος S/F ίσος με 0.85 και τα χαρακτηριστικά στη στήλη εκχυλιστικής

απόσταξης, δηλαδή, σύνολο 50 δίσκων και είσοδο τροφοδοσιών στον 39<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> δίσκο. Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται η διακύμανση των ενεργειακών απαιτήσεων και του λόγου αναρροής συναρτήσει του είδους του καθαρού διαλύτη. Επιλέχθηκαν οι καθαροί διαλύτες αλκανίων από C3 έως C5, λόγω του γεγονότος ότι οι στήλες της προσομοίωσης περιέχουν μίγματα υδρογονανθράκων με μεγάλες συγκεντρώσεις των παραπάνω αλκανίων. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι ο λόγος αναρροής παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με την προηγούμενη ανάλυση, με το διαλύτη nC4 να απαιτεί τη μικρότερη αναρροή για τις ίδιες προδιαγραφές καθαρότητας. Η απαιτούμενη ενέργεια αναφέρεται στις συνολικές ανάγκες του αναβραστήρα και του συμπυκνωτήρα για τις στήλες κλασμάτωσης, τους δύο Craier και τη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης. Παρ' όλα αυτά, είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι για συγκεκριμένη ίδια καθαρότητα προϊόντος, οι ελαφρείς υδρογονάνθρακες απαιτούν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Το αποτέλεσμα αυτό, δεν θα πρέπει να κρίνει την απόφαση για την επιλογή διαλύτη, καθώς όπως διαπιστώνεται στο Σχήμα 5.1, οι δοθείσες προδιαγραφές δεν επιτυγχάνονται με την ίδια ποσότητα διαλύτη για την εκάστοτε περίπτωση, επομένως γίνεται εξοικονόμηση κόστους λόγω των μικρότερων απαιτήσεων σε διαλύτη. Αντίθετα, ο λόγος αναρροής αποτελεί ορθότερο κριτήριο μέσω του οποίου φαίνεται η εξάρτηση με την ποσότητα του διαλύτη.



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ενεργειακών απαιτήσεων και λόγου αναρροής συναρτήσει διαφόρων καθαρών διαλυτών.

Η παραμετρική ανάλυση πραγματοποιείται με σκοπό την εύρεση των παραπάνω παραγόντων οι οποίοι αποδίδουν τις ποιοτικές προδιαγραφές που ζητούνται, με τις μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις για όλη τη διεργασία.

### 5.1.2 Μίγματα διαλυτών

Όσον αφορά στους διαλύτες των μιγμάτων υδρογονανθράκων από τους πυθμένες των αποστακτικών στηλών, απαιτείται πιο λεπτομερής ανάλυση καθώς η ποσότητα και ο λόγος αναρροής έχουν ισχυρή επίδραση στις ενεργειακές απαιτήσεις. Έχει ενδιαφέρον να φανεί η διακύμανση της απώλειας διαλύτη με την αλλαγή της σύστασής του, καθώς διαπιστώνεται ποιος είναι ο πιο αξιοποιήσιμος διαλύτης και επιπλέον υπάρχει μια καλύτερη εικόνα για το βέλτιστο δίσκο εισαγωγής του, στη στήλη.

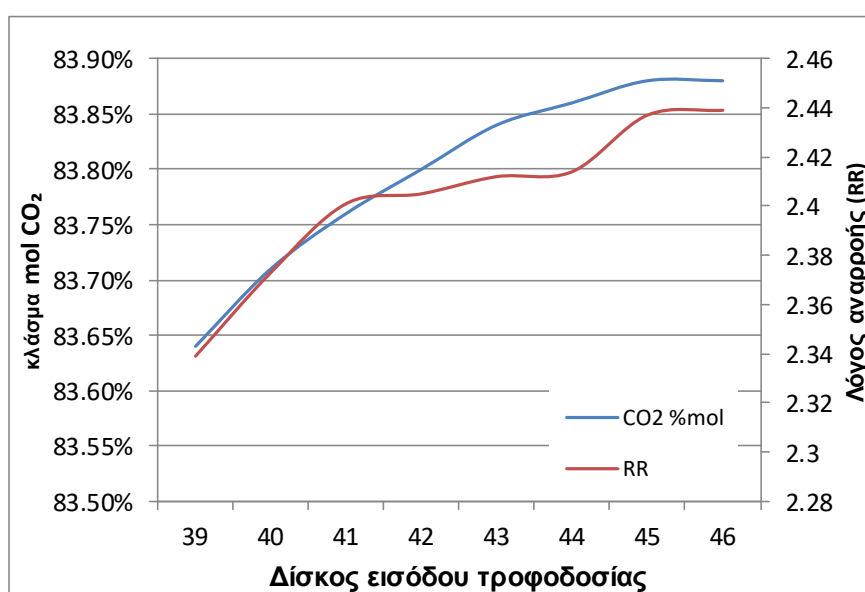
Ο Πίνακας 5.1 παρουσιάζει τη σύσταση των ρευμάτων που προέρχονται από το διαχωρισμό του ρεύματος τροφοδοσίας στην εγκατάσταση κλασμάτωσης της μονάδας. Οι υποψήφιοι αυτοί διαλύτες, αποτελούν προϊόντα απλών αποστακτικών στηλών, είτε του πυθμένα είτε της κορυφής, μετά την ολοκλήρωση της ανακύκλωσης και την προσομοίωση της κυκλικής διεργασίας.

Πίνακας 5.1: Σύσταση ρευμάτων που προορίζονται για διαλύτες της εκχυλιστικής απόσταξης.

	C3 plus	C4 plus	C4 top	iC4 splitter	nC4 splitter	C5 plus
N <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
METHANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ETHANE	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PROPANE	0.578	0.003	0.005	0.017	0.000	0.000
iBUTANE	0.089	0.199	0.296	0.944	0.025	0.000
nBUTANE	0.181	0.464	0.688	0.040	0.959	0.001
iPENTANE	0.041	0.105	0.011	0.000	0.015	0.300
nPENTANE	0.040	0.103	0.000	0.000	0.001	0.315
2-2 DIMET-BUTANE	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.005
CYCLO-PENTANE	0.002	0.005	0.000	0.000	0.000	0.017
2-3 DIMET_BUTANE	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.009
2 METHYLPENTANE	0.007	0.018	0.000	0.000	0.000	0.054
3 METHYL PENTANE	0.004	0.009	0.000	0.000	0.000	0.028
HEXANE	0.009	0.023	0.000	0.000	0.000	0.070
nC7	0.005	0.013	0.000	0.000	0.000	0.039
Cyclo-C6	0.010	0.024	0.000	0.000	0.000	0.075
Benzene	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000	0.019
nC8	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.009
Cyclo-C7	0.004	0.011	0.000	0.000	0.000	0.034
Toluene	0.002	0.004	0.000	0.000	0.000	0.013
nC9	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003
Cyclo-C8	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003
m-xylene	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.004
nC10	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003

### 5.1.2.1 Δίσκος εισόδου τροφοδοσίας

Η τοποθεσία του δίσκου τροφοδοσίας στη στήλη έχει έντονη επιρροή στην καθαρότητα του επιθυμητού προϊόντος και στο λόγο αναρροής. Η ανάλυση γίνεται με λόγο ποσοτήτων διαλύτη προς τροφοδοσία (S/F) ίσο με 0.63 και είσοδο του διαλύτη στον 5<sup>ο</sup> δίσκο για στήλη με 50 θεωρητικούς δίσκους. Στο Σχήμα 5.3 παρατηρείται μια αυξητική τάση της καθαρότητας και του λόγου αναρροής καθώς η τροφοδοσία εισάγεται χαμηλότερα στη στήλη, με μέγιστη ανάκτηση διοξειδίου του άνθρακα στον 45<sup>ο</sup> δίσκο και RR=2.44. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, ο διαλύτης που εισάγεται στη στήλη διαφοροποιεί τη σχετική πτητικότητα μεταξύ διοξειδίου του άνθρακα και αιθανίου. Επομένως, το μεσαίο κομμάτι της στήλης, μεταξύ τροφοδοσίας του διαλύτη και κύριας τροφοδοσίας, αποτρέπει το αιθάνιο να κατευθυνθεί στην κορυφή της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης και εξαιτίας αυτού, βελτιώνεται ο διαχωρισμός του αζεοτροπικού μίγματος. Παρ' όλα αυτά, το εύρος της καθαρότητας είναι πολύ στενό και δεδομένου ότι αυξάνεται ο λόγος αναρροής, δηλαδή προκύπτουν μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις στον αναβραστήρα της τάξης του 3%, πρέπει συνδυαστικά με τις άλλες παραμέτρους να μελετηθεί η βέλτιστη επιλογή.



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα εξάρτησης της καθαρότητας CO<sub>2</sub> και λόγου αναρροής, ως προς το δίσκο εισόδου τροφοδοσίας με χρήση του διαλύτη C<sub>3</sub>+

### 5.1.2.2 Δίσκος εισόδου διαλύτη

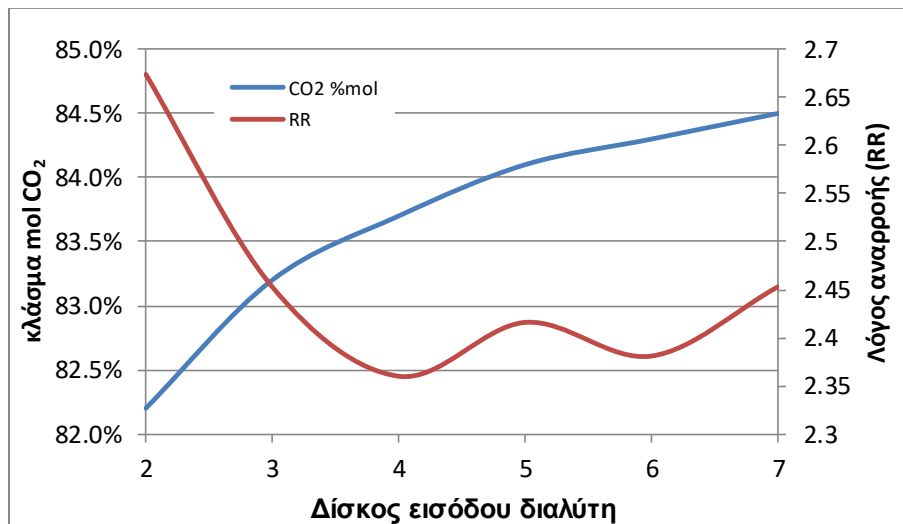
Ο δίσκος εισόδου του διαλύτη επιδρά πιο άμεσα στην καθαρότητα του προϊόντος και το λόγο αναρροής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4. Επιλέγεται να μεταβάλλεται η είσοδος του διαλύτη για τους δίσκους 2-7 με σταθερή είσοδο της τροφοδοσίας στον 45<sup>ο</sup> δίσκο, συνολικό αριθμό δίσκων ίσο με 50 και S/F = 0.7. Καθώς μετακινείται η είσοδος του διαλύτη χαμηλότερα στη στήλη, η καθαρότητα βελτιώνεται εμφανώς, ενώ η κλίση του RR δεν παραμένει σταθερή παρουσιάζοντας μέγιστα και ελάχιστα. Για να κατανοηθεί αυτή η συμπεριφορά πρέπει να παρατηρηθεί η σύσταση του διαλύτη, η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2 και στην οποία φαίνεται η επικράτηση του προπανίου με μη αμελητέες τις ποσότητες των βουτανίων και των πεντανίων (αθροιστικά).



Πίνακας 5.2: Σύσταση των κυρίαρχων ενώσεων του διαλύτη C3 plus.

	Κλάσμα % mol
Αιθάνιο	2.1
Προπάνιο	57.8
Ισοβουτάνιο	8.9
n-Βουτάνιο	18.1
Ισοπεντάνιο	4.1
n-Πεντάνιο	4.0
C6+	5.0

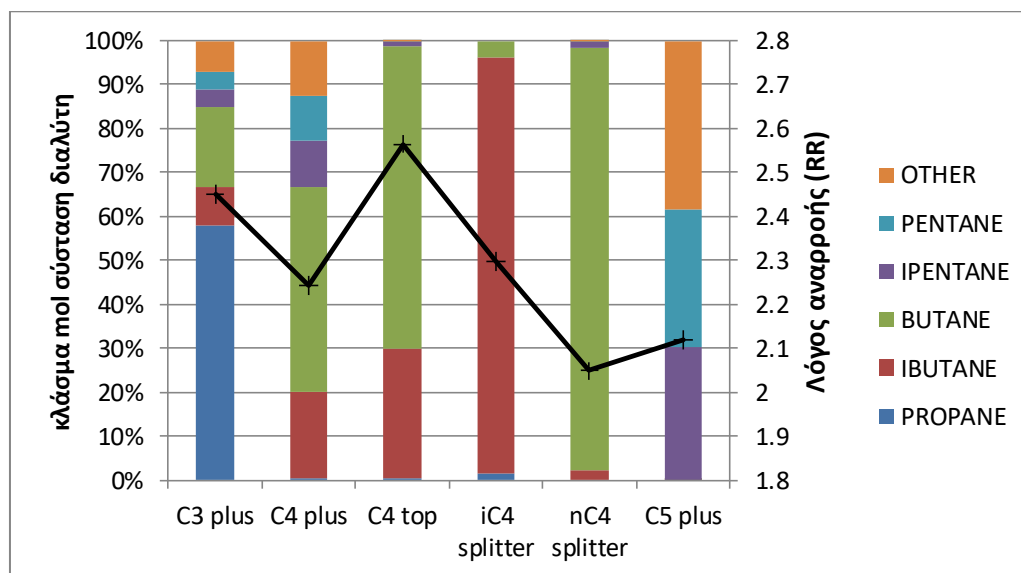
Η ιδανική είσοδος του διαλύτη αριστοποιείται με στόχο τη μείωση του λόγου αναρροής αλλά και την αποφυγή συγκέντρωσης μεγάλης ποσότητας διαλύτη στην κορυφή της στήλης [25]. Παρατηρώντας το Σχήμα 5.4, διαπιστώνεται ότι υπάρχει μια περιοχή (μεταξύ τέταρτου και έκτου δίσκου) με μικρές αυξομειώσεις του λόγου αναρροής, ενώ εκτός αυτών των ορίων τείνει να έχει αυξητική τάση. Παράλληλα, η καθαρότητα του διοξειδίου αυξάνεται όσο χαμηλότερα εισάγεται ο διαλύτης στη στήλη, επομένως η βέλτιστη επιλογή για τις συγκεκριμένες τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων, φαίνεται να είναι ο 6<sup>ος</sup> δίσκος.

Σχήμα 5.4: Διάγραμμα εξάρτησης της καθαρότητας CO<sub>2</sub> και λόγου αναρροής ως προς το δίσκο εισόδου του διαλύτη.

### 5.1.2.3 Σύσταση διαλύτη

Όπως προαναφέρθηκε, ο Πίνακας 5.1 παρουσιάζει όλες τις επιλογές διαλυτών που μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος CO<sub>2</sub> - αιθανίου και είναι απαραίτητο να αναλυθούν οι προσομοιώσεις των διαφορετικών περιπτώσεων κάτω από τις ίδιες συνθήκες της στήλης. Στην παρούσα μελέτη, οι πιθανοί διαλύτες, έχουν μεγάλη διαφορά σύστασης, καθώς προέρχονται από διαφορετικές στήλες κλασμάτωσης, στην πορεία των οποίων, ο ελαφρύτερος υδρογονάνθρακας φεύγει από την κορυφή και το ρεύμα πυθμένα είναι πλουσιότερο σε βαρύτερα συστατικά.

Το Σχήμα 5.5 απεικονίζει για συγκεκριμένη καθαρότητα % mol CO<sub>2</sub>, το λόγο αναρροής της εκχυλιστικής απόσταξης που μελετάται, με δεδομένα: την είσοδο της τροφοδοσίας και του διαλύτη στους δίσκους 45 και 5 αντίστοιχα, λόγο διαλύτη προς τροφοδοσία S/F=0.8, συνολικό αριθμό δίσκων 50 και βαθμό ανάκτησης κατά mol 90%. Επίσης, ο Πίνακας 5.3 συγκεντρώνει τα αποτελέσματα της εκχυλιστικής απόσταξης όσον αφορά στη μέγιστη καθαρότητα CO<sub>2</sub> που επιτυγχάνεται και το λόγο αναρροής που απαιτείται για τη δέσμευσή του.



Σχήμα 5.5: Επίδραση της σύστασης του διαλύτη στο λόγο αναρροής για μέγιστη καθαρότητα.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα εκχυλιστικής απόσταξης συναρτήσει διαφορετικών διαλυτών και συνθηκών της στήλης.

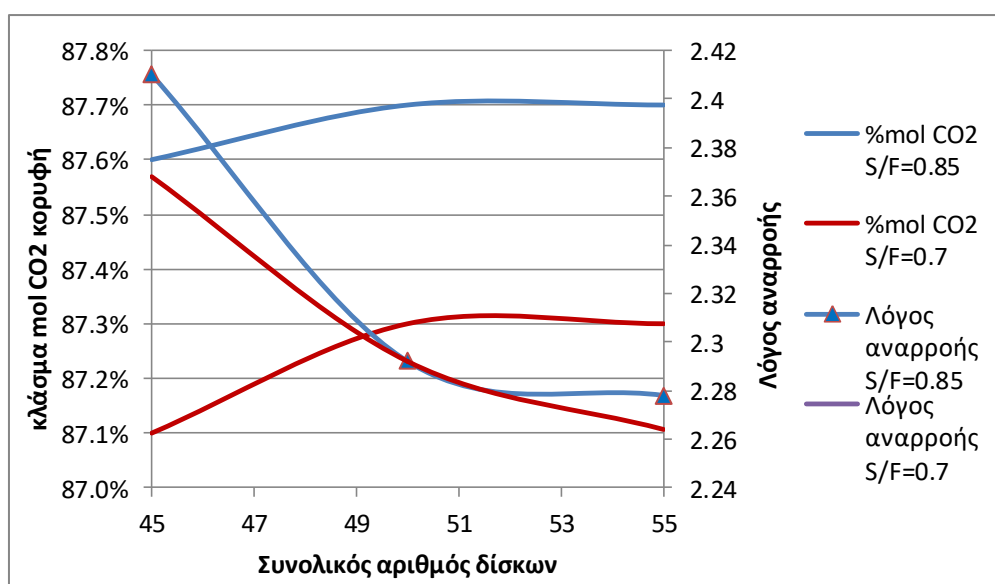
Είδος διαλύτη	% mol καθαρότητα CO <sub>2</sub>	Λόγος αναρροής
C3+	84.2	2.451
C4+	87.7	2.244
iC4	87.8	2.12
nC4	87.6	2.299
C4 top	87.9	2.049
C5+	87.0	2.565

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, για ίδιες συνθήκες λειτουργίας της αποστακτικής στήλης, λαμβάνονται καλύτερα αποτελέσματα καθαρότητας με χρήση της κορυφής του debutanizer και κορυφής της κορυφής του butane-splitter. Πρέπει όμως να τονιστεί ότι η λειτουργία του splitter είναι ενεργειακά και οικονομικά πιο απαιτητική, καθώς αποτελείται από 92 δίσκους και οι υδρογονάνθρακες που προορίζεται να διαχωρίσει, έχουν πολύ κοντινά σημεία ζέσεως. Από οικονομική, λοιπόν, σκοπιά, η χρήση ενός ρεύματος 95 mol % καθαρότητας (είτε του iC4 είτε του nC4) που η αξία του ως προϊόν είναι ενδεχομένως μεγαλύτερη, δεν είναι συμφέρουσα. Επίσης, από τις παραπάνω επιλογές διαλυτών, ο χαμηλότερος λόγος αναρροής συναντάται για την περίπτωση βέλτιστης καθαρότητας, δηλαδή για χρήση της κορυφής του debutanizer, γεγονός που ωθεί στη μελέτη αξιολόγησης για το αν οικονομικά αξίζει να αφαιρεθεί η στήλη του splitter βουτανίων και να αντικατασταθεί με τη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι στην κορυφή

της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης, συγκεντρώνεται όλη η ποσότητα του μεθανίου που υπάρχει στην αρχική τροφοδοσία και δεν έχει απομονωθεί στις κλασματώσεις, γεγονός που κάνει αδύνατη τη μεγιστοποίηση της καθαρότητας του διοξειδίου του άνθρακα και προτείνεται η προσθήκη μιας απλής αποστακτικής στήλης, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4.6.

#### 5.1.2.4 Συνολικός αριθμός δίσκων στήλης

Μια ακόμη παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση της απόσταξης, είναι ο συνολικός αριθμός των δίσκων που τοποθετείται στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, θεωρώντας ότι αυτοί είναι ιδανικοί. Η συγκεκριμένη ανάλυση δεν γίνεται εκτεταμένα, αλλά δοκιμάζονται 3 διαφορετικές περιπτώσεις προσομοίωσης, για 45, 50 και 55 δίσκους στο σύνολο, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη τον πυθμένα του depropanizer και είσοδο των ρευμάτων τροφοδοσίας και διαλύτη στους δίσκους 42<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> αντίστοιχα. Όπως είναι αναμενόμενο, η αύξηση του ύψους της στήλης, επηρεάζει θετικά το βαθμό διαχωρισμού των συστατικών και μειώνει το λόγο αναρροής, εξοικονομώντας έτσι, ένα ποσό από την ενέργεια που απαιτείται στον αναβραστήρα. Ταυτόχρονα, όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι το κόστος του σχεδιασμού είναι ανάλογα του μεγέθους της στήλης, επομένως δεν μπορεί να επιλεγεί αυθαίρετα οικονομικά απαιτητική στήλη χωρίς να ληφθεί υπόψη η απόδοση της στήλης και το λειτουργικό κόστος του λόγου αναρροής. Στο Σχήμα 5.6 αποτυπώνεται αυτή η εξάρτηση, ενώ παρατηρείται ότι ο αριθμός των δίσκων είναι αντιστρόφως ανάλογος του λόγου αναρροής και ανάλογος της καθαρότητας του προϊόντος κορυφής, όπως αναμένεται βάσει θεωρίας. Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι δεν υπάρχει μεγάλη επίδραση του αριθμού των δίσκων της στήλης στην καθαρότητα του προϊόντος και στο λόγο αναρροής, ανεξαρτήτου ποσότητας διαλύτη. Ταυτόχρονα, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι προσθέτοντας μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη, βελτιώνεται η απόδοση του διαχωρισμού.



Σχήμα 5.6: Επίδραση του συνολικού αριθμού δίσκων στην απόδοση της στήλης με χρήση του διαλύτη C4+.

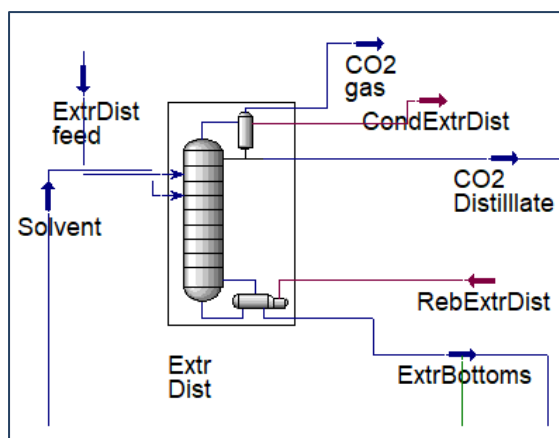
### 5.1.2.5 Είδος συμπυκνωτήρα

Μία από τις προκλήσεις που συναντάται στις αποστακτικές στήλες είναι ο μερικός συμπυκνωτήρας, καθώς στις συμβατικές περιπτώσεις, η στήλη μπορεί να ελεγχθεί βάσει πολλών παραμέτρων, όπως αναλύθηκε παραπάνω. Στις περιπτώσεις επιλογής μερικού συμπυκνωτήρα, το αέριο προϊόν υγροποιείται μερικώς και το υγρό που προκύπτει, επιστρέφει πίσω στη στήλη με κατεύθυνση προς τον αναβραστήρα, ενώ το αέριο ρεύμα απομακρύνεται από τη στήλη. Ανάλογα με την επιθυμία του κατασκευαστή, το ποσοστό εξόδου αερίου προς υγρό προϊόν διαφέρει, επηρεάζοντας την απόδοση του συστήματός [40]. Εν προκειμένω, η αλλαγή από ολικό σε μερικό συμπυκνωτήρα, είχε θετική επίδραση στο διαχωρισμό, αυξάνοντας την καθαρότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην κορυφή κατά 3.5 % και την ανάκτηση κατά 1 %, όπως παρουσιάζει ο Πίνακας 5.4.

Πίνακας 5.4: Συγκριτικά αποτελέσματα προσομοιώσεων με ολικό VS μερικό συμπυκνωτήρα.

	Ολικός συμπυκνωτήρας	Μερικός συμπυκνωτήρας
Καθαρότητα % mol CO <sub>2</sub>	87.8	91.1
Ανάκτηση % mol CO <sub>2</sub>	92.0	93.0
Ενεργειακή απαίτηση συμπυκνωτήρα (MW)	5.9	5.8
Ενεργειακή απαίτηση αναβραστήρα (MW)	3.4	3.7
Συνολική ανάκτηση % CO <sub>2</sub> ως προς την τροφοδοσία	85.1	82.6

Το διάγραμμα ροής της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης με μερικό συμπυκνωτήρα φαίνεται στο Σχήμα 5.7. Η αύξηση της καθαρότητας είναι της τάξης του 3.5 %, διαφορά σημαντική για το διαχωρισμό του αζεοτρόπου, ενώ οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι παρόμοιες στις δύο περιπτώσεις. Παρ' όλα αυτά, το μειονέκτημα του μερικού συμπυκνωτήρα είναι ότι η συνολική ανάκτηση ως προς την είσοδο της τροφοδοσίας είναι αισθητά μικρότερη, αφού ένα ποσοστό του ρεύματος φεύγει ως αέριο και δεν μπορεί να συλλεχθεί ως υγρό συμπύκνωμα.



Σχήμα 5.7: Μονάδα εκχυλιστικής απόσταξης με μερικό συμπυκνωτήρα.

## 5.2 Ενεργειακές απαιτήσεις & Βέλτιστη προσομοίωση

Η παραμετρική ανάλυση οδήγησε σε πλήθος αποτελεσμάτων, τα οποία παρουσιάστηκαν παραπάνω για την κατανόηση των χαρακτηριστικών της εκχυλιστικής απόσταξης. Η μελέτη αυτή οδήγησε στην εύρεση της βέλτιστης απόδοσης της απόσταξης για τον εκάστοτε διαλύτη και εν τέλει στη βελτιστοποίηση της προτεινόμενης διεργασίας.

Τα αποτελέσματα που εξάγονται, συγκεντρώνονται στους Πίνακες 5.5 και 5.6, όπου φαίνεται η ανάκτηση του CO<sub>2</sub> μετά το διαχωρισμό στις δύο συνεχόμενες στήλες εκχυλιστικής και απλής απόσταξης. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται αρχικά ο λόγος της ανάκτησης του διοξειδίου του άνθρακα στην κορυφή της εκχυλιστικής απόσταξης ως προς την αρχική τροφοδοσία και έπειτα ο λόγος της ανάκτησης του διοξειδίου του άνθρακα στον πυθμένα της απλής απόσταξης ως προς την αρχική τροφοδοσία. Ο διπλός αυτός υπολογισμός γίνεται με σκοπό να ελεγχθεί η ποσότητα του CO<sub>2</sub> που χάνεται στην πορεία των διεργασιών και με κατάλληλες μετατροπές, να ελαχιστοποιηθεί. Επίσης, καταγράφονται οι ενεργειακές απαιτήσεις θέρμανσης, ψύξης, που είναι απαραίτητες για την προετοιμασία των ρευμάτων τροφοδοσίας, καθώς και η ενέργεια που καταναλώνουν οι συμπυκνωτήρες, οι αναβραστήρες και οι αντλίες. Τα ενεργειακά αποτελέσματα αποτυπώνονται αναλυτικότερα στο Παράρτημα IV.

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης.

	C3+	C4+	C5+	C4 top	iC4 split	nC4 split
% Ανάκτηση κορυφής εκχ. Απόσταξης/Τροφοδοσία	86.0	85.8	85.8	92.2	85.9	85.8
% Ανάκτηση πυθμένα απλής απόσταξης/ Τροφοδοσία	77.4	77.2	77.2	82.9	77.6	77.2

Πίνακας 5.6: Ενεργειακά αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης.

	Base case	C3+	C4+	C5+	C4 top	iC4 split	nC4 split
Συνολική απαίτηση αντλιών (MW)	1.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Συνολική απαίτηση για θέρμανση (MW)	0.0	2.9	1.1	1.3	1.3	1.4	1.1
Συνολική απαίτηση για ψύξη (MW)	0.0	1.0	1.6	2.0	0.0	0.0	0.1
Ενέργεια συμπυκνωτήρων (MW)	100.8	115.4	113.4	117.0	121.0	131.9	126.7
Ενέργεια αναβραστήρων (MW)	99.0	109.9	110.1	113.6	114.8	126.5	121.4

Ο Πίνακας 5.6 συγκεντρώνει συνοπτικά τις ενεργειακές ανάγκες του συνολικού συστήματος (προϋπάρχουσα μονάδα, εκχυλιστική απόσταξη και απλή απόσταξη) για τον εκάστοτε διαλύτη, καθώς και τις απαιτήσεις της προϋπάρχουσας μονάδας του base case και συνδυαστικά με την

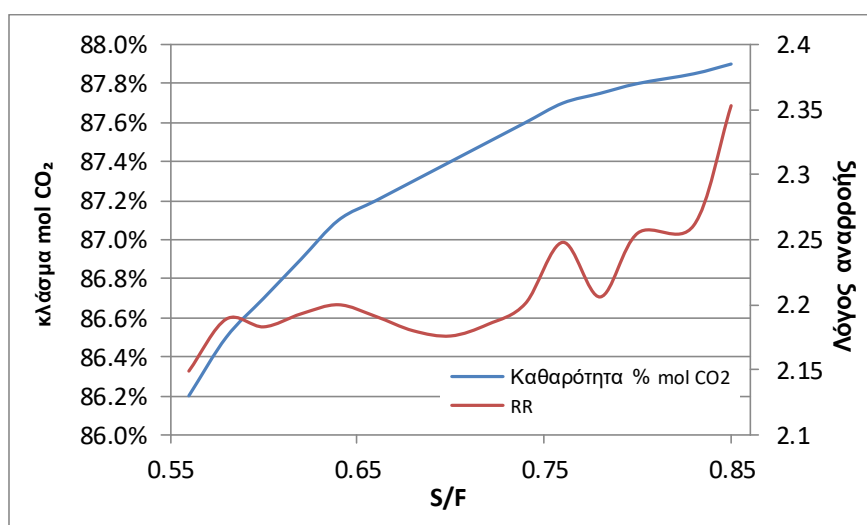
απόδοση διαχωρισμού του CO<sub>2</sub>. Όπως εξηγήθηκε παραπάνω, στην προσομοίωση συναντώνται αρκετές μονάδες ψύξης / θέρμανσης καθώς και αντλίες, οι οποίες καταναλώνουν ενέργεια για τη λειτουργία τους, η οποία παρουσιάζεται παραπάνω και ξεχωριστά αθροίστηκαν οι ενεργειακές απαιτήσεις των συμπυκνωτήρων και αναβραστήρων για όλες στήλες αποστακτικές στήλες (κλασμάτωσης, Craiers, εκχυλιστικής απόσταξης, απλής απόσταξης).

Σε αυτό το σημείο, είναι αναγκαίο τα παραπάνω αποτελέσματα να αναχθούν σε κοινή βάση -αυτή της υπάρχουσας μονάδας στην Equinor. Επομένως, εφόσον παραπάνω αναλύθηκαν οι ενεργειακές απαιτήσεις στις πηγές προέλευσής τους, στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως: απαιτούμενη ενέργεια σε MJ (προστιθέμενη στο base case) ανά κιλό (kg) διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύεται.

Πίνακας 5.7: Επιπρόσθετες ενεργειακές απαιτήσεις (MJ) ανά τόνο CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται.

	C3+	C4+	C5+	C4 top	iC4 split	nC4 split
<b>Τόνοι δεσμευμένου CO<sub>2</sub> (tn/hr)</b>	15.5	15.4	15.4	16.6	15.5	15.4
<b>Επιπλέον απαιτούμενη ενέργεια (%)</b>	14.2	12.8	16.6	18.2	29.1	24.3
<b>MJ ανά kg δεσμευμένου CO<sub>2</sub></b>	6.6	6.0	7.8	7.9	13.6	11.4

Στην περιγραφή της διεργασίας διαχωρισμού της εκχυλιστικής απόσταξης φάνηκε ο καίριος ρόλος που έχει ο προστιθέμενος διαλύτης. Εκτός από το είδος των συστατικών που συμπεριλαμβάνονται σε αυτόν, το δεύτερο ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί είναι η τροφοδοτούμενη ποσότητα έτσι ώστε να καλύπτονται οι απαιτήσεις των προδιαγραφών. Παρακάτω μελετάται η επίδραση της ποσότητας του διαλύτη στην καθαρότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο απόσταγμα της στήλης και ο λόγος αναρροής, με την προσθήκη του διαλύτη C4+ (Σχήμα 5.8) για σύνολο δίσκων ίσο με 55, καθώς αυτός φαίνεται ότι είναι ο πιο αποτελεσματικός.



Σχήμα 5.8: Επίδραση της ποσότητας του διαλύτη στην καθαρότητα του CO<sub>2</sub> και το λόγο αναρροής, με προσθήκη διαλύτη C4+.

Παρατηρώντας το παραπάνω σχήμα, γίνεται αντιληπτό ότι αυξάνοντας την ποσότητα του διαλύτη, αυξάνεται έντονα η απόδοση της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης, με όχι τόσο απότομη αύξηση του λόγου αναρροής και συνεπώς των ενεργειακών απαιτήσεων του αναβραστήρα. Οι συνθήκες που εν τέλει επιλέχθηκαν στη στήλη εκχυλιστικής και απλής απόσταξης, για την πραγματοποίηση του διαχωρισμού του αζεοτρόπου με το συγκεκριμένο διαλύτη, παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5.8: Τελικές συνθήκες λειτουργίας στηλών εκχυλιστικής και απλής απόσταξης.

	Στήλη εκχυλιστικής Απόσταξης	Στήλη απλής απόσταξης
Πίεση (atm)	24	15.8
# Δίσκων στήλης	55	17
Δίσκος τροφοδοσίας	47	11
Δίσκος τροφοδοσίας διαλύτη	5	-
Πτώση Πίεσης (atm)	1	0
Είδος Συμπυκνωτήρα	Ολικός	Ολικός
S/F	0.85	-
Μολαρικό κλάσμα CO <sub>2</sub>	87.8 %	98 %
Ανάκτηση CO <sub>2</sub>	90 %	90 %

Με βάση, λοιπόν, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που διεκπεραιώθηκαν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη επιλογή διαλύτη είναι αυτή του ελαφρού μίγματος υδρογονανθράκων C4+. Ο συγκεκριμένος διαλύτης επιτυγχάνει την επιθυμητή καθαρότητα και οι απαιτήσεις σε ενέργεια σε όλο το μήκος της μονάδας, είναι χαμηλές συγκριτικά με τις υπόλοιπες επιλογές διαλυτών και αυτό φαίνεται ξεκαθαρά στον Πίνακα 5.7, όπου το εύρος της προστιθέμενης ενέργειας κυμαίνεται από 12% έως 30%. Το αποτέλεσμα συμβαδίζει με τη λογική της βιομηχανίας, που επιλέγει λιγότερο επεξεργασμένους διαλύτες με την προϋπόθεση ότι καταλήγουν στις επιθυμητές προδιαγραφές, καθώς με αυτόν τον τρόπο εξοικονομούνται ποσά ενέργειας από την επεξεργασία τους. Στην προκειμένη περίπτωση, ένα ποσοστό του διαλύτη C4+ απομακρύνεται από τη συστοιχία των στηλών κλασμάτωσης, με αποτελέσματα να οδηγείται μικρότερη ποσότητα υδρογονανθράκων για περαιτέρω διαχωρισμό. Στο ερώτημα γιατί ο διαλύτης C3+ δεν αποδεικνύεται ο καταλληλότερος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι το μειονέκτημα του συγκεκριμένου διαλύτη είναι η μικρότερη απόδοση του διαχωρισμού στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, καθώς η μεγάλη ποσότητα προπανίου στο διαλύτη, δεν ευνοεί το διαχωρισμό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται η προδιαγραφή καθαρότητας της τελευταίας στήλης (97.7 % mol έναντι 98.0 % mol CO<sub>2</sub>) και κατά την προσπάθεια μεγιστοποίησης αυτού του ποσοστού (97.9 % mol CO<sub>2</sub>), απαιτείται να δαπανηθούν υπερβολικά μεγάλες ποσότητες ενέργειας, της τάξης 70 MW συνολικά για τον αναβραστήρα και το συμπυκνωτήρα της στήλης, γεγονός που καθιστούν τη διεργασία οικονομικά ασύμφορη. Να σημειωθεί ότι η ανακυκλωμένη ποσότητα διαλύτη που επανέρχεται στο deethanizer, αποτελεί ένα ≈10% της τροφοδοσίας, ποσοστό που μπορεί με μικρές τροποποιήσεις να εισαχθεί στην ήδη υπάρχουσα στήλη.

Έχει ενδιαφέρον να ελεγχθεί, αν τα παραπάνω αποτελέσματα για τη βέλτιστη επιλογή διαλύτη, συμπίπτουν με τα αναμενόμενα συμπεράσματα που αφορούν στη διαλυτότητα του

διοξειδίου του άνθρακα στους ελαφρείς υδρογονάνθρακες. Ο έλεγχος αυτός γίνεται μέσω της συλλογής των μοριακών κλασμάτων των δυαδικών μιγμάτων  $\text{CO}_2\text{-C}_x\text{H}_y$  που μελετήθηκαν στο κεφάλαιο 2 θερμοδυναμικά, στη θερμοκρασία του δίσκου τροφοδοσίας του διαλύτη στη στήλη ( $\approx 270\text{ K}$ ) και στην πίεση λειτουργίας της στήλης (25 atm). Ο Πίνακας 5.9 παρουσιάζει τις διαλυτότητες των δυαδικών μιγμάτων του διοξειδίου του άνθρακα στους καθαρούς υδρογονάνθρακες μεθάνιο έως πεντάνιο, όπως συλλέχθηκαν από το μοντέλο του Aspen, το οποίο έχει ήδη διαμορφωθεί με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους. Με βάση το Σχήμα 5.1, καλύτερη επίδραση είχε το κανονικό βουτάνιο και ακολουθούσαν: το ισοβουτάνιο, το ισοπεντάνιο, το κανονικό πεντάνιο και τέλος το προπάνιο. Όμως σύμφωνα με τα παρακάτω συμπεράσματα, φαίνεται ότι το ισοπεντάνιο εμφανίζει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα, ενώ ακολουθεί το ισοβουτάνιο, το κανονικό βουτάνιο, το κανονικό πεντάνιο και τέλος το προπάνιο.

Πίνακας 5.9: Διαλυτότητα διοξειδίου του άνθρακα στους υδρογονάνθρακες C1-C5.

Δυαδικά μίγματα	$\text{CO}_2$ Αιθάνιο	$\text{CO}_2$ Προπάνιο	$\text{CO}_2$ Ισοβουτάνιο	$\text{CO}_2$ n-Βουτάνιο	$\text{CO}_2$ Ισοπεντάνιο	$\text{CO}_2$ n-Πεντάνιο
$x_{\text{CO}_2}$	0.071	0.596	0.677	0.675	0.708	0.662

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι η απόδοση είναι σαφώς καλύτερη για μίγματα διαλυτών και όχι για καθαρά αλκάνια υδρογονανθράκων. Επιπλέον, κρίσιμος παράγοντας είναι η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας βουτανίου και πεντανίου στο διαλύτη, έτσι ώστε να γίνει ο διαχωρισμός όσο πιο αποτελεσματικός γίνεται. Το συμπέρασμα αυτό συμβαδίζει με τη σύσταση του διαλύτη C4-plus και οδηγεί στην προσθήκη τού πυθμένα του depropanizer στη διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης, για την επίτευξη του βέλτιστου καθαρισμού, ποιοτικά και οικονομικά.

Προτού κλείσει το κεφάλαιο των ενεργειακών απαιτήσεων της μονάδας, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η μελέτη της επίδρασης που έχει η διεργασία στο περιβάλλον, δηλαδή το ενεργειακό αποτύπωμα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά την παραγωγή της απαιτούμενης - για τις στήλες - ενέργεια. Στο σύστημα των δύο προστιθέμενων στηλών, οι αναβραστήρες απαιτούν συνολική ενέργεια ίση με 5 MW, καθώς το υγρό συμπύκνωμα μετατρέπεται σε αέριο ρευστό το οποίο οδηγείται πίσω στη στήλη για διαχωρισμό. Θεωρείται ότι η θερμότητα αυτή παράγεται από την καύση φυσικού αερίου και τροφοδοτείται σε έναν ατμολέβητα όπου μεταφέρεται μέσω σωληνώσεων εναλλαγής θερμότητας στο προς αεριοποίηση υγρό. Ο μέσος όρος του συντελεστή καύσης του άνθρακα χρησιμοποιώντας ως καύσιμο το φυσικό αέριο, είναι  $\approx 49.2\text{ kg C}$  ανά MWh φυσικού αερίου. Αυτό συνεπάγεται παραγωγή  $0.18\text{ tn CO}_2$  ανά MWh, θεωρώντας ότι πραγματοποιείται πλήρης καύση. Να σημειωθεί ότι η παραπάνω ισοδυναμία, αντιπροσωπεύει το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την καύση του φυσικού αερίου και όχι το φυσικό αέριο που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα χωρίς να καεί. Οι εκπομπές άκαυστου μεθανίου επιβαρύνουν πολλαπλάσια το περιβάλλον καθώς αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου. Οι αναβραστήρες της στήλης απαιτούν 5 MW, επομένως για μία ώρα λειτουργίας της μονάδας απαιτούνται 18,000 MJ, που οδηγούν σε παραγωγή  $0.9\text{ tn CO}_2$  ανά ώρα.



## 6 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ανάκτησης διοξειδίου του άνθρακα από μονάδα κατεργασίας φυσικού αερίου με τη διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης. Στο πλαίσιο της μελέτης πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση η οποία καλύπτει ένα μεγάλο εύρος των λειτουργικών παραμέτρων και συνθηκών που επηρεάζουν τη διεργασία όπως είναι η επιλογή του διαλύτη, ο αριθμός δίσκων της στήλης και η τροφοδοσία των ρευμάτων, με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων ώστε να προταθεί η καλύτερη εφικτή διάταξη βάσει της υπάρχουσας διεργασίας.

Για τη διασφάλιση της ορθής εξαγωγής υπολογιστικών αποτελεσμάτων, επιλέχθηκε η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson μετά από θερμοκρασιακά ανεξάρτητη προσαρμογή των συντελεστών αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$ , αφού μελετήθηκαν οι προϋπάρχουσες - στη βιβλιοθήκη του προσομοιωτή - τιμές συντελεστών αλληλεπίδρασης και συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα. Διερευνήθηκαν τα δυαδικά συστήματα που περιλαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και αιθάνιο με υδρογονάνθρακες που βρίσκονται σε υψηλή σύσταση στο μίγμα. Τα αποτελέσματα σύγκλισης των δυαδικών μιγμάτων που προέκυψαν ελαχιστοποιούν το σφάλμα της πίεσης σε 2.25 % και της αέριας σύστασης σε 0.80 και επιβεβαιώνουν το γεγονός της καλής περιγραφής της συγκεκριμένης ΚΕ σε αυτού του είδους τα συστήματα.

Η προσομοίωση που βασίζεται στη βιβλιογραφική έρευνα, διενεργείται σε περιβάλλον Aspen Plus και μέσω παραμετρικής ανάλυσης συμπεραίνεται η σωστή επιλογή συνθηκών λειτουργίας από την ερευνητική ομάδα, καθώς τα αποτελέσματα οδηγούν σε βέλτιστο διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος σύμφωνα με τα δεδομένα που έχουν οριστεί. Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson αποδεικνύεται κατάλληλη για την περιγραφή της συμπεριφοράς του μελετούμενου μίγματος, καθώς μέσω ενεργειακών συγκρίσεων διαπιστώνεται άριστη σύγκλιση του συστήματος.

Το case study που μελετήθηκε βάσει των δεδομένων της μονάδας επεξεργασίας της Equinor, προσομοιώθηκε με μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας με την ΚΕ Peng-Robinson. Οι προστιθέμενες στήλες επιτυγχάνουν υψηλό διαχωρισμό διοξειδίου του άνθρακα, με δέσμευση ποσοστού 77.2% της ποσότητας CO<sub>2</sub> που τροφοδοτείται στη μονάδα, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη τον πυθμένα της στήλης depropanizer (C4-plus). Αυτό αντιστοιχεί σε διαχωρισμό 15.4 τόνων CO<sub>2</sub> την ώρα. Συγκεκριμένα, μετά από μελέτη των διαθέσιμων διαλυτών βρέθηκε η θετική επίδραση που έχει το βουτάνιο και το πεντάνιο στη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub>, αλλά και η προετοιμασία των ρευμάτων ως προς την πίεση και τη θερμοκρασία. Το επιπλέον ενεργειακό φορτίο που απαιτείται με το συγκεκριμένο διαλύτη αντιστοιχεί σε 6.0 MJ ανά κιλό CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται, γεγονός που καθιστά τη νέα μονάδα εφαρμόσιμη συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες. Οι τροποποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν στη μονάδα, προς βελτίωση των συνθηκών των ρευμάτων, καθώς και η παραμετρική ανάλυση που έλαβε χώρα, οδήγησαν σε ποικίλα συμπεράσματα ως προς το σχεδιασμό της όλης διεργασίας και ελαχιστοποίηση του ποσού ενέργειας της μονάδας για δεδομένες αποδόσεις και προδιαγραφές. Ειδικότερα, οι στήλες εκχυλιστικής και απλής απόσταξης απαιτούν 55 και 27 δίσκους αντίστοιχα και λειτουργούν στα 24.3 bar και 16 bar αντίστοιχα. Η βέλτιστη καθαρότητα παρατηρείται για λόγο S/F ίσο με 0.85 και οι στήλες απαιτούν 12.8 % στις ενεργειακές ανάγκες

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, από τη συνολική ανάλυση επαληθεύεται ότι η εκχυλιστική απόσταξη αποτελεί μια από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες που έχουν την ικανότητα να «σπάσουν» το αζεότροπο διοξειδίου του άνθρακα και αιθανίου, επιτυγχάνοντας υψηλές καθαρότητες και έχοντας τη δυνατότητα να εφαρμοστεί σε πιλοτικό και βιομηχανικό επίπεδο.

## 7 Μελλοντική εργασία

Ο σχεδιασμός των εργοστασίων έχει γίνει με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να πραγματοποιούνται βέλτιστες αποδόσεις με το χαμηλότερο δυνατό οικονομικό κόστος (πάγιο ή λειτουργικό). Η υφιστάμενη μονάδα επεξεργασίας ελαφρού μίγματος υδρογονανθράκων στο Kårstø της Νορβηγίας, αποτελείται από το τμήμα κλασμάτωσης και το τμήμα απομόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα που περιλαμβάνει τις στήλες Craier, τη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης και την απλή αποστακτική στήλη. Μια ενδιαφέρουσα μελλοντική μελέτη θα περιελάμβανε την τροποποίηση του διαγράμματος ροής, απομακρύνοντας τους δύο Craier έτσι ώστε το απόσταγμα του deethanizer να κατευθύνεται άμεσα στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης. Η ενεργειακή σύγκριση και η ανάλυση των προδιαγραφών καθαρότητας μέσω προσομοίωσης, θα περιγράψουν τη συμπεριφορά της μονάδας και θα κρίνουν την αποτελεσματικότητα του συστήματος σε μια τέτοια δυνητική αλλαγή.

Επιπλέον, μια δυνατότητα, που αναλύθηκε μερικώς παραπάνω, είναι η αφαίρεση της στήλης C4-splitter (στήλη διαχωρισμού βουτανίων), καθώς η λειτουργία της είναι αρκετά ενεργοβόρα και ο διαχωρισμός που πραγματοποιεί δίνει προϊόντα τα οποία σύμφωνα με τη συγκεκριμένη βιομηχανία, έχουν μειωμένη ζήτηση. Η συγκεκριμένη, λοιπόν, στήλη, θα μπορούσε να μετατραπεί σε στήλη εκχυλιστικής απόσταξης με αποτέλεσμα αυτή η διαμόρφωση να γλυτώσει τη βιομηχανία από την κατασκευή μιας νέας στήλης από το μηδέν, με όλα τα έξοδα που συνοδεύονται σε μια τέτοια κίνηση.

Τέλος, ενδιαφέρον θα είχε η προσομοίωση του case study, αλλάζοντας κάποιες από τις προδιαγραφές της στήλης deethanizer, με σκοπό τη διερεύνηση χρησιμοποίησης του διαλύτη C3+ στη διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης, έτσι ώστε να πληρούνται οι τελικές προδιαγραφές των προϊόντων. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα να οδηγείται μικρότερη ποσότητα τροφοδοσίας στη συστοιχία στηλών κλασμάτωσης και ακολούθως να μειωθεί το κόστος επεξεργασίας του.



## 8 Βιβλιογραφία

- [1] G. Ping, J. Shasha, and P. Caizhen, “Technologies and countermeasures for gas recovery enhancement,” *Nat. Gas Ind. B*, vol. 1, no. 1, pp. 96–102, 2014, doi: 10.1016/j.ngib.2014.10.013.
- [2] “Field Systems Introduction to Digital Oil and Gas Oil Fields.”
- [3] B. O. Encyclopedia, “Crude oil,” pp. 10–12, 2020.
- [4] E. Petropoulou, “Development of a group – contribution equation of state for the thermodynamic modelling of associating mixtures,” no. November, 2018, [Online]. Available: <https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/48269>.
- [5] Y. Tavan and S. H. Hosseini, “A novel application of reactive absorption to break the CO<sub>2</sub>-ethane azeotrope with low energy requirement,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 75, pp. 407–417, 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.06.015.
- [6] “Global energy-related CO<sub>2</sub> emissions by sector.” <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-energy-related-co2-emissions-by-sector>.
- [7] R. M. Cuéllar-Franca and A. Azapagic, “Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 9, pp. 82–102, 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2014.12.001.
- [8] F. Ahmad, K. Lau, and A. Shariff, “Modeling and Parametric Study for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Using Membrane Processes,” *Int. J. Chem. Mol. Eng.*, vol. 4, no. 12, pp. 766–771, 2010, doi: 10.5281/zenodo.1072745.
- [9] O. R. Davies, A. L. Lewis, M. J. Whitaker, H. Tai, K. M. Shakesheff, and S. M. Howdle, “Applications of supercritical CO<sub>2</sub> in the fabrication of polymer systems for drug delivery and tissue engineering,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 373–387, 2008, doi: 10.1016/j.addr.2006.12.001.
- [10] D. Lozowski, “Supercritical CO<sub>2</sub>: A green solvent,” 2010. <https://www.chemengonline.com/supercritical-co2-a-green-solvent/?printmode=1>.
- [11] “Equation of State Mesoscale Modeling in Chemical Engineering Part II,” 2018.
- [12] A. S. Teja and L. J. Holm, “DISTILLATION | Vapour–Liquid Equilibrium: Theory,” *Encycl. Sep. Sci.*, no. 1990, pp. 1159–1169, 2000, doi: 10.1016/b0-12-226770-2/00611-6.
- [13] D. P. Tassios, *Κυβικές καταστατικές Εξισώσεις. Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π., 2001.
- [14] Α. Θ. ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ, *Καταστατικές εξισώσεις. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΜΟΣ Ι. Άγιοι Ανάργυροι: ΚΟΡΑΛΙ*, 2007.
- [15] V. P. E. Equation-of-state and P. Des, “Redlich-Kwong-Soave,” 1983.
- [16] J. S. Lopez-Echeverry, S. Reif-Acherman, and E. Araujo-Lopez, “Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 447, pp. 39–71, 2017, doi: 10.1016/j.fluid.2017.05.007.
- [17] F. M. D. Chequer, Gisele Augusto Rodrigues de Oliveira, E. R. A. Ferraz, J. C. Cardoso, M. V. B. Zanoni, and D. P. de Oliveira, “We are IntechOpen , the world ’ s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %,” *Intech*, vol. i, no. tourism, p. 13, 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.12.014.
- [18] X. Xu, H. Chen, C. Liu, and C. Dang, “Prediction of the Binary Interaction Parameter of Carbon Dioxide/Alkanes Mixtures in the Pseudocritical Region,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 8, pp. 13279–13294, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b01450.
- [19] R. Smith, *Chemical Process Design and Integration*. WILEY, 2005.
- [20] “Design Institute for Physical Properties.” <https://www.iche.org/dippr/events-products/801-database>.
- [21] H. R. Seader, *Separation Process Principles*, Third Edit. Massachusetts: John Wiley & Sons, 2011.

- [22] V. Gerbaud, I. Rodriguez-Donis, L. Hegely, P. Lang, F. Denes, and X. Q. You, “Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 141, pp. 229–271, 2019, doi: 10.1016/j.cherd.2018.09.020.
- [23] E. Ebrahimzadeh, J. Matagi, F. Fazlollahi, and L. L. Baxter, “Alternative extractive distillation system for CO<sub>2</sub>-ethane azeotrope separation in enhanced oil recovery processes,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 96, pp. 39–47, 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.11.082.
- [24] “Κεφάλαιο 4 Κλασματική Απόσταξη.”
- [25] B. Soun Ho, Lee; Michael J., “Optimize Design for Distillation Feed,” 2011. <https://www.gtctech.com/optimize-design-for-distillation-feed/>.
- [26] M. W. Hlavinka, V. N. Hernandez, and D. McCartney, “Proper interpretation of freezing and hydrate prediction results from process simulation,” *GPA Annu. Conv. Proc.*, vol. 1, no. January 2006, pp. 261–280, 2006.
- [27] Y. Tavan, S. Shahhosseini, and S. H. Hosseini, “Feed-splitting technique in the extractive distillation of CO<sub>2</sub>-ethane azeotropic process,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 122, pp. 47–53, 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2013.10.041.
- [28] B. T. Kelley, J. A. Valencia, P. S. Northrop, and C. J. Mart, “Controlled Freeze Zone™ for developing sour gas reserves,” *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 824–829, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.125.
- [29] A. Kargari and H. Sanaeepur, “Application of Membrane Gas Separation Processes in Petroleum Industry,” *Adv. Pet. Eng.*, vol. 1, no. June, pp. 592–622, 2015.
- [30] B. Belaissaoui and E. Favre, “Membrane Separation Processes for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: State of the Art and Critical Overview,” *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d’IFP Energies Nouv.*, vol. 69, no. 6, pp. 1005–1020, 2014, doi: 10.2516/ogst/2013163.
- [31] F. A. Wong Ivy, “Modeling and Simulation of distillation Column,” Malaysia Pahang, 2014.
- [32] G. F. Hewitt, “Gas-Liquid Flow Thermopedia,” 2011. <http://www.thermopedia.com/content/2>.
- [33] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, and P. Kólař, “Experimental determination of the critical line for (carbon dioxide + ethane) and calculation of various thermodynamic properties for (carbon dioxide + n-alkane) using the PSRK model,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 32, no. 4, pp. 451–464, 2000, doi: 10.1006/jcht.2000.0611.
- [34] R. B. Grieves and G. Thodos, “The Critical Temperatures and Critical Pressures of Binary Mixtures of the Fixed Gases and Aliphatic Hydrocarbons,” *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 2, no. 03, pp. 197–202, 1962, doi: 10.2118/305-pa.
- [35] T. S. Brown, A. J. Kidnay, and E. D. Sloan, “Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 40, no. 1–2, pp. 169–184, 1988, doi: 10.1016/0378-3812(88)80028-1.
- [36] N. Xu, J. Dong, Y. Wang, and J. Shi, “High pressure vapor liquid equilibria at 293 K for systems containing nitrogen, methane and carbon dioxide,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 81, no. C, pp. 175–186, 1992, doi: 10.1016/0378-3812(92)85150-7.
- [37] S. E. M. Hamam and B. C. Y. Lu, “Isothermal Vapor-Liquid Equilibria in Binary System Propane-Carbon Dioxide,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 21, no. 2, pp. 200–204, 1976, doi: 10.1021/je60069a020.
- [38] H. Cheng, M. E. Pozo De Fernández, J. A. Zollweg, and W. B. Streett, “Vapor-Liquid Equilibrium in the System Carbon Dioxide + n-Pentane from 252 to 458 K at Pressures to 10 MPa,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 34, no. 3, pp. 319–323, 1989, doi: 10.1021/je00057a018.
- [39] W. L. Luyben, “Control of an extractive distillation system for the separation of CO<sub>2</sub> and ethane in enhanced oil recovery processes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 31, pp. 10780–10787, 2013, doi: 10.1021/ie401602c.
- [40] W. L. Luyben, “Alternative control structures for distillation columns with partial condensers,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 20, pp. 6416–6429, 2004, doi: 10.1021/ie040146x.
- [41] M. K. Gupta, G. C. Gardner, M. J. Hegarty, and A. J. Kidnay, “Liquid-Vapor Equilibria for the

- N<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> System From 260 to 280 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 25, no. 4, pp. 313–318, 1980, doi: 10.1021/je60087a016.
- [42] M. S. W. Wei, T. S. Brown, A. J. Kidnay, and E. D. Sloan, "Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 4, pp. 726–731, 1995, doi: 10.1021/je00020a002.
- [43] W. W. Akers, J. F. Burns, and W. R. Fairchild, "Low-Temperature Phase Equilibria Methane-Propane System," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 46, no. 12, pp. 2531–2534, 1954, doi: 10.1021/ie50540a038.
- [44] H. H. Reamer, B. H. Sage, and W. N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Volumetric and Phase Behavior of Ethane-n-Pentane System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 5, no. 1, pp. 44–50, 1960, doi: 10.1021/je60005a012.
- [45] B. H. Sage, H. H. Reamer, R. H. Olds, and W. N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, no. 9, pp. 1108–1117, 1942, doi: 10.1021/ie50393a021.
- [46] R. J. J. Chen, P. S. Chappellear, R. Kobayashi, and D. G. Elliot, "Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-n-Butane System at Low Temperatures and High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 19, no. 1, pp. 71–77, 1974, doi: 10.1021/je60060a015.
- [47] H. C. Wiese, J. Jacobs, and B. H. Sage, "Phase Equilibria in the Hydrocarbon Systems. Phase Behavior in the Methane-Propane-n-Butane System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 15, no. 1, pp. 82–91, 1970, doi: 10.1021/je60044a021.
- [48] N. W. Prodany and B. Williams, "Vapor-Liquid Equilibria in Methane-Hydrocarbon Systems," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 16, no. 1, pp. 1–6, 1971, doi: 10.1021/je60048a015.
- [49] T. C. Chu, R. J. J. Chen, P. S. Chappellear, and R. Kobayashi, "Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-n-Pentane System at Low Temperatures and High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 21, no. 1, pp. 41–44, 1976, doi: 10.1021/je60068a012.
- [50] C. J. Blanc and J. C. B. Setier, "Vapor-Liquid Equilibria for the Ethane-Propane System at Low Temperature," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 33, no. 2, pp. 111–115, 1988, doi: 10.1021/je00052a015.
- [51] A. Q. Clark and K. Stead, "(Vapour + liquid) phase equilibria of binary, ternary, and quaternary mixtures of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, and CO<sub>2</sub>," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 20, no. 4, pp. 413–427, 1988, doi: 10.1016/0021-9614(88)90178-4.
- [52] L. R. C. Kahre, "Liquid Density of Light Hydrocarbon Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 18, no. 3, pp. 267–270, 1973, doi: 10.1021/je60058a030.
- [53] V. Lhoták and I. Wichterle, "Vapour-liquid equilibria in the ethane-n-butane system at high pressures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 6, no. 3–4, pp. 229–235, 1981, doi: 10.1016/0378-3812(81)85006-6.
- [54] H. H. Reamer, B. H. Sage, and W. N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Propane-Carbon Dioxide System," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, no. 11, pp. 2515–2520, 1951, doi: 10.1021/ie50503a035.
- [55] M. Hirata and S. Suda, "Equilibrium Measurements by the Vapor-Liquid Flow Method," *Bull. Japan Pet. Inst.*, vol. 10, pp. 20–27, 1968, doi: 10.1627/jpi1959.10.20.
- [56] J. A. Martínez-Ortiz and D. B. Manley, "Vapor Pressures for the System Isobutane-Isobutylene-n-Butane," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 23, no. 2, pp. 165–167, 1978, doi: 10.1021/je60077a012.





## Παραρτήματα

## Παράρτημα Ι: VLE δεδομένα

Πίνακας 9.1: Συγκεντρωτικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων για μίγματα υδρογονανθράκων περιλαμβανομένου ευρών πιέσεων και συστάσεων.

Binary mixture	T (K)	P range (bar)		x1 range	y1 range	Reference
		P min	P max			
methane / ethane	260.0	17.00	66.00	0 - 0.462	0 - 0.582	Gupta et al. [41]
	270.0	22.10	64.70	0 - 0.392	0 - 0.481	Wei et al. [42]
	280.0	27.97	62.90	0 - 0.311	0 - 0.356	Gupta et al. [41]
methane / propane	256.5	6.89	89.63	0.034 - 0.718	0.56 - 0.845	Akers et al. [43]
	273.2	6.89	96.53	0.012 - 0.7	0.23 - 0.781	Akers et al. [43]
	277.6	5.45	65.50	0 - 0.399	0 - 0.821	Reamer et al. [44]
	293.2	10.10	96.30	0.008 - 0.583	0.132 - 0.69	Sage et al. [45]
methane / isobutane	273.2	9.81	107.87	0.06 - 0.714	0.829 - 0.889	Barsuk et al.
	293.2	4.90	117.68	0.012 - 0.725	0.34 - 0.778	Barsuk et al.
	310.9	4.90	107.87	0.002 - 0.603	0.03 - 0.76	Barsuk et al.
methane / n-butane	260.9	0.69	117.21	0 - 0.768	0.145 - 0.887	Mulholland et al.
	277.6	1.22	125.62	0 - 0.783	0 - 0.783	Elliot et al. [46]
	283.1	1.72	124.11	0 - 0.68	0.169 - 0.893	Mulholland et al.
	294.3	6.89	117.21	0.027 - 0.587	0.699 - 0.904	Mulholland et al.
methane / isopentane	310.9	13.79	117.21	0.053 - 0.559	0.703 - 0.844	Wiese et al. [47]
	344.2	34.61	151.06	0.142 - 0.633	0.841 - 0.741	Prodany et al. [48]
methane / n-pentane	377.6	34.40	130.93	0.118 - 0.566	0.710 - 0.686	Prodany et al. [48]
	273.2	0.33	137.90	0 - 0.612	0 - 0.945	Chu et al. [49]
ethane / propane	310.9	1.08	155.03	0 - 0.677	0 - 0.897	Sage et al. [45]
	260.0	3.15	16.99	0 - 1	0 - 1	Blanc et al. [50]
	270.0	4.30	22.03	0 - 1	0 - 1	Clark et al. [51]
	280.0	5.86	27.91	0 - 1	0 - 1	Blanc et al. [50]
	289.0	9.65	29.20	0.107 - 0.863	0.279 - 0.936	Kahre et al. [52]
	303.1	10.82	46.64	0 - 0.392	0 - 0.481	Blanc et al. [50]
ethane / iso-butane	310.9	13.79	49.99	0.0313 - 0.919	0.0789 - 0.935	Kahre et al. [52]
	273.2	1.95	18.14	0.0212 - 0.7977		Kaminishi et al.
	283.1	2.66	22.65	0.0212 - 0.7977		Kaminishi et al.
	293.1	3.57	27.82	0.0212 - 0.7977		Kaminishi et al.
	303.1	4.69	33.67	0.0212 - 0.7977		Kaminishi et al.
	311.3	5.03	49.09	0 - 0.9541		Besserer et al.
ethane / n-butane	323.1	7.70	47.21	0.0212 - 0.7977		Kaminishi et al.
	260.0	0.61	16.99	0 - 1	0 - 1	Clark et al. [51]
	270.0	0.93	21.95	0 - 1	0 - 1	Clark et al. [51]
	280.0	1.34	27.91	0 - 1	0 - 1	Clark et al. [51]
ethane / n-pentane	303.1	4.41	41.27	0.044 - 0.932	0.251 - 0.970	Lhotak et al. [53]
	323.1	6.92	48.64	0.048 - 0.833	0.222 - 0.912	Lhotak et al. [53]
	277.6	3.45	24.13	0.143 - 0.924	0.916 - 0.996	Reamer et al. [43]
iso-butane / n-butane	310.9	3.45	48.26	0.062 - 0.927	0.681 - 0.985	Reamer et al. [44]
	273.2	1.09	1.53	0.09 - 0.923	0.118 - 0.951	Hirata et al. [55]
	277.6	1.38	1.68	0.25 - 0.75		Martinez et al. [56]
	294.3	2.40	2.88	0.25 - 0.75		Martinez et al. [56]
	310.9	3.92	4.64	0.25 - 0.75		Martinez et al.

## Παράρτημα II: Συγκριτικά αποτελέσματα βιβλιογραφικής προσομοίωσης

Πίνακας 9.2: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το ρεύμα “CO<sub>2</sub>-Distillate”.

Ρεύμα CO <sub>2</sub> -Distillate	Βιβλ. μελέτη (PR)	PR $k_{ij}$ default	PR $k_{ij}$ fiited	SRK $k_{ij}$ default	SRK $k_{ij}$ fitted
<b>Μολαρικό κλάσμα</b>					
CO <sub>2</sub>	0.9557	0.9536	0.9534	0.9533	0.9521
Αιθάνιο	0.0317	0.0339	0.0341	0.0361	0.0351
Προπάνιο	0.0119	0.0118	0.0118	0.0100	0.0122
n-Βουτάνιο	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Ισοβουτάνιο	0.0010	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005
n-Πεντάνιο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ισοπεντάνιο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>Total Flow [kmol/hr]</b>	<b>4849.0</b>	<b>4852.0</b>	<b>4852.00</b>	<b>4852.0</b>	<b>4852.0</b>

Πίνακας 9.3: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το ρεύμα “Bottoms-1”.

Ρεύμα Bottoms-1	Βιβλ. μελέτη (PR)	PR $k_{ij}$ default	PR $k_{ij}$ fiited	SRK $k_{ij}$ default	SRK $k_{ij}$ fitted
<b>Μολαρικό κλάσμα</b>					
CO <sub>2</sub>	0.0005	0.0009	0.0010	0.0010	0.0013
Αιθάνιο	0.3493	0.3490	0.3489	0.3483	0.3485
Προπάνιο	0.2132	0.2191	0.2191	0.2196	0.2192
n-Βουτάνιο	0.0968	0.0996	0.0996	0.0996	0.0996
Ισοβουτάνιο	0.2252	0.2318	0.2318	0.2318	0.2318
n-Πεντάνιο	0.0084	0.0336	0.0336	0.0336	0.0336
Ισοπεντάνιο	0.1067	0.0660	0.0660	0.0660	0.0660
<b>Total Flow [kmol/hr]</b>	<b>18620.0</b>	<b>18620.0</b>	<b>18620.00</b>	<b>18620.0</b>	<b>18620.0</b>

Πίνακας 9.4: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το ρεύμα “C<sub>2</sub>-Distillate”.

Ρεύμα C <sub>2</sub> - Distillate	Βιβλ. μελέτη (PR)	PR $k_{ij}$ default	PR $k_{ij}$ fiited	SRK $k_{ij}$ default	SRK $k_{ij}$ fitted
<b>Μολαρικό κλάσμα</b>					
CO <sub>2</sub>	0.0014	0.0026	0.0028	0.0029	0.0038
Αιθάνιο	0.9977	0.9965	0.9963	0.9949	0.9957
Προπάνιο	0.0009	0.0009	0.0009	0.0022	0.0005
n-Βουτάνιο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ισοβουτάνιο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Πεντάνιο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ισοπεντάνιο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>Total Flow [kmol/hr]</b>	<b>6517.0</b>	<b>6514.0</b>	<b>6514.00</b>	<b>6514.0</b>	<b>6514.0</b>

Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup>: Παραρτήματα

Πίνακας 9.5: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το ρεύμα “NGL-Bottoms”.

Ρεύμα NGL-Bottoms	Βιβλ. μελέτη (PR)	PR kij default	PR kij fiited	SRK kij default	SRK kij fitted
<b>Mole Frac</b>					
CO <sub>2</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Αιθάνιο	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0002
Προπάνιο	0.3367	0.3366	0.3366	0.3366	0.3368
n-Βουτάνιο	0.1531	0.1531	0.1531	0.1532	0.1532
Ισοβουτάνιο	0.3563	0.3565	0.3565	0.3566	0.3565
n-Πεντάνιο	0.0513	0.0517	0.0517	0.0517	0.0517
Ισοπεντάνιο	0.1020	0.1016	0.1016	0.1016	0.1016
<b>Total Flow [kmol/hr]</b>	3034.0	3034.0	3034.00	3034.0	3034.0

## Παράρτημα III: Δεδομένα τροφοδοσίας Equinor

Πίνακας 9.6: Δεδομένα των ρευμάτων τροφοδοσίας της μονάδας κλασμάτωσης στο εργοστάσιο του Kårstø.

	STATPIPE FRACTIONATION FEED	CRAIER FEED FROM T300
<b>Stream (Summary)</b>	<b>30B</b>	<b>C_324035A</b>
Name	30B	C_324035A
Phase	Mixed	Liquid
Thermodynamic System	SRK01	SRK01
Total Molar Rate	4530.55	348.72
Total Mass Rate	194572.53	10343.25
Temperature	40.15	-7.38
Pressure	25.45	62.12
Total Molecular Weight	42.95	29.66
Total Specific Enthalpy	138.04	-18.06
Total Cp	3.04	3.42
<b>Total Molar Component Fractions</b>		
N2	2.56E-11	4.89E-05
CO2	4.86E-02	3.84E-02
METHANE	2.61E-03	9.09E-02
ETHANE	3.99E-01	8.47E-01
PROPANE	3.32E-01	2.35E-02
IBUTANE	4.86E-02	5.02E-07
BUTANE	9.86E-02	9.02E-08
IPENTANE	2.24E-02	1.90E-15
PENTANE	2.19E-02	2.50E-16
2-2 DIMET-BUTANE	3.18E-04	0E+00
CYCLO-PENTANE	1.17E-03	0E+00
2-3 DIMET_BUTANE	6.47E-04	0E+00
2 METHYL PENTANE	3.74E-03	0E+00
3 METHYL PENTANE	1.94E-03	0E+00
HEXANE	4.85E-03	0E+00
nC7	2.74E-03	0E+00
Cyclo-C6	5.19E-03	0E+00
Benzene	1.30E-03	0E+00
nC8	6.00E-04	0E+00
Cyclo-C7	2.36E-03	0E+00
Toluene	8.96E-04	0E+00
nC9	2.14E-04	0E+00
Cyclo-C8	1.98E-04	0E+00
m-xylene	2.58E-04	0E+00
nC10	1.83E-04	0E+00

## Παράρτημα IV: Ενεργειακά αποτελέσματα προσομοιώσεων

	Case	Base	Solvent C3+	Solvent C4+	Solvent C5+	Solvent C4 top	Solvent iC4 split	Solvent nC4 split
	[MW]							
Energy DeC2	Duty Cond	27.39	29.89	29.63	29.56	29.63	29.70	29.68
	Duty Reb	31.27	34.79	35.24	35.67	34.38	34.91	35.08
Energy DeC3	Duty Cond	28.50	28.44	31.95	30.47	32.92	33.92	32.04
	Duty Reb	22.09	22.04	24.53	23.71	25.17	26.09	24.45
Energy DeC4	Duty Cond	14.42	14.40	14.42	18.66	19.81	18.62	19.70
	Duty Reb	11.46	11.45	11.46	14.52	15.81	14.83	15.72
Energy C4-Splitter	Duty Cond	20.03	19.90	20.03	20.04	20.54	32.12	27.80
	Duty Reb	19.61	19.48	19.61	19.62	20.12	31.51	27.17
Craier 29-VE-101	Duty Cond	4.71	4.65	4.75	4.75	4.65	4.68	4.75
	Duty Reb	6.48	6.45	6.48	6.48	6.45	6.45	6.48
Craier 29-VE-115	Duty Cond	5.75	6.67	6.71	6.70	6.70	6.70	6.71
	Duty Reb	8.07	9.23	9.20	9.20	9.26	9.26	9.20
Pump to Craiers	Power	0.98	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11
Pump for Solvent	Power		0.00	0.04	0.07	0.05	0.05	0.05
Cooler for Solvent	Duty		1.04	1.58	1.96	0.03	-0.39	0.08
Heater for Feed	Duty		1.00	0.82	0.82	0.86	0.82	0.82
Extractive Distillation	Duty Cond		6.71	5.93	6.43	6.30	5.75	5.70
	Duty Reb		3.16	3.41	4.30	3.52	3.13	3.13
	Recovery extr dist		0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	mol % CO2		84.8	87.8	87.4	88.1	86.0	88.0
	# stages		55	55	55	50	50	55
	feed stage		47	47	47	43	45	47
	solvent stage		5	5	5	6	5	5
	S/F		0.85	0.85	0.85	0.8	0.8	0.8
	RR		2.59	2.24	2.51	2.30	2.18	2.10
Heater to S. Dist	Duty		1.88	0.32	0.45	0.45	0.17	0.33
Simple Distillation	Duty Cond		4.70	0.02	0.42	0.43	0.37	0.31
	Duty Reb		3.28	0.15	0.13	0.12	0.37	0.14
16bar			97.7	98	98	98	98.0	98
236K feed	Recovery CO2 dist		90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	# stages		17	17	17	17	17	17
	feed stage		11	11	11	11	11	11
	RR		11.42	0.06	1.13	0.40	0.19	0.06



