



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ
ΤΟΥ CO₂**

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

2021

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΡΙΜΙΤΖΑΣ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Π: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και
Συστημάτων

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ CO₂

Φοιτητής : Κωνσταντίνος Κριμιτζάς

Επιβλέπων Καθηγητής : Κωνσταντίνος Φιλιππόπουλος

ΕΤΟΣ:2021

Περιεχόμενα

Πρόλογος	5
Περίληψη	6
Abstract	8
Κεφάλαιο 1: Ρύπανση περιβάλλοντος	9
1.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή.....	10
1.2 Επιπτώσεις ρύπων στην ατμόσφαιρα	11
1.3 Φαινόμενο θερμοκηπίου	13
Κεφάλαιο 2: Διεργασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα	21
2.1 Διαχωρισμός του CO ₂ προ καύσης.....	21
2.2 Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου	24
2.3 Διαχωρισμός του CO ₂ μετά καύσης	25
2.4 Κρυογενικός διαχωρισμός.....	27
2.4.1 Στήλες πληρωτικού υλικού.....	28
2.4.2 Εξωτερικό κύκλωμα ψύξης	29
2.4.3 Κρυογενική απόσταξη	30
Κεφάλαιο 3: Τεχνολογίες για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα.....	32
3.1 Προσρόφηση	32
3.2 Απορρόφηση	34
3.2.1 Φυσική απορρόφηση	34
3.2.2 Χημική απορρόφηση	36
3.3 Μembrάνες	38
3.3.1 Μembrάνες απορρόφησης αερίου	39
3.3.2 Μembrάνη διαχωρισμού αερίου	41
3.3.3 Χρήση των μεμβρανών στη βιομηχανία.....	43
Κεφάλαιο 4: Μεταφορά και αποθήκευση.....	45
4.1 Μεταφορά δεσμευμένου CO ₂ – Αποθήκευση.....	45
4.2 Μεταφορά CO ₂ και αποθήκευση σε εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου	48
4.3 Αποθήκευση σε βαθείς υφάλμυρους υδροφορείς	50

4.4 Αποθήκευση σε ωκεάνια βάθη.....	51
Κεφάλαιο 5: Μοντελοποίηση διεργασίας δέσμευσης CO ₂ μέσω του προγράμματος Aspen Plus	54
5.1 Περιγραφή διεργασίας.....	54
5.2 Μοντελοποίηση με τη χρήση του προγράμματος Aspen Plus	57
5.3 Ιδιότητες περιβάλλοντος	57
5.3.1 Συστατικά.....	57
5.3.2 Θερμοδυναμική	59
5.4 Περιβάλλον προσομοίωσης.....	59
5.4.1 Χαρακτηριστικά παροχών	59
5.4.2 Χημικές αντιδράσεις.....	60
5.5 Μοντέλο RadFrac μέσω του προγράμματος Aspen Plus	61
5.5.1 Μοντέλο ισορροπίας.....	62
5.5.2 Μοντέλο Rated-Based	62
5.5.2.1 Μοντέλο για τις κύριες μάζες (bulk modeling)	63
Κεφάλαιο 6: Σχεδιασμός πύργου απορρόφησης.....	68
6.1 Υπολογισμός ελάχιστης παροχής υγρού.....	68
6.2 Υπολογισμός διαμέτρου του πύργου απορρόφησης	70
6.3 Θερμοκρασιακή προεξοχή (Temperature bulge).....	73
Κεφάλαιο 7: Σχεδιασμός πύργου αναγέννησης υδατικού διαλύματος MEA	78
7.1 Διαμόρφωση διεργασίας απογύμνωσης	78
7.2 Συνθήκες λειτουργίας του πύργου ανάκτησης MEA	80
7.2.1 Πίεση λειτουργίας.....	81
7.2.2 Θερμοκρασία συμπυκνωτή – flash.....	81
7.2.3 Απόδοση του πύργου ανάκτησης	82
7.3 Ανάλυση λειτουργίας πύργου ανάκτησης.....	83
7.3.1 Χαρακτηρισμός υδατικού διαλύματος πριν την είσοδο στον πύργο ανάκτησης	83
7.3.2 Συσχέτιση ανάκτησης με ύψος πύργου ανάκτησης.....	83

7.3.3 Συσχέτιση διαφορετικών παροχών με τις σχεδιαστικές παραμέτρους του πύργου ανάκτησης.....	88
7.3.4 Αποτέλεσμα ανάκτησης ΜΕΑ στη διεργασία.....	90
Κεφάλαιο 8: Ολοκλήρωση του διαγράμματος ροής.....	92
8.1 Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου της παροχής στον πύργο ανάκτησης.....	92
8.2 Υπόλοιπα τμήματα εξοπλισμού για την ολοκλήρωση του διαγράμματος ροής.....	95
8.3 Λεπτομερής καταγραφή στοιχείων που αποτελούν τους δύο πύργους.....	96
Κεφάλαιο 9: Σκοπός, συμπεράσματα εργασίας και προτάσεις για εμβάθυνση.....	98
9.1 Σκοπός και συμπεράσματα εργασίας.....	98
9.2 Προτάσεις για περαιτέρω εμβάθυνση.....	102
Βιβλιογραφία.....	103

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημικών Διεργασιών του τομέα II Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων. Πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του καθηγητή Κωνσταντίνου Φιλιππόπουλου και τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την συμβολή και την καθοδήγηση του.

Σκοπός της εργασίας είναι η διερεύνηση και μελέτη του θέματος δέσμευσης του CO₂ με βάση τις τεχνολογίες που είναι εμπορικά διαθέσιμες και εκείνες που είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Πιο συγκεκριμένα, οι τεχνολογίες αυτές αφορούν τους τρεις βασικούς πυλώνες για την αξιοποίηση του CO₂, οι οποίοι είναι η δέσμευση, η αποθήκευση και η μετατροπή του. Απώτερος στόχος για την χρήση τους είναι η μείωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα, ώστε να καταπολεμηθεί η κλιματική αλλαγή. Τέλος, πραγματοποιείται σχεδιασμός εγκατάστασης για δέσμευση CO₂ από υδατικό διάλυμα MEA στα πλαίσια που το καυσαέριο προέρχεται από κατανάλωση καυσίμου από μία τυπική diesel ναυτική μηχανή.

Περίληψη

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που απασχολούν όλον τον πλανήτη είναι το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και η κλιματική αλλαγή. Αίτια τους είναι η απότομη αύξηση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα τις τελευταίες δεκαετίες. Ο IPCC προειδοποιεί ότι για να αποφευχθούν οι χειρότερες επιπτώσεις θα πρέπει οι εκπομπές να μειωθούν κατά 45%, με σημείο αναφοράς το 2010, μέχρι το 2030 και να μηδενιστούν μέχρι το 2050. Αυτοί οι στόχοι απαιτούν δραστικά μέτρα για να επιτευχθούν.

Κάποια από αυτά τα μέτρα αποτελούν οι αλλαγές στον τωρινό τρόπο ζωής με σκοπό την μείωση του αριθμού των εκπομπών. Ωστόσο, μόνο αυτό δεν αρκεί. Είναι σημαντικό να εφαρμοστούν πρακτικές τεχνητής μείωσης του CO₂ στα αέρια ρεύματα που αποβάλλονται στην ατμόσφαιρα. Τον ρόλο αυτό τον συμπληρώνουν οι τρεις βασικές τεχνολογίες αξιοποίησης του CO₂, οι οποίες είναι η δέσμευση, η αποθήκευση και η μετατροπή του. Η δέσμευση του CO₂ αφορά τον διαχωρισμό του από τα ρεύματα εκπομπών ή ακόμα και από τον ίδιο τον αέρα με σκοπό την δημιουργία καθαρών ρευμάτων CO₂. Το μεγάλο μειονέκτημα των μεθόδων δέσμευσης είναι οι μεγάλες καταναλώσεις ενέργειας που μειώνουν την συνολική απόδοση των εργοστασίων παραγωγής ενέργειας. Οι τεχνολογίες αποθήκευσης παίζουν σημαντικό ρόλο για την βραχυπρόθεσμη μείωση του CO₂, οι οποίες όμως κρύβουν πολλούς κινδύνους για την ομαλή λειτουργία των οικοσυστημάτων. Η καλύτερη μακροπρόθεσμη λύση είναι η μετατροπή του δεσμευμένου CO₂ σε άλλα χρήσιμα προϊόντα. Προτιμάται η μετατροπή σε καύσιμα λόγω της μεγάλης ζήτησης τους, άλλα και ως αντικαταστάτη των ορυκτών καυσίμων.

Στη συνέχεια στην παρούσα εργασία σχεδιάζεται μία ολοκληρωμένη διεργασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα MEA. Η βασική ιδέα της εργασίας είναι αν μελετηθεί κατά πόσο η συγκεκριμένη εγκατάσταση είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί στα

πλαίσια ενός πλοίου καθώς στο άμεσο μέλλον η ναυτιλία θα αντιμετωπίσει σοβαρότατους περιορισμούς και στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Πιο συγκεκριμένα, μέσω του προγράμματος Aspen Plus v11 γίνεται η προσομοίωση του μοντέλου και μελετάται αναλυτικά η ενεργειακή ολοκλήρωση της διεργασίας αλλά και ο ολοκληρωμένος σχεδιασμός των πύργων απορρόφησης που αποτελούν τη διεργασία.

Τέλος, τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά το σχεδιασμό της διεργασίας είναι πως για τον καθαρισμό του καυσαερίου (ροής 2 tn/hr, μοριακού κλάσματος 15% CO₂ και 85% N₂, θερμοκρασίας 40 °C και ατμοσφαιρικής πίεσης) κατά 80% σε διοξείδιο του Άνθρακα σχεδιάζεται πύργος απορρόφησης 5 μέτρων και για την διεργασία ανάκτησης MEA σχεδιάζεται πύργος ανάκτησης επίσης 5m με ενεργειακή απαίτηση για το reboiler 1266.26 KW. Σημειώνεται πως κατά την διεργασία ανάκτησης στο υδατικό διάλυμα εισόδου, ο στόχος καθαρισμού του διοξειδίου είναι 80% και το ποσοστό ανάκτησης MEA πάνω από 95%.

Abstract

One of the major problems facing the whole world is the Greenhouse Effect and climate change. Their cause is the sharp increase in CO₂ emissions to the air in recent decades. The IPCC warns that to avoid the worst impacts, emissions should be reduced by 45%, by 2010 standards, by 2030 and set to zero by 2050. These goals require drastic measures to be achieved.

Some of these measures are changes to the current lifestyle in order to reduce the number of emissions. However, that alone is not enough. It is important to apply artificial CO₂ reduction practices to the gases flowing into the atmosphere. This role is complemented by the three key technologies of CO₂ utilization, which are capture, storage and conversion. CO₂ capture is about separating it from the emission currents or even the air itself to create pure CO₂ currents. The major disadvantage of the separation methods is the high energy consumption which reduces the overall efficiency of power plants. Storage technologies play an important role in short-term CO₂ reduction, but they pose many risks to the smooth functioning of ecosystems. The best long-term solution is to convert the captured CO₂ into other useful products. Conversion to fuels is preferred because of their high demand, but also as a substitute for fossil fuels.

As a follow up, a complete process of capturing CO₂ by water solvent MEA is designed and presented in the current thesis. The main idea of the thesis is to investigate the extent to which the given installation is feasible in the context of a ship due to the fact that the naval industry will be facing severe CO₂ emission constraints in the near future.

Last but not least, the simulation of the model is done via Aspen Plus v11 and the complete design of the corresponding absorption towers as well as the energy completion of the process are thoroughly investigated.

Κεφάλαιο 1: Ρύπανση περιβάλλοντος

Η ατμόσφαιρα της γης, όπως και οτιδήποτε άλλο στο σύμπαν, δεν παραμένει αμετάβλητη στο χρόνο αλλά συνεχίζει να εξελίσσεται. Οι χημικές και βιολογικές επιδράσεις από τις οποίες διαμορφώθηκε η σύστασή της, στη σημερινή της μορφή, δε σταματούν αλλά συνεχίζουν να πραγματοποιούνται καθώς νέες μεγάλες ποσότητες αερίων και σωματιδίων από τη δράση ηφαιστειών και θερμών πηγών προστίθενται καθημερινά. Ωστόσο ο ρυθμός αυτός, ειδικά με την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης, επηρεάζεται σημαντικά από ένα νέο στοιχείο, την ανθρώπινη δραστηριότητα. Η ανθρώπινη δραστηριότητα της βιομηχανικής εποχής έχει εξελιχθεί σε παράγοντα με μεγάλη περιβαλλοντική βαρύτητα.

Οι αυξημένες ενεργειακές ανάγκες του ανθρώπου κατά την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης οδήγησαν σε αναζήτηση νέων πηγών ενέργειας, οι οποίες βρέθηκαν στις ορυκτές καύσιμες ύλες, όπως το πετρέλαιο και ο λιγνίτης. Η χρήση αυτών των καυσίμων οδήγησε σε εκτόξευση της εκπομπής περιβαλλοντικών ρύπων και σε διαρκή αύξηση της. Αύξηση η οποία δε φαίνεται να προσεγγίζει κάποιο τέλμα ούτε και στη σημερινή εποχή. Όπως είναι προφανές, η ατέρμονη αυτή αύξηση δημιουργεί τις προϋποθέσεις για την αλλοίωση της σύστασης της ατμόσφαιρας και δυσχεραίνει τις συνθήκες διαβίωσης στον πλανήτη. Ακόμη και οι μικρές περιεκτικότητες στις οποίες βρίσκονται οι συγκεκριμένοι ρύποι στην ατμόσφαιρα, φαίνεται να είναι ικανές για να παρατηρούνται επιδράσεις πάνω στην ανθρώπινη υγεία και ευεξία, στην ευστάθεια του κλίματος και το φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον.

Με βάση τα παραπάνω μπορεί να διαμορφωθεί ένας διαισθητικός ορισμός της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ο οποίος να περιλαμβάνει την αύξηση ή τη μείωση των ατμοσφαιρικών συστατικών σε σχέση με τις τιμές που αυτά θα είχαν ελλείψει της ανθρώπινης δραστηριότητας. Πιο συγκεκριμένα και για ένα δυναμικό σύστημα που εξελίσσεται συνεχώς, όπως η ατμόσφαιρα της γης, η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να οριστεί ως η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα. Δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου ή ακτινοβολίας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια

τέτοια ώστε να είναι δυνατό να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα. Με βάση έναν επίσημο ορισμό της ρύπανσης από της οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 96/61 για τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα, ως ρύπος ορίζεται κάθε ουσία η οποία διοχετεύεται αμέσως ή εμμέσως από τον άνθρωπο στον αέρα του περιβάλλοντος και ενδέχεται να έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή/και στο περιβάλλον στο σύνολό του. Ως περιβάλλον αέρας ορίζεται ο εξωτερικός αέρας της τροπόσφαιρας εξαιρουμένου του αέρα στους χώρους εργασίας.

1.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή

Παρά την αναφορά στη μεγάλη αύξηση της εκπομπής ατμοσφαιρικών ρύπων κατά τη βιομηχανική επανάσταση και μετά από αυτή, η ανθρώπινη δραστηριότητα συνδέεται με τη ρύπανση του περιβάλλοντος αρκετά χρόνια πριν από τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Οι πρώτες φυλές αναγκάζονταν να ζουν νομαδικά για απομακρύνονται περιοδικά από τη δυσσομία που δημιουργούσαν τα απόβλητα των ζώων και των ανθρώπων. Με την ανακάλυψη της φωτιάς εντάθηκε η ρύπανση του αέρα με προϊόντα ατελούς καύσης στις κατοικημένες περιοχές, ενώ με την ανακάλυψη της καμινάδας το πρόβλημα αυτό επεκτάθηκε στην ευρύτερη περιοχή και οδήγησε σε καπνώδη και αποπνικτική ατμόσφαιρα στις πυκνοκατοικημένες περιοχές. Κατά τους αιώνες πριν τη βιομηχανική επανάσταση και ιδιαίτερα στο Μεσαίωνα, κύριες δραστηριότητες συνδεδεμένες με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας φαίνεται να ήταν η μεταλλουργία, η κεραμοποιεία και η διατήρηση κτηνοτροφικών προϊόντων.

Το 19^ο αιώνα ξεκινά η βιομηχανική επανάσταση η οποία οδηγεί στην εντατική χρήση του κάρβουνου αρχικά και σε μικρότερο βαθμό του πετρελαίου για την παραγωγή ενέργειας, κίνησης ατμομηχανών και πλοίων, καθώς και οικιακής θέρμανσης. Από το 1800 έως το 1900 η κατανάλωση κάρβουνου παρουσίασε αύξηση κατά δύο τάξεις μεγέθους, αύξηση που είχε σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση πολύ μεγάλων περιβαλλοντικών προβλημάτων από τον καπνό και τη στάχτη. Χώρες όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και οι ΗΠΑ ήταν από τις πρώτες που ανέλαβαν

δράση για τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αναπτύσσοντας αντιρρυπαντικές τεχνολογίες.

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης φαίνεται να γιγαντώθηκε κατά τη διάρκεια του 20^{ου} αιώνα, με μία σειρά μεγάλων επεισοδίων τα οποία καταδεικνύουν την ανάγκη ελέγχου της ποιότητας του περιβαλλοντικού αέρα. Χαρακτηριστικά αναφέρονται κάποια από αυτά τα επεισόδια όπως η αιθαλομίχλη στη Γλασκώβη και το Εδιμβούργο το 1909 που θεωρήθηκε η κύρια αιτία για το θάνατο 1000 περίπου ανθρώπων. Αντίστοιχο επεισόδιο αιθαλομίχλης ,το 1930 στη βιομηχανική περιοχή της κοιλάδας του Meuseστο Βέλγιο, είχε ως αποτέλεσμα να αρρωστήσουν εκατοντάδες άνθρωποι, 60 εκ των οποίων πέθαναν τις επόμενες ημέρες. Το 1948 στην πόλη Donoraτων Ηνωμένων Πολιτειών, πόλη με συνολικό πληθυσμό 14000 άτομα, κατά τη διάρκεια ενός τετραήμερου επεισοδίου ρύπανσης σημειώθηκαν 20 θάνατοι και 6000 ασθένειες, όλες συνδεδεμένες με το συγκεκριμένο επεισόδιο. Το μεγαλύτερο επεισόδιο σημειώθηκε στο Λονδίνο το 1952 όταν μία εβδομάδα υψηλών επιπέδων ρύπανσης είχε ως αποτέλεσμα να σημειωθούν 4000 πλεονάζοντες θάνατοι οι οποίοι αποδόθηκαν στη ρύπανση. Η αντικατάσταση του κάρβουνου από το πετρέλαιο σε συνδυασμό με την αύξηση των ενεργειακών αναγκών, όξυναν σημαντικά το πρόβλημα της ρύπανσης καθιστώντας την ανάγκη λήψης δράσης για την καταπολέμησή του επιτακτική [1].

1.2 Επιπτώσεις ρύπων στην ατμόσφαιρα

Οι κύριες πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης περιλαμβάνουν διεργασίες καύσης, βιομηχανικές δραστηριότητες, εκμετάλλευση και επεξεργασία φυσικών πόρων, εμπορικές δραστηριότητες και βιογενείς ή μη ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι αέριοι ρύποι με τη μεγαλύτερη αφθονία μπορούν να ομαδοποιηθούν και να καταταχθούν σε δέκα κατηγορίες, οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω. Οι έξι τελευταίες κατηγορίες περιλαμβάνουν και αρκετές ουσίες που έχουν ενταχθεί στους επίσημους καταλόγους «Επικίνδυνων Αέριων Ρύπων» της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ. Στην πλειονότητά τους πρόκειται για πρωτογενείς ρύπους, δηλαδή

ρύπους που εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα, ενώ άλλοι μπορεί να σχηματίζονται ως δευτερογενείς ρύποι.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι σημαντικότεροι αέριοι ρύποι μπορούν να καταταχθούν σε δέκα βασικές κατηγορίες. Ξεκινώντας από το μονοξείδιο (CO) και το διοξείδιο (CO₂) του άνθρακα, δύο οξείδια τα οποία σχετίζονται άμεσα με την καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, τις βιογενείς διεργασίες και τους φωτοχημικούς μετασχηματισμούς στην ατμόσφαιρα. Το CO₂ παράγεται κατά την πλήρη καύση και ανήκει στα αέρια που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ενώ το CO παράγεται κατά την ατελή καύση και είναι τοξικό. Μία ακόμη κατηγορία αποτελούν τα οξείδια του αζώτου NO_x και N₂O τα οποία έχουν σημαντικό ρόλο στα φαινόμενα της όξινης βροχής και του σχηματισμού του φωτοχημικού νέφους. Ο συμβολισμός NO_x αναφέρεται στα αέρια NO και NO₂. Τρίτη κατηγορία ρύπων, οι οποίοι επίσης συμμετέχουν στα δύο φαινόμενα που αναφέρθηκαν, είναι τα οξείδια του θείου. Οι ενώσεις αυτές συμβολίζονται με SO_x και αφορούν στα αέρια SO₂, SO₃ καθώς και το ιόν SO₄⁻.

Στις κύριες κατηγορίες ατμοσφαιρικών ρύπων ανήκουν επίσης τα φωτοχημικά οξειδωτικά, δευτερογενείς ρύποι που σχηματίζονται από άλλους πρωτογενείς μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Σωματίδια και αερολύματα που παράγονται από σκόνη που μεταφέρει ο αέρας, πυρκαγιές, ατμοσφαιρικές εκρήξεις, την ατελή καύση, τη βιομηχανική επεξεργασία και την επεξεργασία ορυκτών αποτελούν σημαντικό κίνδυνο καθώς ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις είναι ικανά να προκαλέσουν προβλήματα στον άνθρωπο λόγω την αδυναμίας του οργανισμού να τα αποβάλει. Εξίσου επικίνδυνα είναι και τα μέταλλα, οι μεταλλοειδείς ενώσεις και οι ατμοί μετάλλων όπως Pb, Hg, As, Ni, Be και Cu. Ρύποι προερχόμενοι συνήθως από διεργασίες καύσης και αποτέφρωσης, φθορά μηχανών εσωτερικής καύσης, συστατικά λιπαντικών ελαίων και ανοργανοποίηση γεωλογικών σχηματισμών[3].

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και τα παράγωγά τους είναι επικίνδυνοι αέριοι ρύποι και απαντώνται ως προϊόντα ατελούς καύσης ορυκτών καυσίμων και φυτικής ύλης, διυλιστηρίων πετρελαίου αλλά και σε προϊόντα πετρελαίου. Αντίστοιχη κατηγορία είναι το

μεθάνιο και οι πτητικές οργανικές ενώσεις πλην του μεθανίου. Η κατηγορία αυτή αποτελείται από υδρογονάνθρακες μικρού βάρους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες που παράγονται από την ατελή καύση, τις διαφεύγουσες εκπομπές, βιομηχανικές διεργασίες, την επεξεργασία του πετρελαίου, τη χρήση χρωμάτων και άλλες διεργασίες στις οποίες γίνεται συστηματική χρήση διαλυτών.

Η κατάταξη και αναφορά των κύριων αέριων ρύπων κλείνει με δύο κατηγορίες. Η πρώτη είναι οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες και οι πολυχλωριωμένες οργανικές ενώσεις. Εδώ κατατάσσονται πτητικοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται συχνά ως διαλύτες. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν επίσης και οι γνωστοί χλωροφθοράνθρακες(CFC) που είναι υπεύθυνοι για την καταστροφή της στιβάδας του όζοντος. Τελευταία κατηγορία αποτελούν τα ραδιοϊσότοπα, των οποίων η παρουσία οφείλεται σε φυσικές εκπομπές αερίων ή σωματιδίων από φυσικές αποθέσεις ουρανίου, όπου γίνεται απελευθέρωση ραδονίου, καθώς και σε εκπομπές από την επεξεργασία ουρανίου, πυρηνικούς αντιδραστήρες και απόβλητα από την επανεπεξεργασία καυσίμων[2].

1.3 Φαινόμενο θερμοκηπίου

Ο Ήλιος εκπέμπει διαρκώς ακτινοβολία, τμήμα της οποίας εισέρχεται και στην ατμόσφαιρα της γης. Μέρος αυτής της ακτινοβολίας ανακλάται και εκπέμπεται προς το διάστημα ενώ ένα άλλο μέρος της απορροφάται από την ατμόσφαιρα, το έδαφος και τους ωκεανούς. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από τη Γη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας της, γεγονός το οποίο επέτρεψε και την ανάπτυξη ζωής πάνω στον πλανήτη. Η εκπομπή, ανάκλαση και απορρόφηση ακτινοβολίας που περιγράφεται αποτελεί ουσιαστικά ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ του Ήλιου, της Γης και του διαστήματος.

Ο Ήλιος εκπέμπει ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας μικρού μήκους κύματος, η οποία ανήκει κυρίως στο ορατό και το υπεριώδες τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ενώ η ενέργεια που εκπέμπεται από την επιφάνεια της Γης είναι ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται επειδή η θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης είναι πολύ μικρότερη από τη θερμοκρασία του Ήλιου και επομένως εκπέμπει κυρίως στο υπέρυθρο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η υπέρυθρη αυτή ακτινοβολία, κατά την εκπομπής της προς το διάστημα, απορροφάται από στοιχεία της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα να θερμαίνεται και να εκπέμπει επίσης ακτινοβολία προς τη Γη. Ο κύκλος αυτός και οι μηχανισμοί που τον αποτελούν διαμορφώνουν μία ευαίσθητη ισορροπία η οποία επιτρέπει τη διατήρηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη σε σταθερά επίπεδα.

Συνολικά ο κύκλος της ακτινοβολίας και οι μηχανισμοί που τον αποτελούν και αναφέρθηκαν παραπάνω ονομάζεται φαινόμενο του θερμοκηπίου και είναι ένα φυσικό φαινόμενο. Τα κύρια στοιχεία της ατμόσφαιρας που αναφέρθηκαν και επιτρέπουν την πραγματοποίηση αυτού του φαινομένου είναι οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ενώ επίσης στο φαινόμενα συμμετέχουν και ενώσεις όπως το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και το όζον (O_3). Παρόλο που το φαινόμενο χαρακτηρίστηκε φυσικό, η ανθρώπινη δραστηριότητα από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης έχει οδηγήσει στην αύξηση του ρυθμού του λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των προαναφερθέντων αερίων στην ατμόσφαιρα.

Βασικό ρόλο σε αυτό έχει παίξει η αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), το οποίο έχει άμεση επίδραση στην παγίδευση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα καθώς και στην έμμεση αύξηση των επιπτώσεων του φαινομένου του θερμοκηπίου όπως η αύξηση της θερμοκρασίας και επομένως την αύξηση των υδρατμών στην ατμόσφαιρα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί επίσης στην αύξηση της θερμοκρασίας των πάγων και την απελευθέρωση παγιδευμένου μεθανίου. Ο φαύλος κύκλος αυτός προκαλεί τη διαρκή αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη, η οποία ποτέ δεν ήταν σταθερή αλλά πλέον έχει επηρεαστεί ο ρυθμός με τον οποίο αυτή αυξάνεται [3].

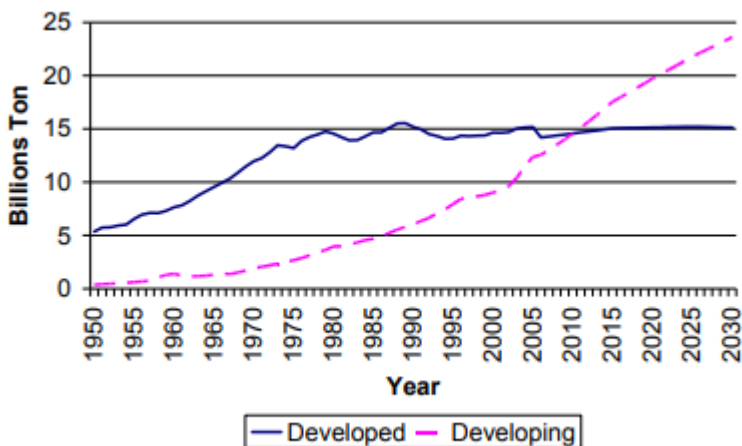
Η υπερθέρμανση του πλανήτη αποτελεί κύρια ανησυχία για όλα τα έθνη παγκοσμίως. Οι περιβαλλοντικές συνέπειες της αύξησης των αερίων εκπομπών θερμοκηπίου και ιδιαίτερα του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), έχουν αρχίσει να γίνονται αντιληπτές στα επίπεδα θερμοκρασίας του πλανήτη λόγω των μεταβαλλόμενων καιρικών συνθηκών επηρεάζοντας

κατά συνέπεια την οικονομία του έθνους. Οι υπεύθυνοι πολιτικής χάραξης, ερευνητές και οργανισμοί αναζητούν τεχνολογίες και προγράμματα με στόχο τη μείωση των εκπομπών.

Από την πλευρά της ζήτησης ενέργειας, η ενεργειακή απόδοση σε όλα τα συστήματα ενέργειας είναι μια κρίσιμη παράμετρος. Είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την εκπομπή και επεξεργασία αέριων ρύπων και για να εξασφαλιστεί η ενεργειακή απόδοση απαιτείται η μείωση των ενεργειακών αναγκών στο χώρο. Από πλευράς προσφοράς ενέργειας, η πιο αποτελεσματική λύση είναι ο συνδυασμός επίλυσης περιβαλλοντικών προβλημάτων και η σωστή διαχείριση των φυσικών πόρων. Για αυτό θα πρέπει να εξεταστεί η αντικατάσταση της παραγωγής ενέργειας με βάση τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται ευρέως, με εναλλακτικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Με την παραγωγή χαμηλών αερίων διοξειδίου του άνθρακα είναι δυνατή μια ευρύτερη κοινωνικό-οικονομική οφειλή δεδομένου ότι η ενεργειακή επιβάρυνση μειώνεται. Επιπλέον, η αντικατάσταση τμημάτων ορυκτών καυσίμων με εγχώριους φυσικούς πόρους συμβάλλει στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και των κινδύνων για την υγεία. Οι εκπομπές CO₂ κυριαρχούν στις συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε ποσοστό τρία τέταρτα και πρέπει να ληφθούν σοβαρά σε μελέτες ελαχιστοποίησης τους [5].

Η Κίνα ήταν ο κορυφαίος καταναλωτής πρωτογενούς ενέργειας στον κόσμο το 2012, καταναλώνοντας το ήμισυ του συνολικού παραγόμενου άνθρακα. Επίσης, αντιπροσωπεύει το ένα τέταρτο των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα το 2011. Αντιμετωπίζοντας τις διεθνείς πιέσεις για τον περιορισμό των εκπομπών CO₂, καθώς και τα υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η Κίνα εφάρμοσε μια εθνική στρατηγική στην εξοικονόμηση ενέργειας και στον περιορισμό των εκπομπών αερίου διοξειδίου του άνθρακα μειώνοντας τα ποσοστά CO₂ ανά μονάδα ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος ή ΑΕΠ στο ποσοστό 55-60% των επιπέδων από το 2005 έως το 2020 [6].

Σύμφωνα με το πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών που τέθηκε για την Κλιματική Αλλαγή (UNFCCC) και το Πρωτόκολλο του Κιότο υπαγόρευσαν πως οι αναπτυγμένες χώρες πρέπει να μειώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου λόγω του υψηλότερου κινδύνου των εκπομπών τους. Αναφέρεται ότι οι συνολικές εκπομπές CO₂ από τις αναπτυσσόμενες χώρες θα ξεπεράσουν αυτών των ανεπτυγμένων χωρών σε ποσοστό 61% των παγκόσμιων εκπομπών έως το 2030[7]. Συνεπώς, οι τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι οι επικρατούσες τεχνολογίες που χρειάζεται να υιοθετούνται από τις ανεπτυγμένους χώρες ως λύση για την κάλυψη της ενεργειακής ζήτησης και τη ταυτόχρονη μείωση των αερίων εκπομπών του θερμοκηπίου. Παρόλα αυτά το κόστος παραγωγής των τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι πολύ υψηλές. Επιπλέον, οι περισσότερες από τις τεχνολογίες είναι ακόμη υπό ανάπτυξη και απαιτούν υψηλό επίπεδο τεχνογνωσίας μέχρι την εφαρμογή. Επιπλέον, η ενεργειακή ποσότητα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι γενικά χαμηλή και αυτό την αποτρέπει από την εφαρμογή μεγάλης κλίμακας[7,8].



Εικόνα 1 : Τάση εκπομπών CO₂ σε αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες έως το 2030.

Για χώρες με ελάχιστες πηγές ανανεώσιμης ενέργειας, η τεχνολογία καύσης υπερτερεί στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου σε σχέση με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που βρίσκονται υπό ανάπτυξη. Διαφορετικές βιομηχανικές διεργασίες όπως οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας, τα διυλιστήρια πετρελαίου, οι βιομηχανίες λιπασμάτων, τις τσιμεντοποιίας και των εργοστασίων χάλυβα είναι οι κύριοι συντελεστές των εκπομπών CO₂. Τα ορυκτά καύσιμα όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι οι κύριες πηγές ενέργειας για την παραγωγή ενέργειας λόγω των μεγάλων αποθεμάτων και της προσιτής τιμής.

Αναφέρεται ότι περίπου το 98% των εκπομπών CO₂ προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων και το 30% -40% των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ παράγονται από την καύση άνθρακα[9]. Η καύση άνθρακα είναι μια διαδικασία η οποία απελευθερώνει μια σειρά ρύπων όπως το διοξείδιο του θείου, τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του άνθρακα, τις πτητικές οργανικές ενώσεις, τη τέφρα και μια σειρά βαρέων μετάλλων. Οι μονάδες παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα παράγουν το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας και παράγουν το υψηλότερο ποσοστό CO₂ ανά κιλοβατώρα [10]. Ο Πίνακας 1 δείχνει τις εκπομπές CO₂ και την παραγωγή ενέργειας από διάφορες πηγές. Από τον Πίνακα 1 φαίνεται ότι οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα ευθύνονται για ένα μεγάλο ποσοστό εκπομπών CO₂ μεταξύ άλλων εγκαταστάσεων επεξεργασίας σε όλο τον κόσμο, συμπεριλαμβανομένης της Αυστραλίας.

Technology	CO ₂ Emissions (Kg/MWh)
Pulverised Coal-fired subcritical	850
PC-fired supercritical	800
IGCC	670
NGCC	370
Nuclear	0

Πίνακας 2 : Εκπομπές CO₂ από διάφορες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας

Το 46% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας εκτιμάται ότι προέρχεται από την καύση άνθρακα, συμπεριλαμβανομένου του 50%, του 89% και του 81% της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται αντίστοιχα από στις Ηνωμένες Πολιτείες, την Κίνα και την Ινδία αντίστοιχα. Εκτιμάται ότι η καύση άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θα είναι υπεύθυνη για το 41% περίπου των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ έως το 2025[11].

Επίσης, κατά την αναφορά στη Διεθνή Οργάνωση Ενέργειας[12], οι συνδυασμένοι τομείς ενέργειας και βιομηχανίας αντιπροσωπεύουν περίπου το 60% των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών CO₂. Ενώ οι μελλοντικές προβλέψεις δείχνουν ότι αυτό το ποσοστό θα μειωθεί, οι τομείς ενέργεια θα εξακολουθούν να αντιπροσωπεύουν περίπου το 50% όλων των εκπομπών CO₂ το 2050 [12]. Ο άνθρακας είναι σήμερα το κυρίαρχο καύσιμο στον τομέα της ενέργειας, αντιπροσωπεύοντας το 38% της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται το 2000, με την υδροηλεκτρική ενέργεια στο 17,5%, το φυσικό αέριο στο 17,3%, τη πυρηνική ενέργεια στο 16,8%, το πετρέλαιο στο 9,8% και άλλες ανανεώσιμες πηγές στο 1,6%. Ο άνθρακας αναμένεται να παραμείνει κυρίαρχο καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας το 2020, ενώ η παραγωγή φυσικού αερίου θα ξεπεράσει την υδροηλεκτρική και θα είναι δεύτερη μεγαλύτερη. Η επιλογή καυσίμων στον βιομηχανικό τομέα είναι σε μεγάλο βαθμό συγκεκριμένη ανά τομέα, με τον άνθρακα να είναι το κύριο καύσιμο επιλογής στην παραγωγή χάλυβα υψικαμίνων, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο στους χημικούς τομείς. Εκτός από την καύση, μεγάλες βιομηχανικές εκπομπές CO₂ μπορούν να βρεθούν σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, όπως πετροχημικές διεργασίες, στα μεταλλεύματα, κατά την πύρωση ασβεστόλιθου στην παραγωγή τσιμέντου[13]. Ο παρακάτω πίνακας παρέχει το προφίλ των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ και των ιδιοτήτων του μεταξύ επιλεγμένων μεγάλων στατικών πηγών στους τομείς της ενέργειας και της βιομηχανίας:

Process	CO2 concentration in gas stream % by vol.	Pressure of gas stream (MPa)	CO2 partial pressure (MPa)	% of total CO2 emissions	Average emissions/source (MtCO2 per source)
CO2 from fossil fuels or minerals					
Power					
Coal boiler	12 to 14	0.1	0.012 - 0.014	56.69	3.94
Natural gas turbine	3 to 4	0.1	0.003 - 0.004	5.68	0.77
Natural gas boiler	7 to 10	0.1	0.007 - 0.010	5.62	1.01
Fuel oil boiler	8	0.1	0.008	NA	1.27
IGCC	12 to 14	0.1	0.012 - 0.014	NA	NA
Other fuels	NA	NA	NA	0.45	0.77
Natural gas sweetening					
	2 - 65	0.9 - 8	0.05 - 4.4	0.37	NA
Cement production					
	14 -33	0.1	0.014 -0.033	6.97	0.79
Refineries					
	3 to 13	NA	NA	5.97	1.25
Iron and steel industry					
Integrated steel mills	15	0.1	0.015	4.71	3.50
Other processes	NA	NA	NA	0.12	0.17
Petrochemical industry					
Ethylene	8	2.5	0.2	1.93	1.08
Ammonia production	18	2.8	0.5	0.84	0.58
Hydrogen production	15 - 20	2.2 - 2.7	0.3 - 0.5	NA	NA
Methanol production	10	2.7	0.27	NA	NA
Other sources					
Non-specified	NA	NA	NA	0.25	0.37
					1.76

Πίνακας 3 : Προφίλ των παγκόσμιων σταθερών πηγών CO2

Σε διυλιστήρια και βιομηχανικά συγκροτήματα, οι εκπομπές μπορεί να προέρχονται από πολλαπλές σειρές εξάτμισης ρευμάτων. Οι ιδιότητες των ρευμάτων που περιέχουν τους αέριους ρύπους είναι σημαντικοί παράγοντες. Οι υψηλές συγκεντρώσεις CO2 και η υψηλότερη μερική πίεση του CO2 καθιστούν καλύτερη και πιο αποδοτική την διαδικασία καθαρισμού στην μονάδα.

Η συνεχής χρήση του άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθιστά πολύ σημαντικό να διεξαχθεί μια μελέτη σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας με στόχο τη μείωση των επικίνδυνων εκπομπών CO2 ως οξείδια του θείου (SOx), οξείδια του αζώτου (NOx) και άλλα σωματίδια που βοηθούν στη διατήρηση ενός βιώσιμου περιβάλλοντος. Ως εκ τούτου, είναι πολύ σημαντικό να μειωθεί το CO2 στην ατμόσφαιρα μειώνοντας τις εκπομπές από σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Είναι σαφές ότι για τη μελέτη των ήδη υπάρχουσών τεχνολογιών

μείωσης εκπομπών CO₂ χρειάζεται να προσδιοριστούν ορισμένα λειτουργικά μέτρα που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιτυχή απόδοση του CO₂ από μια τυπική μονάδα παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα.

Για να αποφευχθεί η κλιματική αλλαγή, η συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα πρέπει να μειωθεί είτε από την πρόσληψη CO₂ με βιολογικά μέσα είτε από τη μείωση των εκπομπών CO₂ από πηγές. Ορισμένες διαθέσιμες προσεγγίσεις για τη μείωση των εκπομπών CO₂ από σταθερές πηγές είναι η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας που παράγεται από ορυκτά καύσιμα, η αύξηση της παραγωγής ενέργειας από πηγές μη ορυκτών καυσίμων όπως ηλιακή, αιολική, βιομάζα, και πυρηνική ενέργεια χρησιμοποιώντας τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS) για μεγάλη κλίμακα παραγωγή. Στις τεχνολογίες CCS, το CO₂ διαχωρίζεται από τα καυσαέρια και χρησιμοποιείται σε άλλες διεργασίες ή αποθηκεύεται σε ένα ασφαλές μέρος (υπόγεια αποθήκευση) .

Κεφάλαιο 2: Διεργασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Ο διαχωρισμός του CO₂ δύναται να πραγματοποιηθεί με μεγάλη αποδοτικότητα σε βιομηχανικές μονάδες με μεγάλες εκπομπές καυσαερίων, όπως οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από καύσιμες ύλες. Οι μονάδες αυτές συγκεντρώνουν σχεδόν το ένα τρίτο των παγκόσμιων εκπομπών CO₂. Τη λίστα αυτή συμπληρώνουν άλλες μεγάλες πηγές καυσαερίων όπως βιομηχανίες λιπασμάτων, βιομηχανίες χάρτου καθώς και βιομηχανίες απόληψης και επεξεργασίας καυσίμων όπως τα διυλιστήρια αργού πετρελαίου, οι πετροχημικές βιομηχανίες, οι βιομηχανίες διανομής και επεξεργασίας φυσικού αερίου.

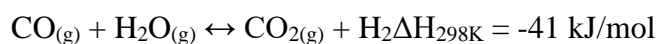
Ο διαχωρισμός, η δέσμευση και η αποθήκευση του CO₂ πραγματοποιείται σε κάποιες κατηγορίες βιομηχανιών όπως κατά την παραγωγή υδρογόνου ή την επεξεργασία φυσικού αερίου. Παρουσιάζει ιδιαίτερες τεχνολογικές προκλήσεις ενώ μπορεί να διαχωριστεί σε ορισμένες κατηγορίες, οι κυριότερες από τις οποίες παρουσιάζονται παρακάτω.

2.1 Διαχωρισμός του CO₂ προ καύσης

Ο διαχωρισμός του CO₂ προ καύσης βασίζεται στην αντίδραση ενός καυσίμου με το οξυγόνο ή τον αέρα με ή χωρίς την παρουσία ατμού για την παραγωγή ενός αερίου καυσίμου, το αέριο σύνθεσης, το οποίο αποτελείται κυρίως από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά στη συνέχεια με τον ατμό σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα για να παραχθεί CO₂ και περισσότερο υδρογόνο. Τελικά, το CO₂ διαχωρίζεται με την εφαρμογή φυσικής ή χημικής απορρόφησης ώστε τελικά να παραληφθεί ένα πλούσιο σε υδρογόνο καύσιμό.

Το αέριο σύνθεσης δημιουργείται συνήθως από λιγνίτη, βιομάζα ή φυσικό αέριο με την προσθήκη ατμού στο καύσιμό (τροποποίηση με ατμό) ή με τη μερική οξείδωση του καυσίμου. Όταν ως βασικό καύσιμο χρησιμοποιείται το φυσικό αέριο στη συμβατική μέθοδο τροποποίησης μεθανίου με ατμό, η βασική αντίδραση πραγματοποιείται σε σωληνοειδείς

αντιδραστήρες γεμισμένους με καταλύτη. Στις περιπτώσεις στις οποίες λιγνίτης ή βιομάζα χρησιμοποιούνται ως καύσιμό, η αεριοποίηση είναι η κύρια τεχνολογία μετατροπής που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του αερίου σύνθεσης. Μετά την παραγωγή του αερίου σύνθεσης, η αντίδραση μετατροπής νερού αερίου περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ CO και ατμού για την παραγωγή CO₂ και H₂.

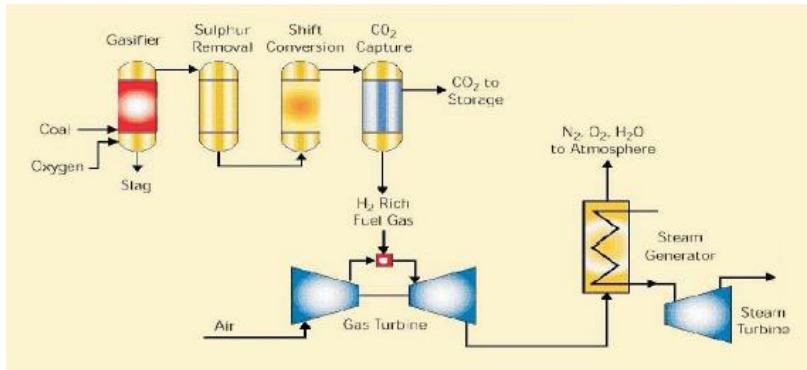


Η υψηλή πίεση (15 – 40 bar) του παραγόμενου αερίου ρεύματος (με περιεχόμενο CO₂ μεταξύ 15 – 60% σε ξηρή βάση) προάγει την απομάκρυνση του CO₂. Το απομονωμένο CO₂ είναι έτοιμο να συμπιεστεί και να αποθηκευτεί ενώ το πλούσιο σε υδρογόνο προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας μέσω ενός στροβίλου αερίου ή μέσω κυψελών καυσίμων. Το κύριο πλεονέκτημα του διαχωρισμού του CO₂ προ καύσης είναι η παραγωγή CO₂ σε υψηλότερη πίεση, γεγονός που μειώνει την ενεργειακή κατανάλωση για συμπίεση καθώς και η παραγωγή ενός καυσίμου χωρίς καθόλου άνθρακα.

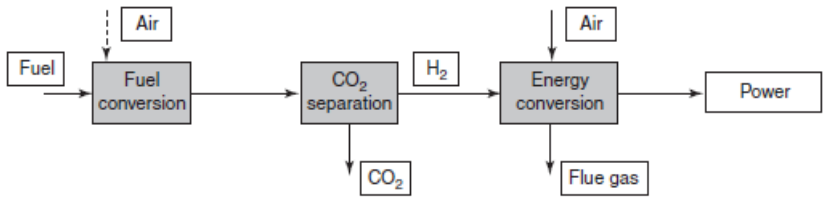
Λόγω την αναμενόμενης πτώσης της απόδοσης της παραπάνω διεργασίας, η έρευνα επικεντρώνεται στη μείωση των ενεργειακών απωλειών και του επενδυτικού κόστους σχετικού με τον εξοπλισμό δέσμευσης του CO₂. Οι περισσότερο υποσχόμενη λύση που μελετάται αυτήν την περίοδο περιλαμβάνει το συνδυασμό των αντιδράσεων τροποποίησης με ατμό και μετατροπής νερού αερίου ώστε η απομάκρυνση του CO₂ να λαμβάνει χώρα σε ένα μόνο στάδιο, μετακινώντας με αυτόν τον τρόπο το σημείο ισορροπίας της αντίδρασης προς την παραγωγή υδρογόνου. Έτσι, πολλές τεχνολογίες διαχωρισμού H₂/CO₂ έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, οι οποίες βασίζονται στη χρήση μεμβρανών ή στερεών απορροφητικών μέσων.

Παρά το γεγονός ότι ο διαχωρισμός του CO₂ προ καύσης απαιτεί σημαντική αλλαγή στο σχεδιασμό μίας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής ενέργειας (σε σχέση με το συμβατικό σχεδιασμό), συναφής τεχνολογία έχει αποδειχθεί στην πράξη λειτουργική σε μονάδες παραγωγής αμμωνίας και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Η καινοτομία της συγκεκριμένης μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι το αέριο καύσιμο πλέον είναι υδρογόνο, ενώ εκτιμάται ότι η

καύση υδρογόνου σε στρόβιλους αερίου θα είναι εφικτή. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ροής μίας τυπικής διεργασίας παραγωγής ενέργειας με τον προ καύσης διαχωρισμό του CO₂ ενώ στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης διεργασίας. [14,15]



Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής τυπικής διεργασίας παραγωγής ενέργειας με προ καύσης διαχωρισμό του CO₂



Εικόνα 5: Αρχή λειτουργίας της διεργασίας προ καύσης διαχωρισμού του CO₂

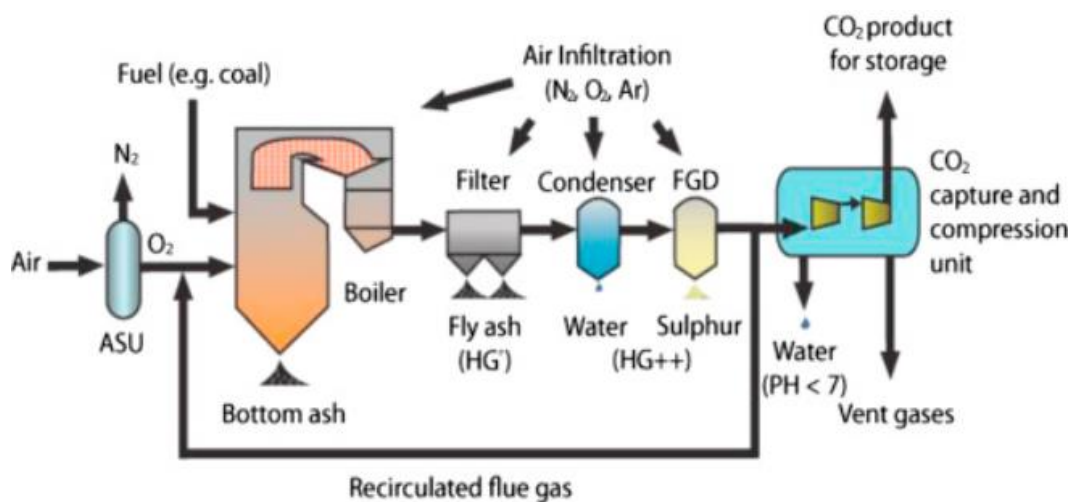
2.2 Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου

Μία άλλη διεργασία διαχωρισμού του CO₂ είναι η καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η καύση ενός καυσίμου με τη χρήση καθαρού οξυγόνου αντί για αέρα ως το κύριο οξειδωτικό μέσο. Η επιλογή αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της κατανάλωσης του καυσίμου και την αύξηση της θερμοκρασίας φλόγας σε σχέση με την καύση σε αέρα, όπου τμήμα της εκπεμπόμενης θερμότητας απορροφάται από το άζωτο. Η συγκεκριμένη διεργασία απαιτεί ένα βήμα διαχωρισμού του αέρα κατά το οποίο απομακρύνεται το άζωτο από το εισερχόμενο ρεύμα αέρα ώστε να παραληφθεί ένα ρεύμα πλούσιο σε οξυγόνο με συγκέντρωση οξυγόνου που φτάνει μέχρι και το 95%.

Για την αποφυγή της πολύ υψηλής θερμοκρασίας φλόγας κατά την απευθείας καύση του καυσίμου με το καθαρό οξυγόνο, το μίγμα διαλυτοποιείται με ένα ρεύμα πλούσιο σε ανακυκλωμένο CO₂. Με τη μέθοδο αυτή, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η καύση καθώς και η εναλλαγή ενέργειας ελέγχονται, ενώ δύναται να χρησιμοποιηθεί και συμβατικός εξοπλισμός που έχει σχεδιαστεί για την καύση σε συνθήκες αέρα. Μία εναλλακτική μέθοδος για τον έλεγχο της θερμοκρασίας της φλόγας είναι η είσοδος ατμού στο μίγμα. Παρόλο που η καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου επιτρέπει τη μείωση των εκπομπών CO₂ αρκετά αποδοτικά, ο διαχωρισμός του οξυγόνου από τον αέρα αποτελεί μία αρκετά κοστοβόρα διεργασία με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Επομένως βασικό μειονέκτημα της εμπορικής αξιοποίησης της καύσης σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου είναι η υψηλή ενεργειακή απαίτηση για την παραγωγή καθαρού οξυγόνου στη μονάδα διαχωρισμού του αέρα. Για το σκοπό αυτό συνήθως αξιοποιείται η μέθοδος της κρυογενικής απόσταξης.

Μετά από ένα βήμα καθαρισμού, το παραλαμβανόμενο ρεύμα CO₂ (~95% vol) είναι κατάλληλο για συμπίεση και αποθήκευση ή χρήση. Η ενεργειακή κατανάλωση της μονάδας καθαρισμού του CO₂ υπολογίζεται στα 143 kWh/tCO₂ [19]. Η καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε πιλοτικά προγράμματα μεγάλης κλίμακας [16,17,18]. Αυτή τη στιγμή οι περισσότερες έρευνες πάνω στη συγκεκριμένη διεργασία επικεντρώνονται στην

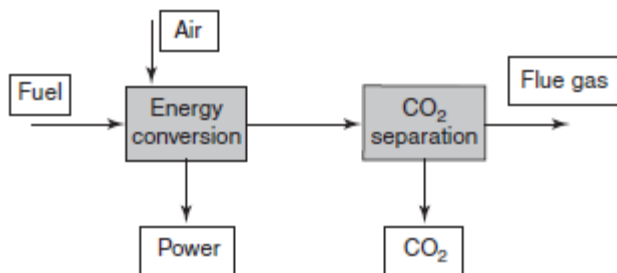
καύση κονιοποιημένου άνθρακα. Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής μίας τυπικής διεργασίας καύσης σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου [14,15]



Εικόνα 6: Διάγραμμα ροής τυπικής διεργασίας καύσης σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου

2.3 Διαχωρισμός του CO₂ μετά καύσης

Τα καυσαέρια που παράγονται μετά την καύση σε βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούν καύσιμες ύλες, περιλαμβάνουν CO₂ σε ένα μικρό κλάσμα. Τα υπόλοιπα αέρια από τα οποία αποτελείται το καυσαέριο είναι κυρίως άζωτο, οξυγόνο και υδρατμοί. Η αποθήκευση όλων των καυσαερίων αποτελεί μία αρκετά κοστοβόρα και μη αποδοτική προσέγγιση, τόσο λόγω του μεγάλου αποθηκευτικού χώρου που απαιτείται όσο και λόγω της απαιτούμενης ενέργειας για τη συμπίεση τους. Επομένως επιλέγεται ο διαχωρισμός του CO₂ από τα εκπεμπόμενα καυσαέρια. Ο διαχωρισμός του CO₂ μετά καύσης περιλαμβάνει την απομάκρυνση του CO₂ από τα καυσαέρια των βιομηχανικών μονάδων καυσίμων, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση χημικών διαλυτών, στερεών απορροφητικών μέσων ή ηλεκτροχημικών διεργασιών. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται μία σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου.



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση αρχής λειτουργίας της διεργασίας μετά καύσης διαχωρισμού του CO₂

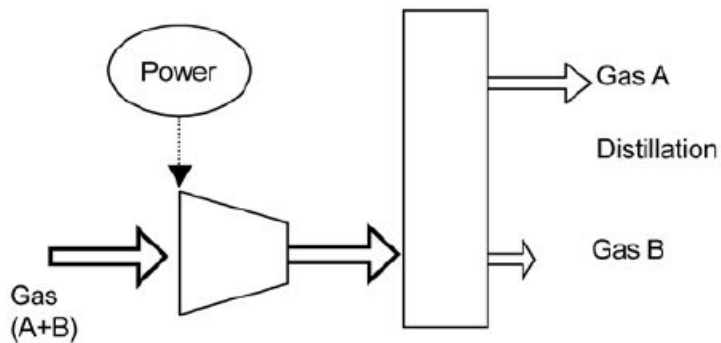
Στην ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τεχνική χημικής απορρόφησης, ο διαλύτης (συνήθως κάποια αμίνη) συνδέεται χημικά με το CO₂. Αυτό είναι δυνατό με τη διοχέτευση του ρεύματος καυσαερίου μέσα από ένα υδατικό διάλυμα αμίνης, το οποίο απορροφά το CO₂ μέσω μίας χημικής αντίδρασης. Κατόπιν, ο διαλύτης στον οποίο έχει απορροφηθεί το CO₂ θερμαίνεται σε θερμοκρασίες έως και 120°C στον αντιδραστήρα αναγέννησης, όπου η χημική αντίδραση μεταξύ του CO₂ και της αμίνης αντιστρέφεται ώστε να απελευθερωθεί καθαρό CO₂ και παράλληλα να γίνει αναγέννηση της αμίνης. Ο αναγεννημένος διαλύτης επανατροφοδοτείται στο στάδιο απορρόφησης για την επανεκκίνηση της διεργασίας ενώ το CO₂ συμπιέζεται σε κατάλληλη πίεση για την αποθήκευση και τη μεταφορά του. Τέτοιες διεργασίες μπορούν να απομακρύνουν έως και το 90% του CO₂ από τα εκπεμπόμενα καυσαέρια.

Παρόλο που η μέθοδος που αναλύθηκε παραπάνω αποτελεί μία αρκετά μελετημένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία στη βιομηχανία, ο διαχωρισμός του CO₂ μετά καύσης σε μεγάλη κλίμακα παρουσιάζει διάφορα εμπόδια από ένα συνδυασμό παραγόντων όπως η τοξικότητα των αμινών, η αποικοδόμηση των διαλυτών και η διάβρωση του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού. Μία εναλλακτική μέθοδος για τη χημική απορρόφηση του CO₂ μετά καύσης, με σημαντικά χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις για αναγέννηση, είναι η απορρόφηση από στερεά μέσα. Τα ιδανικά απορροφητικά μέσα για τη δέσμευση του CO₂ πρέπει να πληρούν συγκεκριμένα κριτήρια όπως η υψηλή απορροφητική ικανότητα, η υψηλή επιλεκτικότητα προς

το CO₂, ταχύτατες κινητικές καθώς και σταθερότητα μετά από πολλούς κύκλους απορρόφησης [14,15].

2.4 Κρυογενικός διαχωρισμός

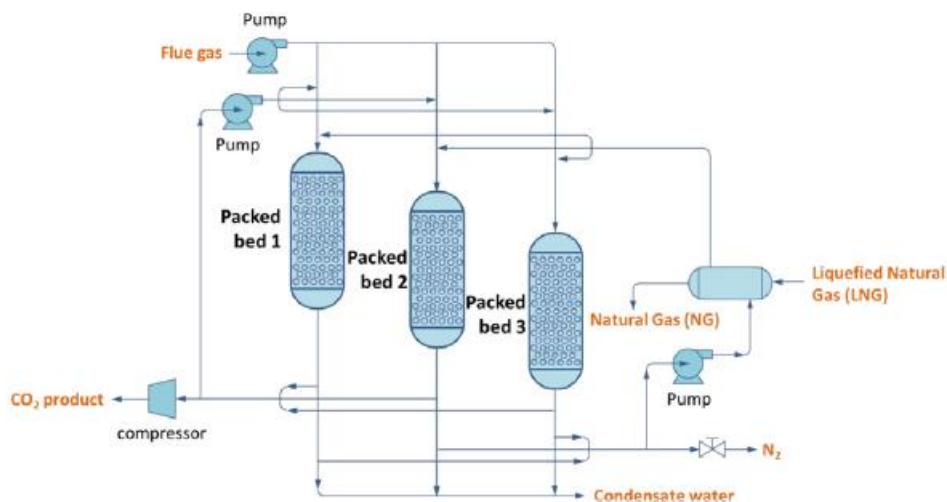
Η μέθοδος του κρυογενικού διαχωρισμού αποτελεί μία αρκετά διαδεδομένη διεργασία για το διαχωρισμό του CO₂ από τον αέρα. Κατά τη μέθοδο αυτή, το εισερχόμενο αέριο μετατρέπεται σε υγρό μέσα από μία σειρά βημάτων συμπίεσης, ψύξης και εκτόνωσης. Το παραγόμενο υγρό εισέρχεται στη συνέχεια σε αποστακτική στήλη για διαχωρισμό και παραλαβή των επιθυμητών κλασμάτων. Από τη στήλη αυτή εξέρχεται ρεύμα CO₂ υψηλής καθαρότητας σε μεγάλες πιέσεις. Η μέθοδος αυτή επιλέγεται λόγω της απλότητάς της αλλά και λόγω της μη απαίτησης δευτερευόντων ενώσεων, οι οποίες θα πρέπει στη συνέχεια να διαχωριστούν. Χαρακτηρίζεται τέλος από εύκολη αναγωγή σε μεγάλη κλίμακα. Ωστόσο, λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας της μεθόδου του κρυογενικού διαχωρισμού, λόγω των βημάτων συμπίεσης και ψύξης, η οποία αυξάνεται και ραγδαία με τη μείωση συγκέντρωσης και πίεσης στο ρεύμα τροφοδοσίας, τα ρεύματα αυτά ρυθμίζονται σε υψηλές πιέσεις. Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του κρυογενικού διαχωρισμού του CO₂ ενώ παρακάτω αναλύεται ένας αριθμός διαφορετικών μεθόδων για τον κρυογενικό διαχωρισμό του CO₂ [19].



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του κρυογενικού διαχωρισμού του CO₂

2.4.1 Στήλες πληρωτικού υλικού

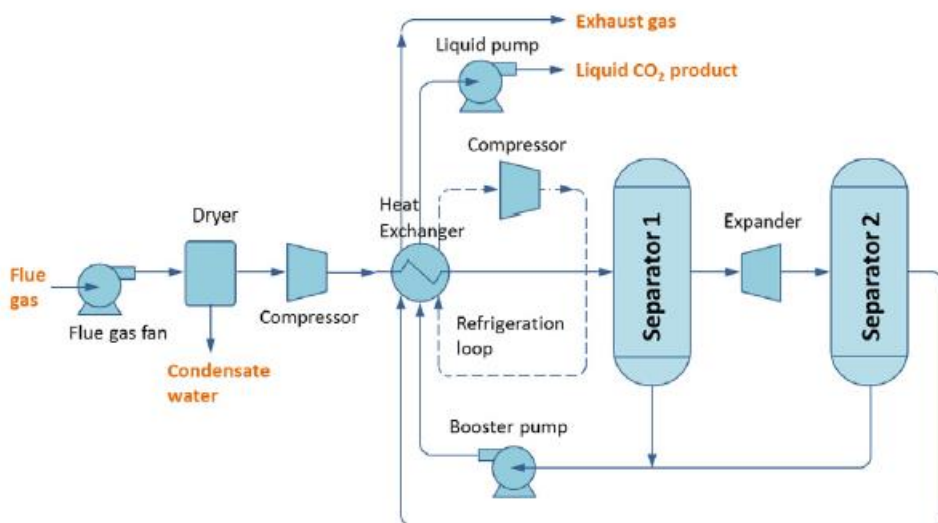
Μία αρκετά διαδεδομένη μέθοδος για τον κρυογενικό διαχωρισμό του CO₂ περιλαμβάνει τη χρήση δυναμικά χειριζόμενων στηλών πληρωτικού υλικού, όπως αυτή παρουσιάζεται στην Εικόνα 6. Το πληρωτικό υλικό αποτελείται από μία χαλύβδινη μονολοθική δομή, ενώ η κρύα ενέργεια παρέχεται από την υγροποίηση φυσικού αερίου. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι τόσο το H₂O όσο και το CO₂ μπορούν να διαχωριστούν ταυτόχρονα από ένα ρεύμα εισερχόμενου αερίου αξιοποιώντας τις διαφορές των σημείων δρόσου και εξάχνωσής τους. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο αποφεύγονται προβλήματα φραξιμάτων και πτώσεων πίεσης που έχουν παρατηρηθεί στον κρυογενικό διαχωρισμό γενικότερα. Επιπλέον, δεν είναι απαραίτητη η χρήση κάποιου χημικού απορροφητή ή αυξημένης πίεσης καθώς η ποσότητα του παγωμένου CO₂ καθορίζεται από την κρύα ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στο υλικό.



Εικόνα 9: Τυπικό διάγραμμα ροής κρυογενικού διαχωρισμού CO₂ με στήλες πληρωτικού υλικού

2.4.2 Εξωτερικό κύκλωμα ψύξης

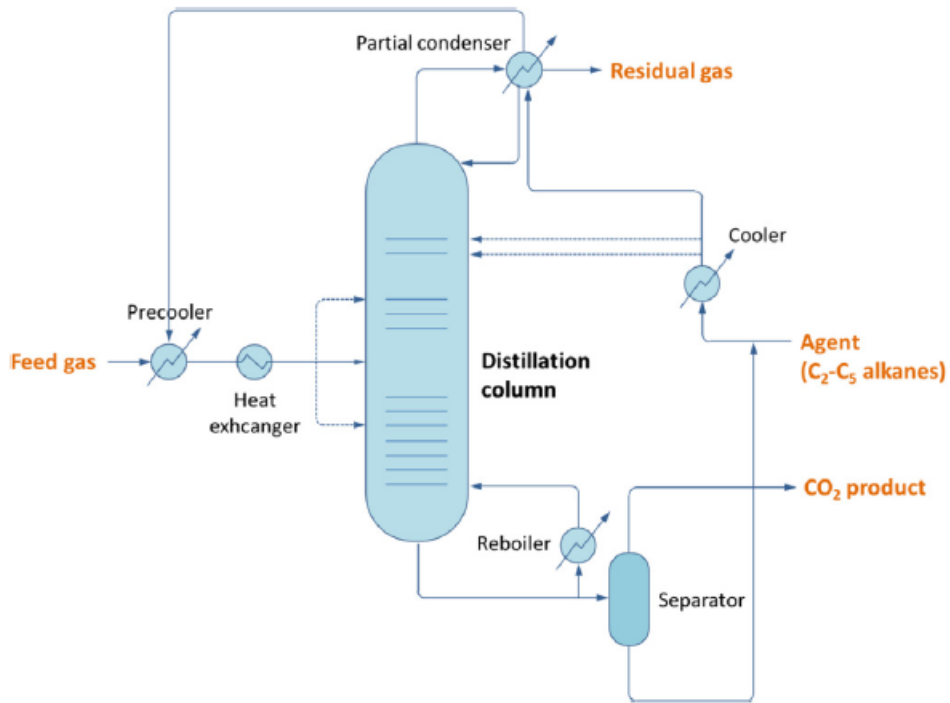
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μία κύρια πρόκληση που παρουσιάζει η μέθοδος του κρυογενικού διαχωρισμού για την απομόνωση του CO₂ αποτελεί η υψηλή της ενεργειακή απαίτηση. Μία αρκετά αποδοτική προσέγγιση για τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης είναι η επαναχρησιμοποίηση της κρύας ενέργειας που παράγεται από άλλες διεργασίες μίας βιομηχανικής μονάδας από ένα εξωτερικό κύκλωμα ψύξης. Μία τέτοια υβριδική διεργασία απομόνωσης CO₂ με τη χρήση ενός εξωτερικού κυκλώματος ψύξης παρουσιάζεται στην Εικόνα 7. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει: 1) ξήρανση και ψύξη του εισερχόμενου ρεύματος αερίου από τα υπάρχοντα συστήματα, 2) συμπίεση και ψύξη του εισερχόμενου ρεύματος αερίου σε θερμοκρασία ελάχιστα υψηλότερη από το σημείο στερεοποίησης του CO₂, 3) διόγκωση του αερίου για την περεταίρω ψύξη του, 4) καταβύθιση μίας ποσότητας στερεού CO₂, εξαρτώμενης από τη θερμοκρασία, 5) συμπίεση του CO₂ και 6) επαναθέρμανση του CO₂.



Εικόνα 10: Διάγραμμα ροής υβριδικής διεργασίας απομόνωσης CO₂ με τη χρήση ενός εξωτερικού κυκλώματος ψύξης

2.4.3 Κρυογενική απόσταξη

Η απόσταξη αποτελεί μία από τις πιο συνηθισμένες και διαδεδομένες τεχνολογίες διαχωρισμού. Μία συμβατική διεργασία κρυογενικού διαχωρισμού για τον καθαρισμό φυσικού αερίου παρουσιάζεται στην Εικόνα 8. Το ρεύμα τροφοδοσίας ψύχεται από έναν προ-ψύκτη, ενώ στη συνέχεια η θερμοκρασία του μειώνεται με τη βοήθεια ενός εναλλάκτη θερμότητας. Το ρεύμα τροφοδοσίας στέλνεται κατόπιν στην αποστακτική στήλη, η οποία περιέχει έναν αριθμό συσκευών επαφής ατμού – υγρού. Η ροή μετά την αποστακτική στήλη διαχωρίζεται σε δύο μέρη, τα προϊόντα κορυφής και πυθμένα. Το μεθάνιο το οποίο εξέρχεται από την κορυφή της στήλης με τη βοήθεια ενός συμπυκνωτή. Το συμπυκνωμένο CO₂ συλλέγεται στον πυθμένα της στήλης. Ένα τμήμα του CO₂ που παραλαμβάνεται από τη συγκεκριμένη διεργασία ανακυκλώνεται από την αποστακτική στήλη για την παροχή θερμότητας. Το υπόλοιπο διαχωρίζεται περεταίρω μέχρι την παραλαβή ενός καθαρού ρεύματος CO₂ [20].



Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής συμβατικής διεργασίας κρυογενικού διαχωρισμού με απόσταξη.

Κεφάλαιο 3: Τεχνολογίες για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα

3.1 Προσρόφηση

Σε πολλές διεργασίες διαχωρισμού αερίων ή υγρών μιγμάτων, το μίγμα έρχεται σε επαφή με μικρά σωματίδια ενός πορώδους στερεού. Κατά τη διεργασία της προσρόφησης το στερεό βρίσκεται συνήθως μέσα σε μία σταθεροποιημένη κλίνη ενώ το ρευστό μείγμα περνά συνεχώς μέσα από την κλίνη αυτή έως τον πλήρη κορεσμό του στερεού. Μετά τον κορεσμό, η ροή του μίγματος αλλάζει κατεύθυνση και οδηγείται σε μία δεύτερη κλίνη ενώ η κορεσμένη κλίνη αντικαθίσταται ή αναγεννάται. Παρόμοια με αυτή τη διεργασία είναι και η αναλυτική μέθοδος της χρωματογραφίας, κατά την οποία τα αέρια ή υγρά μίγματα διοχετεύονται σε μία κλίνη με πορώδη σωματίδια, με παλμική όμως και όχι συνεχή ροή.

Τα περισσότερα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες διεργασίες είναι υλικά με μεγάλο πορώδες, στα οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως στα τοιχώματα των πόρων ή σε συγκεκριμένες θέσεις στο εσωτερικό του σωματιδίου. Ο διαχωρισμός καθίσταται δυνατός επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα ή στην πολικότητα προκαλούν της ισχυρότερη συγκράτηση ορισμένων μορίων στην επιφάνεια σε σύγκριση με άλλα μόρια ή επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί και δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων. Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται πολύ ισχυρά, με αποτέλεσμα να γίνεται δυνατή η πλήρης απομάκρυνσή της από το ρευστό, με πολύ μικρή προσρόφηση των άλλων συστατικών του μίγματος.

Ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα προσρόφησης αποτελούν η ανάκτηση οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται στα χρώματα, στα μελάνια εκτύπωσης και στα διαλύματα για τη μορφοποίηση φιλμ ή την επένδυση ινών. Προσρόφηση από την υγρή φάση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση οργανικών διαλυτών από το πόσιμο νερό ή από τα υδατικά απόβλητα, για την απομάκρυνση χρωματισμένων προσμίξεων από διαλύματα σακχάρων και από φυτικά έλαια, καθώς και για την απομάκρυνση νερού από οργανικά υγρά [21].

Η προσρόφηση αποτελεί μία από τις περισσότερο υποσχόμενες τεχνολογίες απομόνωσης CO₂ ενώ μπορεί να εφαρμοστεί στη βιομηχανία σε διεργασίες του σταδίου μετά την καύση. Η χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις σε σχέση με την απορρόφηση καθώς και το συνολικά μικρότερο επενδυτικό κεφάλαιο που απαιτεί η εγκατάσταση της συγκεκριμένης διεργασίας, συμβάλουν σημαντικά στην τεχνική ανάπτυξη του διαχωρισμού και της αποθήκευσης του CO₂. Κατά τη διεργασία αυτή, μόρια CO₂ παγιδεύονται στη στερεή επιφάνεια των επιλεκτικών προσροφητικών μέσων, όπως περιγράφηκε και στις προηγούμενες παραγράφους.

Η ήδη ευρεία γκάμα των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών μέσων μπορεί να συνδυαστεί με μία μεγάλη ποικιλία επιλογών στη διεργασία για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του επιθυμητού διαχωρισμού. Για τον ίδιο σκοπό, οι ιδιότητες των προσροφούμενων σωματιδίων, όπως η πολικότητα, το μέγεθος μορίου και το μοριακό βάρος, καθώς και οι ιδιότητες της προσροφητικής επιφάνειας, όπως το μέγεθος των πόρων και η πολικότητα, μπορούν να συνδυαστούν και με αυτόν τον τρόπο να προκύψει ένας δείκτης για την ποιότητα της προσρόφησης που επιτυγχάνεται. Άλλοι παράγοντες οι οποίοι διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διεργασία της προσρόφησης είναι οι σχεδιαστές παράμετροι ελέγχου της μεθόδου, οι συνθήκες του αερίου τροφοδοσίας, η θερμοκρασίας, η πίεση και η συγκέντρωση [22].

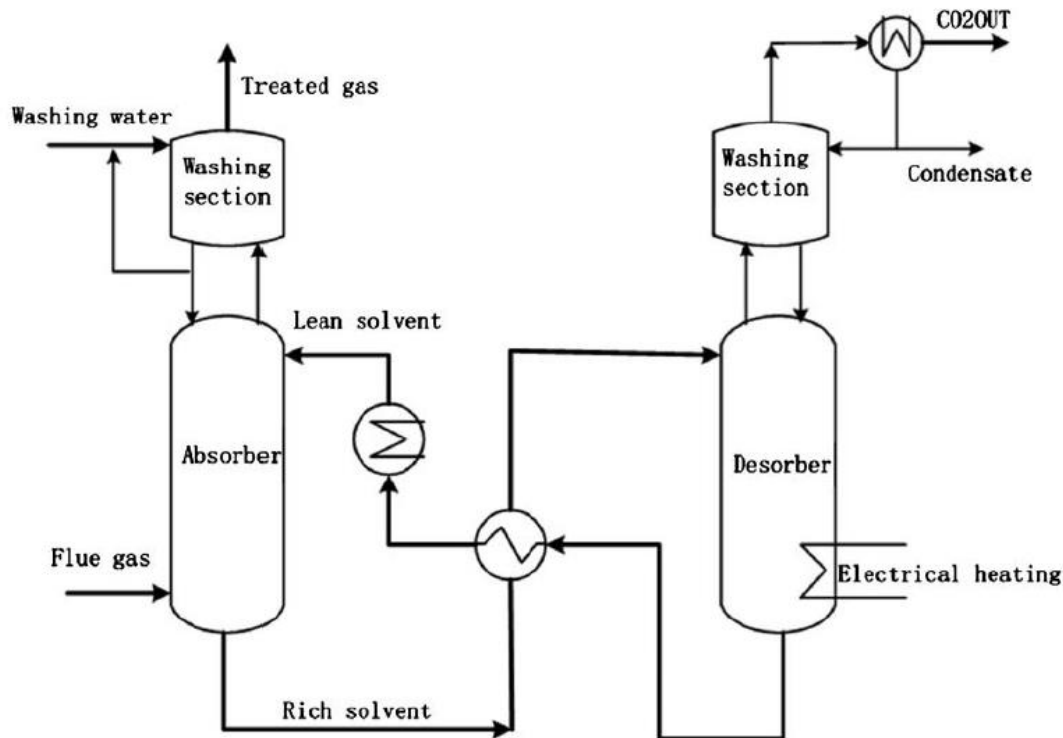
Διαχωρισμός του CO₂ από αέρια μίγματα με τη μέθοδο της φυσικής προσρόφησης μπορεί να πραγματοποιηθεί και με τη χρήση στερεών προσροφητών όπως οι ζεολίτες και ο ενεργός άνθρακας. Οι δύο κύριες διαδικασίες για την πραγματοποίηση του συγκεκριμένου διαχωρισμού είναι η διαδικασία προσρόφησης με εναλλαγή πίεσης και η διαδικασία προσρόφησης με εναλλαγή της θερμοκρασίας. Στην πρώτη περίπτωση το αέριο μίγμα διέρχεται μέσω μίας συμπαγούς κλίνης στερεών σωματιδίων σε διαβαθμισμένη πίεση έως ότου η πίεση εξισορροπηθεί. Τότε η κλίνη αναγεννάται με μείωση της πίεσης. Στη δεύτερη περίπτωση η αναγέννηση της κλίνης επιτυγχάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

3.2 Απορρόφηση

Η μέθοδος της απορρόφησης για το διαχωρισμό CO₂ χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τη φυσική απορρόφηση και τη χημική απορρόφηση. Οι περισσότερες βιομηχανίες απομόνωσης CO₂ προτιμούν τη μέθοδο της χημικής προσρόφησης [23].

3.2.1 Φυσική απορρόφηση

Η απομόνωση του CO₂ μέσω της μεθόδου της φυσικής απορρόφησης βασίζεται της διαλυτότητα του CO₂ στους χρησιμοποιούμενους διαλύτες, η οποία διαλυτότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες όπως η μερική πίεση και η θερμοκρασία του αερίου της τροφοδοσίας. Υψηλή μερική πίεση του CO₂ σε συνδυασμό με χαμηλή θερμοκρασία του αερίου τροφοδοσίας, μπορούν να συμβάλουν στην αύξηση της διαλυτότητας του CO₂ στους χρησιμοποιούμενους διαλύτες, οι οποίοι δρουν ως απορροφητικά μέσα. Μετά το πέρας της διεργασίας, οι διαλύτες αναγεννούνται είτε με τη βοήθεια θέρμανσης είτε με μείωση της πίεσης. Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής φυσικής απορρόφησης CO₂ από υγρούς διαλύτες [24].



Εικόνα 12: Διάγραμμα ροής φυσικής απορρόφησης CO₂ από υγρούς διαλύτες

Η μέθοδος της φυσικής απορρόφησης χαρακτηρίζεται κατάλληλη διεργασία για την απομάκρυνση όξινων αερίων (όπως το CO₂ και το H₂S) από φυσικά αέρια, καθώς και για την απομάκρυνση του CO₂ από αέρια σύνθεσης, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως κατά την παραγωγή υδρογόνου, αμμωνίας και μεθανόλης. Μεταξύ των σημαντικότερων και περισσότερο διαδεδομένων διαλυτών, που χρησιμοποιούνται κατά το διαχωρισμό του CO₂ με τη μέθοδο της φυσικής απορρόφησης είναι, η σελεξόλη (διμεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενικής γλυκόλης), η ρεκτιζόλη, το ανθρακικό προπυλένιο και η πουριζόλη. Η απορρόφηση λαμβάνει χώρα σε υψηλές μερικές πιέσεις CO₂, και οι κύριες ενεργειακές απαιτήσεις προέρχονται από την ανάγκη συμπίεσης των καυσαερίων. Επομένως, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η μέθοδος της φυσικής απορρόφησης δε δύναται να χαρακτηριστεί ως μία κοστολογικά αποδοτική προσέγγιση για αέρια ρεύματα με μερική πίεση CO₂ χαμηλότερη από 15 vol% [22].

3.2.2 Χημική απορρόφηση

Η μέθοδος της χημικής απορρόφησης παρέχει τη δυνατότητα απομόνωσης του CO₂ ακόμη και σε χαμηλές μερικές πιέσεις CO₂. Επομένως, είναι προφανές ότι η μέθοδος αυτή προτιμάται για το διαχωρισμό του CO₂ μετά την καύση σε βιομηχανικές μονάδες. Η επιλεκτικότητα της χημικής απορρόφησης είναι σχετικά υψηλή, με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η παραλαβή ενός σχετικά καθαρού ρεύματος CO₂. Οι παράγοντες αυτοί καθιστούν τη χημική απορρόφηση μία κατάλληλη προσέγγιση για την απομόνωση του CO₂ σε βιομηχανική κλίμακα.

Η απομόνωση του CO₂ με τη μέθοδο της χημικής απορρόφησης μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο με τη χρήση υγρών διαλυτών όσο και με τη χρήση στερεών απορροφητικών μέσων. Οι ιδανικοί χημικοί διαλύτες που επιλέγονται για τέτοιες διεργασίες πρέπει να έχουν υψηλή αντιδραστικότητα με το CO₂, υψηλή απορροφητική χωρητικότητα, μειωμένη βαθμό αποσύνθεσης, χαμηλό βαθμό περιβαλλοντικών επιπτώσεων καθώς και χαμηλό κόστος. Οι χημικοί διαλύτες παρέχουν ταχύτατες κινητικές ώστε να είναι δυνατή η απομόνωση του CO₂ από αέρια ρεύματα με χαμηλές μερικές πιέσεις CO₂. Επιπροσθέτως, η υγρή φύση των διαλυτών επιτρέπει την καλύτερη θερμοκρασιακή προσαρμογή του συστήματος, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για εξώθερμες αντιδράσεις απορρόφησης.

Δύο από τους περισσότερο διεξοδικά μελετημένους και ευρύτερα χρησιμοποιούμενους διαλύτες για τέτοιες διεργασίες, αποτελούν οι διαλύτες με βάση αμίνες, μονοαιθανολική αμίνη (MEA) και αμμωνία. Η χρήση MEA ως διαλύτη οδηγεί σε υψηλότερη δυνατότητα απομόνωσης CO₂ καθώς και σε χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση. Ωστόσο αυτού του τύπου οι διαλύτες παρουσιάζουν ορισμένες αδυναμίες ως προς τις θερμοδυναμικές τους ιδιότητες, την τοξικότητα και τη διαβρωτικότητά τους. Επιπλέον πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι η μεγάλη ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για την αναγέννηση των διαλυτών αυτών μειώνει σημαντικά την ενεργειακή απόδοση των βιομηχανικών μονάδων.

Τα παραπάνω προβλήματα έχουν οδηγήσει τους ερευνητές σε αναζήτηση νέων εναλλακτικών διαλυτών, καθώς και νέων σκευασμάτων αμινών, ανθρακικών ενώσεων, μίγματα αμινών και

ανθρακικών ενώσεων καθώς και ιοντικά υγρά με βελτιωμένη κινητική, χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις αναγέννησης καθώς και σημαντικά μικρότερο μέγεθος απαιτούμενου εξοπλισμού. Πρόσφατα, οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό στις διεργασίες που προηγουμένως χρησιμοποιούταν ΜΕΑ, ήταν τα ιοντικά αυτά υγρά. Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες σε σχέση με άλλους διαλύτες, όπως χαμηλή πτητικότητα, μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα καθώς και ρυθμιζόμενα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.

Η ιδέα της χημικής απορρόφησης CO₂ με τη χρήση στερεών αναγεννίσιμων απορροφητικών μέσω αποτελεί μία καινοτόμα λύση η οποία συμβάλει στην αποφυγή προβλημάτων προκαλούμενων από τους υγρούς διαλύτες όπως η διάβρωση. Γενικά, απορροφητικά μέσα με μεγάλη επιφάνεια πόρων καθώς και μεγάλο όγκο πόρων, όπως τα μεσοπορώδη υλικά, θεωρούνται κατάλληλα για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Τα στερεά απορροφητικά μέσα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, τα απορροφητικά μέσα με βάση αμίνες και τα απορροφητικά μέσα με βάση μέταλλα της ομάδας των αλκαλικών γαιών, όπως τα CaO, Na₂CO₃ και K₂CO₃.

Κύριο πλεονέκτημα των απορροφητικών μέσων με βάση τις αμίνες σε σχέση με τους αντίστοιχους υδατικούς διαλύτες με βάση τις αμίνες, αποτελεί η εξαιρετικά χαμηλότερη ενεργειακή απαίτηση των πρώτων κατά την αναγέννησή τους. Επιπροσθέτως, ένα ακόμη πλεονέκτημά τους αποτελεί η δυνατότητα χρήσης τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο παρά αυτά τα σημαντικά τους προτερήματα, χαρακτηρίζονται από κακές μηχανικές ιδιότητες καθώς και θερμική αστάθεια. Παρόλα αυτά, η διαχείριση στερεών μέσων είναι προφανώς ευκολότερη σε σχέση με τη διαχείριση υγρών συστημάτων [25].

3.3 Μεμβράνες

Η μεμβράνη είναι μια περατή ή ημιπερατή φάση, συχνά ένα λεπτό πολυμερές ή άλλης φύσης υλικό, που περιορίζει την κίνηση ορισμένων συστατικών. Σύμφωνα με τον κατά IUPAC ορισμό πρόκειται για μια δομή, με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της και μέσω της οποίας, υπό την επίδραση διαφόρων κινητήριων δυνάμεων μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά μάζας [26]. Η βασική αρχή του συστήματος μεμβρανών είναι ο διαχωρισμός αερίου κατά μήκος μιας μεμβράνης βασιζόμενος στην πίεση, συγκεκριμένα τη διαφορά πίεσης μεταξύ της εισόδου της πρώτης ύλης και της εξόδου του προϊόντος. Η απόδοση της μεμβράνης εξαρτάται από τη διαπερατότητα και την επιλεκτικότητα. Τα μεγαλύτερα μόρια αερίου έχουν χαμηλότερο συντελεστή διάχυσης. Η διαλυτότητα εκφράζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης του αερίου στη μεμβράνη προς την πίεση του αερίου σε επαφή με αυτό. Η διαπερατότητα είναι η ικανότητα της μεμβράνης να επιτρέπει στο διαπερατό αέριο να διαχέεται μέσω του υλικού της μεμβράνης ως συνέπεια της διαφοράς πίεσης πάνω από τη μεμβράνη, και μπορεί να μετρηθεί με βάση τον ρυθμό ροής του διηθήματος, το πάχος και το εμβαδόν της μεμβράνης καθώς και την διαφορά πίεσης σε όλη τη μεμβράνη.

Οι μεμβράνες, ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένες, διακρίνονται σε ανόργανες και πολυμερικές. Οι πρώτες συνήθως αποτελούνται από κεραμικά υλικά ή ζεόλιθους (στερεά σώματα με πόρους πολύ συγκεκριμένων διαστάσεων που μπορούν να χρησιμεύσουν ως “μοριακά κόσκινα”), αν και δε λείπουν και περιπτώσεις κατάλληλα παρασκευασμένων μεταλλικών μεμβρανών. Οι ανόργανες μεμβράνες είναι μικροπορώδεις, δηλαδή η εκλεκτικότητά τους οφείλεται στην ύπαρξη πόρων με πολύ μικρές διαστάσεις (από λίγα μέχρι μερικές εκατοντάδες Å) που επιτρέπουν τη διέλευση μόνο σε σωματίδια με μέγεθος κάτω από ορισμένες διαστάσεις (μικρομόρια, μεγαλομόρια, κolloειδή σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθος πόρων της κάθε μεμβράνης) [27].

Οι μεμβράνες γενικά είναι φτιαγμένες από πολυμερή ή κεραμικά υλικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να συγκρατήσουν το CO₂ από τα καυσαέρια. Οι μεμβράνες

χρησιμοποιούνται στο διαχωρισμό του CO₂ από άλλα αέρια (μεμβράνες διαχωρισμού αερίου) και για να επιτρέψουν το CO₂ να απορροφηθεί από ένα ρεύμα αερίου εντός ενός διαλύτη (απορρόφηση αερίου μεμβρανών). Υπάρχει μια σειρά τύπων μεμβρανών για αυτές τις διαδικασίες.

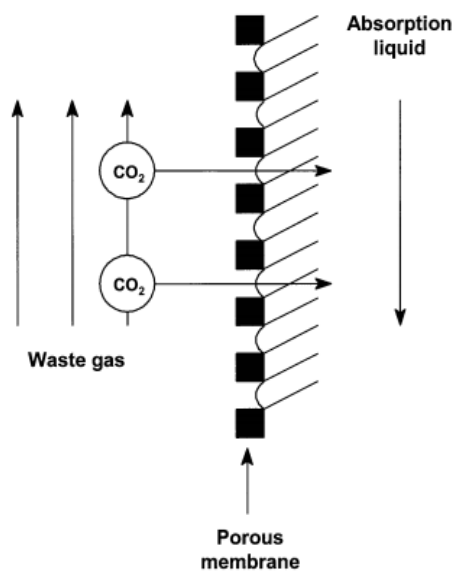
3.3.1 Μεμβράνες απορρόφησης αερίου

Στη διαδικασία απορρόφησης αερίου μέσω μεμβράνης ένας υδρόφοβος ή υδρόφιλος υμένας επαφής χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει το διάλυμα τροφοδοσίας που περιέχει τη διαλυμένη ουσία από τη τελική φάση του αερίου λήψης. Ο υδρόφοβος ή ο υδρόφιλος χαρακτήρας της μεμβράνης καθορίζει τη διείσδυση υγρού διαλύματος ή την φάση του αερίου στους πόρους της μεμβράνης, οι οποίοι πληρούνται με υγρό ή αέριο. Έτσι, η μεταφορά μέσω της μεμβράνης επιτυγχάνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά βημάτων: 1. Μεταφορά διαλυμένης ουσίας μέσω ενός οριακού στρώματος αερίου στην επιφάνεια της μεμβράνης. 2. Διάλυση αερίου μέσω κενού αέρα που γεμίζει τους πόρους. 3. Ισορροπία φάσης μεταξύ του διαλύματος τροφοδοσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης και της φάσης αερίου που συγκρατείται στους πόρους της μεμβράνης αν πρόκειται για υδρόφοβη μεμβράνη. 4. Μαζική μεταφορά απορροφημένης διαλυμένης ουσίας στην υγρή φάση. Μεταξύ των πιο μελετημένων περιπτώσεων είναι η απορρόφηση του CO₂ και η ανάκτησή του από τα καυσαέρια[28].

Παραδοσιακά, η διαδικασία απορρόφησης αερίου για τη δέσμευση CO₂ μπορεί να πραγματοποιείται σε πολλούς αντιδραστήρες όπως στήλες φυσαλίδων, πύργους, και δίσκους κοσκινίσματος. Αν και τα παραδοσιακά συστήματα απορρόφησης έχουν χρησιμοποιηθεί στη χημική βιομηχανία για δεκαετίες, υπάρχουν πολλά μειονεκτήματα όπως οι πλημμύρες σε υψηλούς ρυθμούς ροής, η εκφόρτωση σε χαμηλούς ρυθμούς ροής και ο αφρισμός του υγρού, που οδηγούν σε δυσκολίες στη μαζική μεταφορά CO₂ μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Μια εναλλακτική τεχνολογία για τη σύλληψη CO₂ που ξεπερνά αυτά τα μειονεκτήματα και προσφέρει καλύτερη διεπιφανειακή περιοχή από ό,τι οι συμβατικές προσεγγίσεις είναι μια επαφή μέσω μιας μικροπορώδους μεμβράνης ή γνωστής ως μεμβράνης απορρόφησης αερίου

(MGA). Το ουσιώδες στοιχείο στο MGA είναι μια πορώδης, υδρόφοβη και πολυμερική μεμβράνη[29].

Το CO₂ διασκορπίζεται μεταξύ των πόρων εντός της μεμβράνης και απορροφάται στη συνέχεια από το διαλύτη. Ο τύπος μεμβράνης είναι χρήσιμος όταν το CO₂ έχει χαμηλή μερική πίεση, όπως συμβαίνει στα καυσαέρια, επειδή η κινητήρια δύναμη για το διαχωρισμό του αερίου είναι μικρή. Το CO₂ απορροφάται εξαιτίας της επιλεκτικότητας του διαλύτη. Η ίδια η μεμβράνη δεν διαχωρίζει το CO₂ από τα άλλα καυσαέρια αλλά αποτελεί ένα όριο μεταξύ του υγρού και του αερίου μέσω της διαπερατότητας των πόρων. Ο φυσικός διαχωρισμός της ροής αερίου από την υγρή ροή με τη βοήθεια μιας μεμβράνης εντός του απορροφητή βοηθά στη ροή της μεμβράνης. Η χρήση μιας συμπαγούς μεμβράνης μπορεί να μειώσει το μέγεθος του εξοπλισμού που απαιτείται για την απορρόφηση του CO₂. Η έρευνα στρέφεται στην ανάπτυξη των κατάλληλων υλικών που εξασφαλίζουν ότι ο διαλύτης δεν διαπερνά τους πόρους της μεμβράνης.



Εικόνα 13: Απορρόφηση αερίου μεμβράνης

Η αρχή της απορρόφησης αερίου μεμβράνης φαίνεται στην Εικόνα 1. Το βασικό στοιχείο σε έναν απορροφητή μεμβράνης είναι μια πορώδη, υδατοαπωθητική και πολυμερής μεμβράνη. Η αέρια φάση παραμένει διαχωρισμένη από το υγρό απορροφητικό ως αποτέλεσμα της υδροφοβικότητας. Ένα ρεύμα καυσαερίων τροφοδοτείται κατά μήκος μιας πλευράς της μεμβράνης. Η επιλογή ενός κατάλληλου συνδυασμού απορροφητικού διαλύτη και μεμβράνης είναι πολύ σημαντική. Το υλικό της μεμβράνης πρέπει να είναι προσαρμοσμένο ώστε οι πόροι να είναι πλήρως γεμάτοι με αέριο και σε περίσσεια πίεσης κατά προτίμηση πάνω από 1 bar στην πλευρά του υγρού[30].

3.3.2 Μεμβράνη διαχωρισμού αερίου

Υπάρχουν αρκετά αέρια μηχανισμοί μεταφοράς σε μεμβράνη, π.χ. μοριακός διάχυση, διάχυση Knudsen, επιφανειακή διάχυση. Η διάχυση της επιφάνειας λαμβάνει χώρα κατά τη διείδυση. Τα είδη παρουσιάζουν ισχυρή συγγένεια για την επιφάνεια της μεμβράνης και να απορροφηθεί κατά μήκος των τοίχων των πόρων. Σε αυτόν τον μηχανισμό, ο διαχωρισμός συμβαίνει λόγω των διαφορών στο ποσό προσρόφησης των διαπερατών ειδών. Επιφανειακή διάχυση είναι κυρίως χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση διαδικασία και συμβαίνει συχνά παράλληλα με άλλες μεταφορές μηχανισμοί όπως η διάχυση Knudsen [33]. Η μεμβράνη ακολουθεί μερικές φορές έναν συγκεκριμένο μηχανισμό και μερικές φορές έναν συνδυασμό διαφορετικών μηχανισμών. Οι πολυμερείς και ανόργανες μεμβράνες χρησιμοποιούνται γενικά για τον διαχωρισμό των μιγμάτων αερίων. Η μεμβράνη μικτής μήτρας (MMM) χρησιμοποιεί τα πλεονεκτήματα τόσο των πολυμερών όσο και των ανόργανων μεμβρανών για να ξεπεράσει τα όρια ανταλλαγής.

Οι ανόργανες μεμβράνες λόγω της σταθερότητάς τους σε υψηλή θερμοκρασία παρουσιάζουν έναν ελκυστικό τρόπο διαχωρισμού αερίου. Μπορεί να ταξινομηθούν σε πορώδης και μη πορώδης. Μη πορώδης ανόργανη μεμβράνη όπως το παλλάδιο χρησιμοποιείται κυρίως για το διαχωρισμό του υδρογόνου. Οι πολυμερείς μεμβράνες ανήκουν στις παλαιότερες και πιο μελετημένες τεχνολογία μεμβράνης με καλύτερες επιδόσεις όπως βελτιωμένη επιλεκτικότητα

διαχωρισμού και καλή δυνατότητα επεξεργασίας μεμβράνης με ορισμένους περιορισμούς . Οι πολυμερείς μεμβράνες είναι χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις λόγω των επιθυμητών χαρακτηριστικών του, όπως χαμηλού κόστους, καλής επεξεργασίας [31].

Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται συνθετικά στις μεμβράνες μικρής μήτρας- MMM για το διαχωρισμό του CO₂ από το μείγμα αερίων CO₂ / CH₄. Το TiO₂ είναι η επιπλέον προσθήκη στις μεμβράνες αυτές όπου εισάγεται ως πληρωτικό στο φθοριωμένο πολύ (αμίδιο-ιμίδιο-6FPAI) για τη βελτίωση στην απόδοση διαχωρισμού των MMM. Η μεμβράνη γίνεται πυκνότερη και άκαμπτη με την εισαγωγή του TiO₂ με αποτέλεσμα τη αύξηση τις επιλεκτικότητας του CO₂ [32].

Αν και σχεδόν όλες οι βιομηχανικές διεργασίες GS χρησιμοποιούν πολυμερείς μεμβράνες, ή χρήση κεραμικών, οι μεμβράνες με ζεόλιθος, κεραμικά και άνθρακα είναι ένα δυναμικό και αναπτυσσόμενο πεδίο, ειδικά για τη χρήση τους σε διαχωρισμούς / αντιδράσεις όπου οι συνθήκες τροφοδοσίας ή οι λειτουργίες υψηλής θερμοκρασίας αποκλείουν τη σωστή χρήση των υπάρχοντων πολυμερών μεμβρανών. Υπάρχουν δύο τύποι κεραμικών μεμβρανών κατάλληλων για διαχωρισμούς αερίων: *Πυκνά κεραμικά*: κατασκευάζονται από κρυσταλλικά κεραμικά υλικά όπως περοβσκίτες ή φθορίτες μέσω των οποίων επιτρέπεται μόνο η διείσδυση οξυγόνου ή υδρογόνου μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος. *Μικροπορώδεις*: αυτές οι μεμβράνες αποτελούνται κυρίως από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου ή ζεόλιθους και είναι συνήθως παρασκευασμένες από λεπτή μεμβράνη τοποθετημένη σε ένα μακρο-πορώδες κεραμικό στήριγμα, το οποίο παρέχει μηχανική δύναμη[34].

Επίσης, τα συστήματα κεραμικής μεμβράνης είναι μια ελκυστική επιλογή και θεωρείται ως μια εμπορικά αποδεδειγμένη τεχνολογία για την επεξεργασία φυσικού αερίου εξαιτίας των πλεονεκτημάτων της λειτουργίας τους σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες στους σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Κατά τη βιβλιογραφία [8] αναφέρεται υψηλή απόδοση της κεραμικής μεμβράνης για το διαχωρισμό του CO₂ από CH₄ το οποίο θα μειώσει σημαντικά το κόστος καθαρισμού του φυσικού αερίου. Μεμβράνες από μικροπορώδη γυαλιά, κεραμικά όπως το

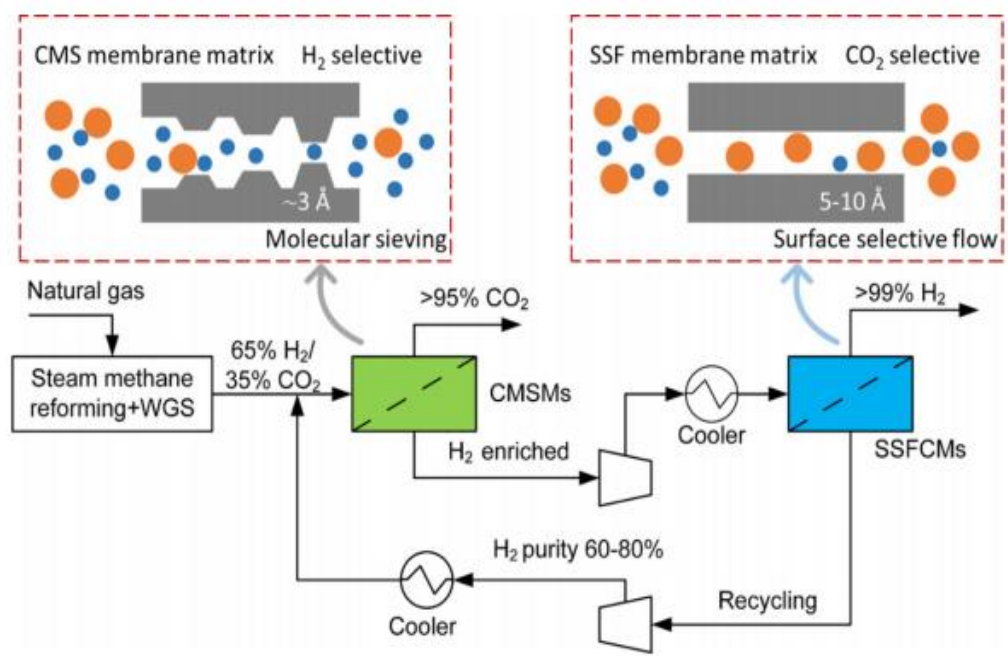
Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC και μεταλλικά οξείδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε δύσκολες συνθήκες λειτουργίας που απαιτούν υψηλή τριβή, χημική και θερμική αντίσταση. Σημαντικό ζήτημα στο σχεδιασμό αερίου από μεμβράνες διαχωρισμού είναι το πάχος της μεμβράνης δεδομένου ότι ο ρυθμός διαπερατότητας μεγιστοποιείται όταν το πάχος ελαχιστοποιείται. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας η απόδοση της μεμβράνης πρέπει να αντέξει την πίεση λειτουργίας μαζί με τις επιπτώσεις από τοξικά αντιδραστήρια και υψηλές θερμοκρασίες[33].

3.3.3 Χρήση των μεμβρανών στη βιομηχανία

Διαφορετικοί τύποι μεμβρανών κατασκευάζονται για το διαχωρισμό του CO_2 από τις διαδικασίες φυσικού αερίου μετά την καύση δίνοντας μεγάλη έμφαση στη διαπερατότητα και την επιλεκτικότητα του CO_2 . Ο διαχωρισμός του CO_2 από το φυσικό αέριο είναι μια βιομηχανικά επιθυμητή διαδικασία. Η θερμογόνος δύναμη του φυσικού αερίου ενισχύεται με την απομάκρυνση του CO_2 . Επιπλέον, η παρουσία CO_2 στο φυσικό αέριο προκαλεί επίσης πολλά προβλήματα όπως διάβρωση στους αγωγούς, αύξηση του όγκου του αερίου και μεταφορά του μέσω αγωγών με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμογόνου αξίας του φυσικού αερίου. Προκειμένου να αποφευχθούν αυτά τα προβλήματα και να εκπληρωθούν οι προδιαγραφές των αγωγών, είναι απαραίτητο να διαχωριστεί το CO_2 από φυσικό αέριο. Κατά τη διάρκεια της υγροποίησης του φυσικού αερίου, το CO_2 και το CO πρέπει να αφαιρούνται όπως άλλα αέρια H_2 και N_2 ή να μετατρέπονται σε μεθάνιο (CH_4)[32].

Επίσης, στην βιομηχανία η διαδικασία διαχωρισμού του CO_2 με βάση της μεμβράνες άνθρακα προσφέρει μια υψηλή απόδοση διαχωρισμού σε συνδυασμό με μια εξαιρετική μηχανική και χημική σταθερότητα κάνοντας την αφαίρεση του CO_2 ενεργειακά αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία[35]. Οι μεμβράνες CMS παρουσιάζουν σχετική καλή H_2 / CO_2 επιλεκτικότητα και διαπερατότητα του H_2 σε σύγκριση με άλλες ανόργανες μεμβράνες υψηλής απόδοσης. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας βελτιώνουν την απόδοση διαχωρισμού H_2 / CO_2 η οποία είναι συνήθως κατάλληλη για καθαρισμό υδρογόνου στο διαδικασία αναμόρφωσης ατμού μεθανίου. Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 14 το σύστημα με μεμβράνης

άνθρακα δύο σταδίων για ολοκληρωμένη απομάκρυνση του CO₂ και καθαρισμό του H₂. Οι CMSMs (H₂-εκλεκτικές μεμβράνες) που χρησιμοποιούνται στο το πρώτο στάδιο θα συλλάβουν το CO₂ και οι SSFCM (CO₂ - επιλεκτικές μεμβράνες) στο δεύτερο στάδιο μπορεί να παράγουν υψηλή καθαρότητα H₂ (> 99 mol.%) με υψηλή ανάκτηση H₂ (> 90%) και ανακύκλωση του διηθήματος στο πρώτο στάδιο.



Εικόνα 14: Ανακύκλωση CO₂ μεταξύ μεμβρανών δύο σταδίων

Κεφάλαιο 4: Μεταφορά και αποθήκευση

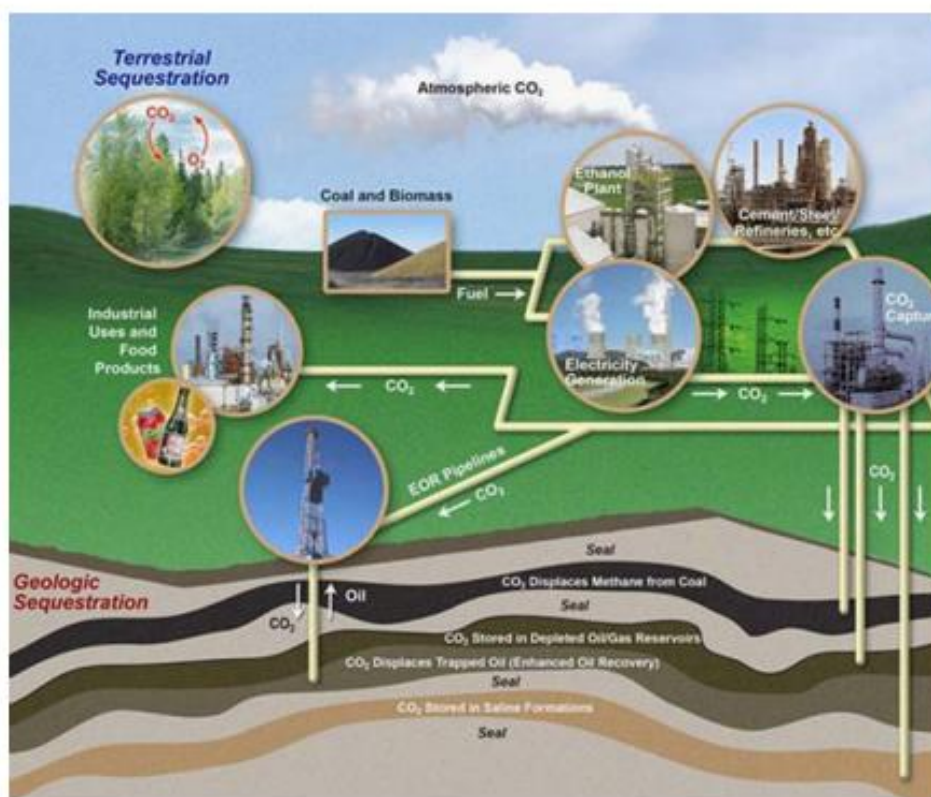
4.1 Μεταφορά δεσμευμένου CO₂ – Αποθήκευση.

Η δέσμευση και αποθήκευση CO₂ (CCS) είναι ένας από τους πιο σημαντικούς τρόπους για τη μείωση των παγκόσμιων εκπομπών CO₂. Η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα αποτελεί σειρά τεχνολογικών διεργασιών οι οποίες συνεπάγονται τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια που απορρίπτονται από τη βιομηχανία, και τη μεταφορά και έγχυσή του σε γεωλογικούς σχηματισμούς. Η μεγαλύτερη εφαρμογή της δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS) αφορά τη μείωση των εκπομπών CO₂ από μονάδες ηλεκτροπαραγωγής που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, κυρίως γαιάνθρακα και φυσικό αέριο, η τεχνική όμως της CCS μπορεί επίσης να βρει εφαρμογές σε βιομηχανίες που εκπέμπουν το μεγαλύτερο ποσοστό σε CO₂, όπως οι τσιμεντοβιομηχανίες, τα διυλιστήρια πετρελαίου, οι χαλυβουργίες, τα πετροχημικά συγκροτήματα, ο κλάδος επεξεργασίας πετρελαίου και αερίου και διάφοροι άλλοι κλάδοι. Μετά τη δέσμευση, το CO₂ μεταφέρεται σε κατάλληλο γεωλογικό σχηματισμό όπου εγχέεται, με σκοπό να απομονωθεί από την ατμόσφαιρα για μακρά χρονική περίοδο. Υπάρχουν δυνατότητες αποθήκευσης διαφορετικές από εκείνη που αφορά τους γεωλογικούς σχηματισμούς, όπως η αποθήκευση στη στήλη ύδατος και η αποθήκευση σε ορυχεία. Η αποθήκευση στη στήλη ύδατος θεωρείται ότι ενέχει υψηλό περιβαλλοντικό κίνδυνο, οπότε η προτεινόμενη από την Επιτροπή οδηγία σχετικά με την αποθήκευση CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς απαγορεύει την πρακτική αυτή μέσα στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η αποθήκευση σε ορυχεία αποτελεί σήμερα αντικείμενο έρευνας. Οι σχετικές εξελίξεις θα παρακολουθούνται[36].

Υπάρχουν τέσσερις κύριοι μηχανισμοί με τους οποίους το CO₂ παγιδεύεται σε επιμελώς επιλεγμένους γεωλογικούς σχηματισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός είναι η 'δομική παγίδευση', δηλαδή η παρουσία αδιαπέρατου, υπερκείμενου, σκληρού πετρώματος εμποδίζει το CO₂ να διαφύγει εξ αρχής. Με το δεύτερο μηχανισμό, που αποκαλείται 'υπολειμματική παγίδευση CO₂', το διοξείδιο του άνθρακα παγιδεύεται από τριχοειδείς δυνάμεις στα διάκενα του πετρώματος·

ο μηχανισμός αυτός αναπτύσσεται περίπου 10 έτη μετά την έγχυση. Στον τρίτο μηχανισμό, με την ονομασία 'παγίδευση διαλυτότητας', το CO₂ διαλύεται στο νερό που υπάρχει στον γεωλογικό σχηματισμό και καταβυθίζεται επειδή το διαλυμένο στο νερό CO₂ είναι βαρύτερο από το κανονικό νερό. Η διεργασία αυτή αποκτά ιδιαίτερη σημασία στο χρονικό διάστημα 10 έως 100 έτη μετά την έγχυση. Τέλος, η παγίδευση ορυκτής ύλης συμβαίνει όταν το διαλελυμένο CO₂ αντιδρά χημικώς με το πέτρωμα του σχηματισμού για την παραγωγή ορυκτών ουσιών[36,37].

Δεν έχει γίνει ακόμη δυνατή η λειτουργία βιομηχανικής κλίμακας τεχνολογιών CCS για εμπορική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, συνεπώς υπάρχουν σημαντικές προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης σε πολλές χώρες. Από την Εικόνα φαίνονται οι πιθανές διαδρομές του CO₂ στη δέσμευση και μεταφορά[37].



Εικόνα 15: Αναπαράσταση της διαδικασίας δέσμευσης και μεταφοράς CCS[37]

Σύμφωνα με τα σενάρια Blue Maps από το 2050 οι συνολικές μειώσεις των εκπομπών θα είναι 43 Gt CO₂. Η ανάπτυξη του συστήματος CCS προβλέπεται να συλλάβει πάνω από 10 Gt (19%) εκπομπών CO₂ το 2050, με συνολική αποθήκευση περίπου 145 Gt CO₂ από το 2010 έως το 2050. Ο στόχος αυτού του σεναρίου απαιτεί άμεση εφαρμογή νέων πολιτικών στρατηγικών στον τομέα της ενέργειας τομέας[39].

Οι κύριοι τρόποι αποθήκευσης υπογείως του CO₂ είναι

- Η αποθήκευσή του σε εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου ή φυσικού αερίου
- Σε βαθείς υφάλμυρους υδροφορείς
- Η αποθήκευση του CO₂ σε ωκεάνια βάθη
- Με χημική αποθήκευση

Οι λειτουργίες CCS για το CO₂ αντιμετωπίζεται κοντά ή πάνω από την κρίσιμη πίεση του αερίου (73,82 bar) όπου πολλές από τις ιδιότητές του είναι παρόμοιες με εκείνες ενός υγρού. Σε αυτήν την κατάσταση αναφέρεται συχνά ως «πυκνή φάση», ενώ πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία (31,04 °C) και την πίεση αναφέρεται ως «υπερκρίσιμη». Σημαντικοί κίνδυνοι που σχετίζονται με πυκνή φάση ή υπερκρίσιμο CO₂ προκύπτουν όταν η πίεση πέφτει ξαφνικά ή χάνεται εντελώς. Το CO₂ δεν προσδιορίζεται επί του παρόντος ως επικίνδυνη ουσία σύμφωνα με τους κανονισμούς ελέγχου των κινδύνων σοβαρών ατυχημάτων 1999 (COMAH) ή ως επικίνδυνο υγρό σύμφωνα με τους κανονισμούς ασφάλειας των σωληνώσεων 1996 (PSR)[19]

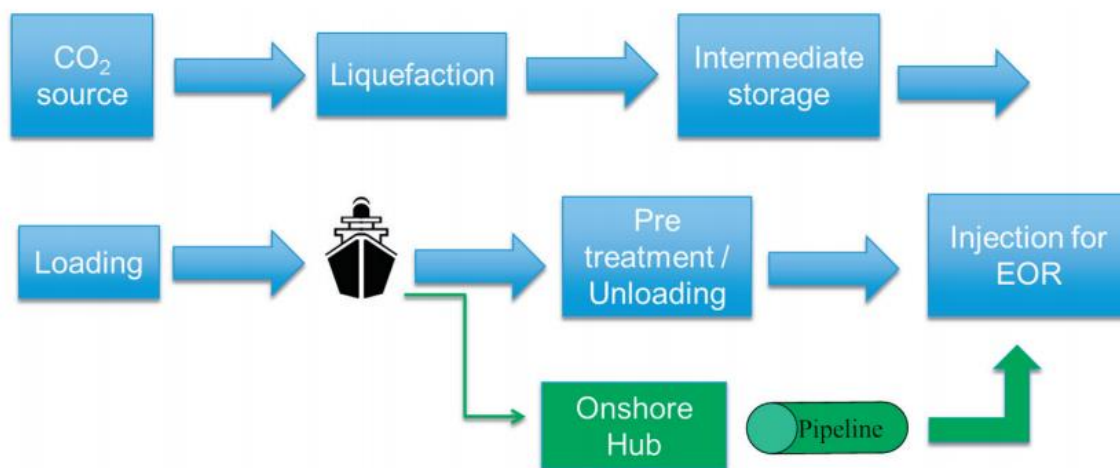
4.2 Μεταφορά CO₂ και αποθήκευση σε εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου

Στα περισσότερα κοιτάσματα πετρελαίου μόνο ένα ποσοστό της αρχικής ποσότητας ανακτάται με τις κλασικές μεθόδους άντλησης. Η συμπίεση CO₂ σε κατάλληλα κοιτάσματα μπορεί να ενισχύσει την εκμετάλλευση του κοιτάσματος αυξάνοντας την παραγωγή κατά 10- 15%. Η τεχνική αυτή ήδη χρησιμοποιείται και ονομάζεται EOR (Enhanced Oil Recovery/ βελτιωμένη απόληψη πετρελαίου - φυσικού αερίου) CO₂ -EOR.

Η μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) μπορεί να διαδραματίσει βασικό ρόλο στην ανάπτυξη δέσμευση και αποθήκευση (CCS), ιδίως για την ανάκτηση ενισχυμένου πετρελαίου με CO₂ (EOR) στη Βόρεια Θάλασσα όπου ένα ευέλικτο σύστημα μεταφοράς μπορεί εμφανιστεί πλεονεκτικό[40]. Η Βόρεια Θάλασσα περιέχει το μεγαλύτερο μέρος της χωρητικότητας αποθήκευσης στη βορειοδυτική Ευρώπη. Χώρες γύρω από τη Βόρεια Θάλασσα επί του παρόντος εστιάζουν την προσοχή τους στην ανάπτυξη αυτής της ικανότητας για έργα επίδειξης CCS. Είναι γενικά υπέθεσε ότι ένα δεύτερο κύμα έργων CCS θα αναπτύξει περαιτέρω την αποθήκευση στη Βόρεια Θάλασσα. Ωστόσο, ένα μεγάλο εμπόδιο είναι η ανάπτυξη αγωγών μεγάλων αποστάσεων. Απαραίτητη προϋπόθεση για την κατασκευή αγωγού «ραχοκοκαλιάς» είναι η διαθεσιμότητα επαρκούς όγκου CO₂, με σταθερή δέσμευση για τη διάρκεια παροχής CO₂ [41].

Ο πιθανός ρόλος της ναυτιλίας στην ανάπτυξη CO₂ -EOR έχει αναγνωριστεί από τις αρχές 2000 και εξερευνήθηκε για πρώτη φορά λεπτομερώς από ναυτιλιακά έργα. Η EOR μπορεί να παρέχει οικονομικό κίνητρο, δίνοντας αξία στο CO₂ και η αποστολή της επιτρέπει ευέλικτη συλλογή CO₂ από πηγές χαμηλού κόστους (π.χ. αμμωνία, βιομηχανίες και διυλιστήρια). Η μεταφορά με πλοίο μπορεί να προσφέρει μια λύση, λόγω της εγγενούς ευελιξίας της στο συνδυασμό CO₂ από διάφορες πηγές, κάθε ένα πολύ μικρό για να εγγραφή έναν αγωγό, σε μία ή περισσότερες θέσεις αποθήκευσης[39,40].

Από την Εικόνα 16 το CO₂ μπορεί να μεταφερθεί υπό πίεση ως ψυκτικό υγρό. Το υγρό CO₂ έχει ουσιαστικά τις ίδιες ιδιότητες όπως το νερό, και επομένως μπορεί να αντληθεί κατά τη φόρτωση και εκφόρτωση. Είναι ένα άχρωμο υγρό χαμηλού ιξώδους, με πυκνότητα περίπου 1,1 t / m³ , ανάλογα με τη θερμοκρασία. Στο τριπλό σημείο, το υγρό CO₂ μετατρέπεται σε ξηρό πάγο. Το CO₂ αποστέλλεται συνήθως για εμπορική χρήση σήμερα (τρόφιμα και ποτά, καθαρισμός, χημικά, πυροσβεστήρες και τα λοιπά.). Για αυτές τις σχετικά μικρές ποσότητες, το CO₂ μεταφέρεται σε υγρή μορφή με πίεση μεταξύ 15- 18 bar και περίπου. -22 έως -28 °C. Για τις πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μεταφοράς CCS πλήρους κλίμακας θα πρέπει ουσιαστικά να μεταφερθεί κοντά στο τριπλό σημείο, δηλαδή στους 7-8 bara και -50°C [40,42].



Εικόνα 16: Ναυτιλιακό έργο για μεταφορά CO₂

Το όφελος από την εφαρμογή CO₂ -EOR είναι ζωτικής σημασίας για κάθε εταιρεία πετρελαίου. Γενικά, τα έργα CO₂ -EOR στη Βόρεια Θάλασσα μέχρι στιγμής δεν παρουσιάζονται ως αρκετά κερδοφόρα για να καταστούν εφικτά. Αυτό είναι το αποτέλεσμα διαφόρων παραγόντων όπως το κόστος ανακατασκευής πλατφορμών, η καθυστερημένη παραγωγή πετρελαίου που οδηγεί

σε αρνητική καθαρή αξία προϊόντος, το κόστος CO₂ -EOR σε σύγκριση με άλλες τεχνικές EOR και η αβεβαιότητα σχετικά με τη μελλοντική τιμή του πετρελαίου.

4.3 Αποθήκευση σε βαθείς υφάλμυρους υδροφορείς

Στους υφάλμυρους υδροφορείς το CO₂ διανέμεται ευρέως γεωγραφικά διευκολύνοντας τη μεταφορά CO₂ από τη συλλογή στην αποθήκευση . Πολλά έργα από την πιλοτική έως την εμπορική κλίμακα έχουν προταθεί και υλοποιηθεί παγκοσμίως. Η συνολική έγχυση CO₂ μέσω υδροφορέων σε χώρες, όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, ο Καναδάς και η Νορβηγία, ανέρχονται σε 220 εκατομμύρια τόνους (Mt). Οι εκτιμήσεις προτείνουν ότι γεωλογικές δεξαμενές έχουν τη δυνατότητα αποθήκευσης μεταξύ 8.000 και 55, 000 Gt CO₂ , που αντιπροσωπεύουν επαρκή χωρητικότητα αποθήκευσης πάνω από 200 χρόνια τρεχόντων παγκόσμιων εκπομπών CO₂ [45]. Το εγχυόμενο CO₂ μπορεί να ακινητοποιηθεί συνήθως κάτω από τέσσερα διαφορετικά μηχανισμοί παγίδευσης 1) δομικά ή στρωματογραφικά, 2) υπολειμματικής παγίδευσης 3) διαλυτότητας και 4) μέσω παγίδευσης ορυκτών.

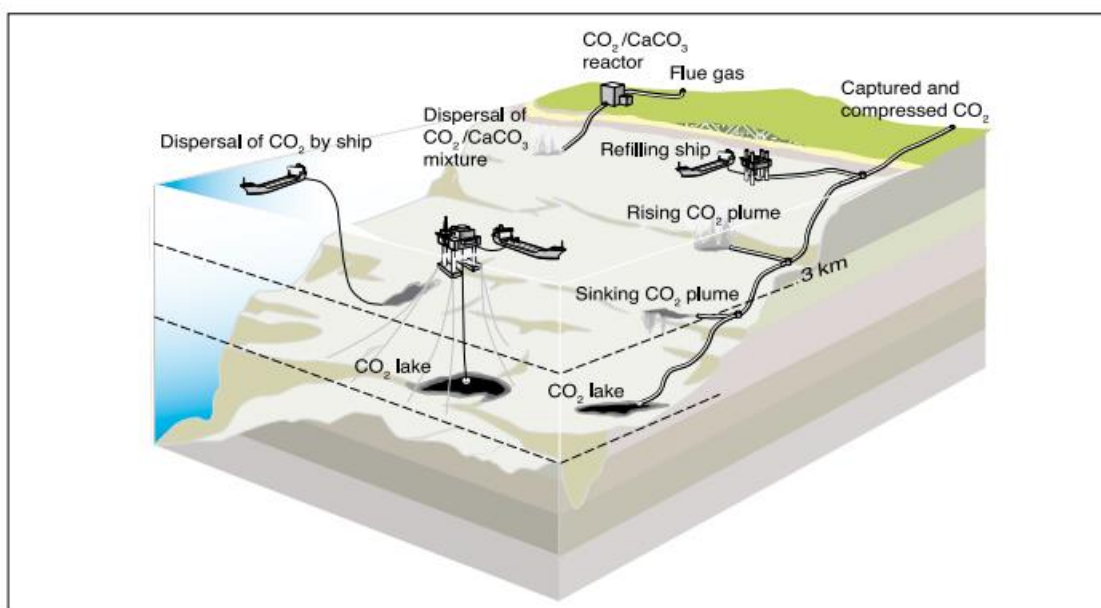
Στη δομική παγίδευση, το CO₂ εγκλωβίζεται σε θολωτά πετρώματα καλύμματα - για να ελέγχεται η έκταση και το μέγεθος της μετανάστευσης του διοξειδίου μέσα στο σχηματισμό αποθήκευσης (φυσική παγίδευση). Φιλοξενούνται πετρώματα που έχουν καλό πορώδες και διαπερατότητα αποτελούν κατάλληλους σχηματισμούς αποθήκευσης. Αυτά συνήθως συναντώνται σε ιζηματογενείς λεκάνες και προέρχονται από την απόθεση ιζημάτων στο γεωλογικό παρελθόν. Το CO₂ ελεύθερης φάσης μεταβάλλει τη χημική ισορροπία του με αποτέλεσμα το σχηματισμό ορυκτών εντός υπερκείμενων σχηματισμών σφράγισης. Αυτές οι μεταβολές συμβαίνουν σε διαφορετικές χωρικές και χρονικές κλίμακες[42]. Στην ακινητοποίηση του CO₂ μέσω υπολειμματικής παγίδευσης σε μικρότερους πόρους ως συνάρτηση της γεωμετρίας του δικτύου πόρων σημαντικός παράγοντας είναι οι αλληλεπιδράσεις νερού και CO₂. Η αλληλεπίδραση CO₂ με το υγρό υδροφορέα έχει ως αποτέλεσμα την παγίδευση διαλυτότητας Καθώς το CO₂ διαλύεται, παγιδεύεται στην υδατική φάση που διέπεται από γεωχημικά χαρακτηριστικά .

Επιπλέον, στη παγίδευση ορυκτών μπορεί να συμβεί ως συνέπεια της αλληλεπίδρασης ορυκτού-ρευστού- CO₂, που περιλαμβάνει την καθίζηση ανθρακικών ορυκτών, όπως ασβεστίτης, δολομίτης, κ.λπ. Αυτή η διαδικασία παγίδευσης θεωρείται η πιο σταθερή και με ασφαλέστερο μηχανισμό (αλλά επίσης συνήθως ο πιο αργός τα τέσσερα) για αποθήκευση CO₂ σε υποστρώματα, ακολουθούμενη από διαλυτότητα και υπολειμματική παγίδευση. Η παρουσία αυτών των διαφόρων μηχανισμών παγίδευσης και ο χρόνος τους οι κλίμακες παίζουν ουσιαστικούς ρόλους και πρέπει να ληφθούν υπόψη για την αξιολόγηση του δυναμικό αποθήκευσης του υδροφορέα. Αυτό το δυναμικό μπορεί να προσδιοριστεί από δύο βασικά χαρακτηριστικά: την ικανότητα αποθήκευσης και την αποτελεσματικότητα αποθήκευσης του αλατούχου υδροφορέα [43]. Η χωρητικότητα αποθήκευσης CO₂ δηλώνει την ποσότητα CO₂ που συνήθως μπορεί να αποθηκεύσει ένα σύστημα οι τέσσερις μηχανισμοί παγίδευσης και εξαρτάται από μεταβλητές όπως μέγεθος υδροφορέα, πορώδες, λειτουργίες κορεσμού (παράμετροι αλληλεπίδρασης ροκ-υγρού) και χαρακτηριστικά μετατόπισης . Η απόδοση αποθήκευσης είναι ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνεται από το CO₂ στον συνολικό όγκο πόρων. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση αποθήκευσης και το η εξέλιξη του λοφίου CO₂ αποτελείται συνήθως από τις οριακές συνθήκες, τις ιδιότητες ρευστού, τις κινητήριες δυνάμεις της ροής CO₂ (υδροδυναμική, πλευστότητα, ιξώδεις και τριχοειδείς δυνάμεις), και τα χαρακτηριστικά μετατόπισης του συστήματος CO₂ -νερού[44] .

4.4 Αποθήκευση σε ωκεάνια βάθη

Έχουν γίνει διάφορες τεχνολογίες για την αποθήκευση του του CO₂ στους ωκεανούς . Μια κατηγορία επιλογών περιλαμβάνει την αποθήκευση ενός σχετικά καθαρού ρεύματος διοξειδίου του άνθρακα που έχει αρχικά δεσμευτεί και συμπιεστεί. Αυτό το συμπιεσμένο CO₂ μπορεί να τοποθετηθεί πάνω σε πλοίο, να εγχυθεί απευθείας στον ωκεανό ή να κατευθυνθεί στον πυθμένα της θάλασσας. Οι ποσότητες του CO₂ που είναι αποθηκευμένες σε πλοία μπορούν είτε να εγχέονται μέσω σωλήνα ή να μεταφέρεται για αποθήκευση σε σταθερές πλατφόρμες τροφοδοσίας CO₂ στον πυθμένα της θάλασσας όπως φαίνεται από τη Εικόνα . Οι πλατφόρμες

αυτές είναι τοποθετημένες βαθύτερα από την επιφάνεια τις θάλασσας μέχρι 3 km όπου το CO₂ είναι πυκνότερο από το θαλασσινό νερό. Αυτές οι προσεγγίσεις μεταφοράς και αποθήκευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με την εξουδετέρωση του διοξειδίου με ανθρακικά ορυκτά. Υπό έρευνα και ανάπτυξη είναι ακόμα πολλαπλά στάδια για την αποθήκευση στους ωκεανούς για τη κατανόηση του κύκλου άνθρακα στον ωκεανό για να εκτιμηθεί αν το CO₂ που απελευθερώνεται στους ωκεανούς θα παραμείνει απομονωμένο από το ατμόσφαιρα για μακρά διαστήματα. Τέτοιες εκτιμήσεις χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας αποθήκευσης στους ωκεανούς[46].



Εικόνα 17: Αναπαράσταση των τρόπων αποθήκευσης στους ωκεανούς

Φυσικά, οι ωκεανοί απορροφούν μεγάλες ποσότητες CO₂ από την ατμόσφαιρα επειδή το CO₂ είναι ένα ασθενώς όξινο αέριο και τα μέταλλα που είναι διαλυμένα στο θαλασσινό νερό έχουν δημιουργήσει ένα ήπια αλκαλικό περιβάλλον στον ωκεανό. Η ανταλλαγή ατμοσφαιρικού CO₂ με τον ωκεανό και τα επιφανειακά νερά καθορίζονται από τη χημική ισορροπία μεταξύ CO₂ και το ανθρακικό οξύ H₂CO₃ στο θαλασσινό νερό. Το ανθρακικό οξύ διαχωρίζεται σε

διττανθρακικό ιόν HCO_3^- , ανθρακικό ιόν CO_3^{2-} και ιόν υδρογόνου H^+ όπως φαίνεται από την αντίδραση[47]:

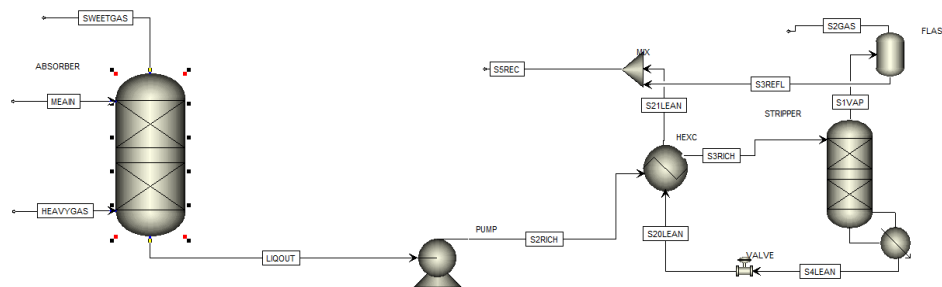


Τέλος, το CO_2 προτιμάτε σε καλά καθορισμένες περιοχές έτσι ώστε να μην μπορεί να αλληλοεπιδρά με χερσαία ή ωκεάνια οικοσυστήματα. Το CO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως αναφέρθηκε παραπάνω για την ενίσχυση της ανάκτησης πετρελαίου ή του μεθανίου για παραγωγή άνθρακα. Για αυτούς τους λόγους, η γεωλογική αποθήκευση θεωρείται περισσότερο ευνοϊκή έναντι άλλων. Αντίθετα, τα περισσότερα συστήματα διάθεσης στους ωκεανούς στοχεύουν στην ελαχιστοποίηση της αλληλεπίδρασης με την ατμόσφαιρα αραιώνοντας το CO_2 στο βάθος του ωκεανού με τελική διαρροή προς τα πίσω περίπου 20-30%. Από την άλλη πλευρά, σε σύγκριση με τη βαθιά υπόγεια αποθήκευση, το CO_2 που διασκορπίζεται στον ωκεανό είναι σχετικά εύκολο να παρακολουθεί επειδή είναι καλά διασκορπισμένο που όταν φτάσει στην ατμόσφαιρα θα ξεφεύγει αργά[47].

Κεφάλαιο 5: Μοντελοποίηση διεργασίας δέσμησης CO₂ μέσω του προγράμματος Aspen Plus

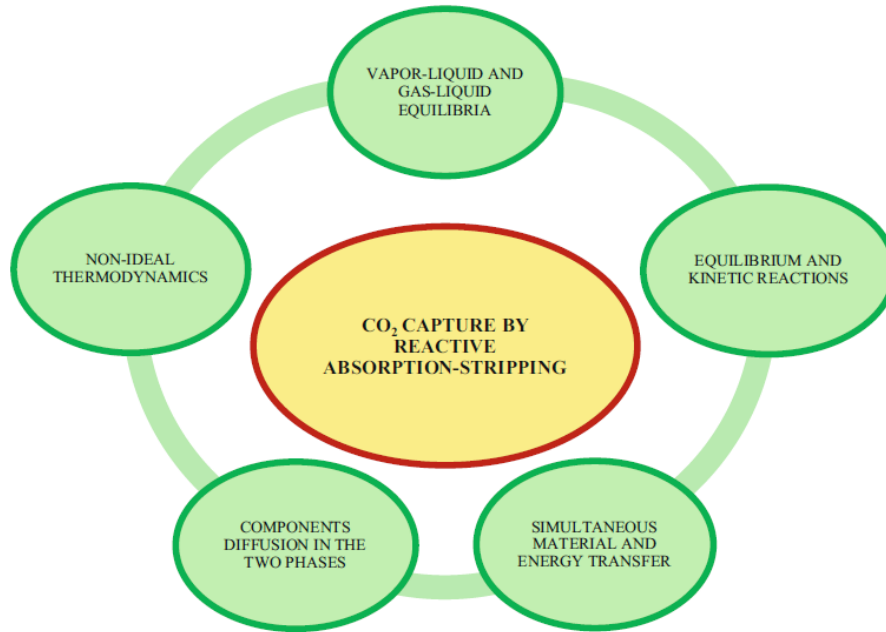
5.1 Περιγραφή διεργασίας

Η συνολική διεργασία δέσμησης του CO₂ από υδατικό διάλυμα αμινών πραγματοποιείται αρχικά μέσω χημικής απορρόφησης και έπειτα μέσω της διεργασίας ανάκτησης του υδατικού διαλύματος αμινών. Τη διεργασία απαρτίζουν δύο διαφορετικά κύρια μέρη: Ο πύργος απορρόφησης όπου το διοξείδιο μεταφέρεται από την αέρια φάση στην υγρή και την διεργασία ανάκτησης (stripping process) όπου το διάλυμα αναγεννιέται. Πιο συγκεκριμένα η διεργασία απορρόφησης πραγματοποιείται με την χημική αντίδραση ανάμεσα στο διοξείδιο που μεταφέρεται στην υγρή φάση και στο διαλύτη (solvent). Από την άλλη μεριά η αντίστροφη αντίδραση πραγματοποιείται στον πύργο ανάκτησης (stripper), όπου η αμίνη αποσπάται από το διοξείδιο, το διοξείδιο ξαναπερνά στην αέρια φάση και το υδατικό διάλυμα ανακτάται. Τα δύο αυτά βασικά στάδια συνδέονται μέσω μιας βαλβίδας, μίας αντλίας, ενός εναλλάκτη θερμότητας και ενός mixer όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 18: Διάγραμμα ροής της πλήρους διεργασίας δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα

Το καυσαέριο (heavy gas) εισέρχεται στο πάτο του πύργου απορρόφησης και αντιρρέει με το υδατικό διάλυμα (meain) που εισέρχεται από την κορυφή. Ακολουθώντας τη διεργασία απορρόφησης το αέριο εξόδου (sweet gas) εξέρχεται από την κορυφή της στήλης και το υγρό που απορρέει από τον πάτο (liqout) τροφοδοτείται στην διεργασία ανάκτησης. Αναλυτικότερα, το υγρό αυτό συμπιέζεται μέσω της αντλίας (pump) έπειτα θερμαίνεται μέσω του εναλλάκτη θερμότητας (hexc) προκειμένου τελικά να τροφοδοτηθεί στην κορυφή του πύργου ανάκτησης. Σε αυτό το δεύτερο στάδιο το υγρό αντιρρέει με το αέριο το οποίο παράγεται από το reboiler. Από την κορυφή του πύργου ανάκτησης εξέρχεται ένα αέριο μίγμα διοξειδίου του άνθρακα νερού και αμίνης το οποίο εκτονώνεται σε δοχείο εκτόνωσης flash όπου το διοξείδιο συσσωρεύεται στην αέρια φάση ενώ το διάλυμα νερού αμίνης ανακτάται και εισέρχεται έπειτα στο mixer. Από τον πάτο του πύργου εξέρχεται το αναγεννημένο υγρό το οποίο εισέρχεται στον εναλλάκτη θερμότητας, ώστε να θερμάνει το υγρό εξόδου του πύργου απορρόφησης. Εξερχόμενο από τον εναλλάκτη θερμότητας το αναγεννημένο υγρό εισέρχεται και αυτό στο mixer και με αυτόν τον τρόπο ολοκληρώνεται η διεργασία ανάκτησης. Συνήθως οι δύο πύργοι είναι packed columns καθώς με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης καθώς επίσης δεν υπάρχει και μεγάλη πτώση πίεσης κατά μήκος του πύργου. Η παρουσία όμως χημικών αντιδράσεων κάνει τη διεργασία πιο περίπλοκη καθώς λαμβάνουν χώρα πολλά διαφορετικά φαινόμενα όπως παρίστανται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 19: Φαινόμενα που παρατηρούνται κατά τη διεργασία δέσμευσης CO₂ και κατά τη διεργασία ανάκτησης του υγρού διαλύματος αμίνης.

Συνεπώς, εξαιτίας της πολυπλοκότητας της συγκεκριμένης διεργασίας, κατασκευάστηκε ένα μοντέλο το οποίο να λαμβάνει ταυτοχρόνως υπόψιν όλες τις παραπάνω παραμέτρους προκειμένου να σχεδιαστεί ένα ολοκληρωμένο μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει τη διεργασία. Για το σκοπό αυτό η διεργασία μοντελοποιήθηκε στο Aspen Plus και η διεργασία υλοποίησης παρουσιάζεται στα επόμενα κεφάλαια.

5.2 Μοντελοποίηση με τη χρήση του προγράμματος Aspen Plus

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο η διεργασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από υγρό διάλυμα αμίνης αποτελείται από μια διεργασία χημικής απορρόφησης και ανάκτησης. Τέτοιου τύπου διεργασίες συνήθως μοντελοποιούνται μέσω του Aspen Plus χρησιμοποιώντας το RedFrac μοντέλο το οποίο είναι κατάλληλο για πύργους απορρόφησης και ανάκτησης όταν υπάρχουν χημικές αντιδράσεις. Στα επόμενα κεφάλαια θα μελετηθεί το μοντέλο όσον αφορά:

- Τα στοιχεία και τη θερμοδυναμική
- Τις χημικές αντιδράσεις
- Τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας
- Συνολικότερη συμπεριφορά ρευστών κατά μήκος των πύργων

5.3 Ιδιότητες περιβάλλοντος

Τα συστατικά του συστήματος καθώς και η θερμοδυναμική είναι τα πρώτα πράγματα που πρέπει να αποφασιστούν για τον προσδιορισμό του μοντέλου. Αυτή διαδικασία πραγματοποιείται εξ ολοκλήρου μέσω του προγράμματος Aspen Plus.

5.3.1 Συστατικά

Δύο φάσεις περιλαμβάνονται στη διεργασία: η αέρια και η υγρή. Η αέρια φάση αποτελείται από Άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα και η υγρή φάση που αποτελείται από νερό και μονοεθανολοαμίνη (MEA). Κάτι που αξίζει να σημειωθεί εδώ είναι πως για τη συγκεκριμένη διεργασία επιλέχθηκε η προσέγγιση των αληθινών συστατικών καθώς λαμβάνεται υπόψιν η διάσπαση των ενώσεων σε ιόντα στην υγρή φάση. Επιλέχθηκε η προσέγγιση αληθινών συστατικών (true components) για τη συγκεκριμένη μοντελοποίηση καθώς με αυτόν τον τρόπο αναμένεται μία πιο ρεαλιστική προσομοίωση και απεικόνιση

του συστήματος. Επιπρόσθετα παρακάτω παρουσιάζεται ο συνολικός πίνακας των συστατικών που αποτελούν τη διεργασία καθώς και το σύνολο αντιδράσεων ισορροπίας (πέντε) που λαμβάνονται υπόψιν [48-49]

Component ID	Type	Component name	Alias
MEA	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C2H7NO
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
OH-	Conventional	OH-	OH-
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3-2	Conventional	CO3--	CO3-2
MEAH+	Conventional	MEA+	C2H8NO+
MEACOO-	Conventional	MEACOO-	C3H6NO3-
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
CH4	Conventional	METHANE	CH4

Εικόνα 20: Πίνακας συστατικών περιβάλλοντος

Reaction stoichiometry			
	Reaction	Type	Stoichiometry
▶	1	Equilibrium	$2,0 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
▶	2	Equilibrium	$\text{CO}_2 + 2,0 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
▶	3	Equilibrium	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
▶	4	Equilibrium	$\text{MEAH}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MEA} + \text{H}_3\text{O}^+$
▶	5	Equilibrium	$\text{MEACOO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MEA} + \text{HCO}_3^-$

Εικόνα 21: Αντιδράσεις ισορροπίας για σύστημα CO2-MEA-H2

5.3.2 Θερμοδυναμική

Μετά τον προσδιορισμό των συστατικών, προσδιορίζεται το μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Πιο συγκεκριμένα το μοντέλο πρέπει να λαμβάνει υπόψιν την έντονη μη ιδανική συμπεριφορά της υγρής φάσης λόγω της ύπαρξης ιόντων. Βάσει της βιβλιογραφίας το καταλληλότερο μοντέλο επιλογής για το σύστημα CO₂-MEA-νερό είναι το E-NRTL (Electrolyte Non-Random Two Liquid) [50-51].

5.4 Περιβάλλον προσομοίωσης

Στα παρακάτω υποκεφάλαια θα γίνει σαφής ορισμός για τις συστάσεις των ροών καθώς και για το σύνολο των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία

5.4.1 Χαρακτηριστικά παροχών

Η παροχή αερίου που λειτουργεί ως είσοδος στον πύργο απορρόφησης θεωρήθηκε ως το καυσάεριο που εκπέμπει μία ναυτιλιακή diesel μηχανή. Για την παρούσα εργασία το καυσάεριο αυτό αποτελείται από Άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Παρακάτω παρατίθεται η σχετική εικόνα για τον πλήρη προσδιορισμό της παροχής του αερίου

Flash Type: **Temperature** | **Pressure**

State variables

Temperature: 40 C

Pressure: 1 atm

Vapor fraction:

Total flow basis: **Mass**

Total flow rate: 2000 kg/hr

Solvent:

Reference Temperature

Volume flow reference temperature: C

Component concentration reference temperature: C

Composition: **Mole-Frac**

Component	Value
MEAH+	
H2O	
CO2	0.15
H3O+	
OH-	
HCO3-	
CO3-2	
MEA	
MEAH+	
MEACOO-	
N2	0.85

Εικόνα 21: Χαρακτηριστικά παροχής αερίου

Για την παροχή του υγρού χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα MEA με συγκέντρωση 0.1mol/L MEA (το υπόλοιπο νερό) σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 313K. Η διαδικασία υπολογισμού της μαζικής παροχής αναλύεται στα επόμενα κεφάλαια καθώς είναι άμεση συνάρτηση του ύψους του πύργου απορρόφησης [52].

5.4.2 Χημικές αντιδράσεις

Εξαιτίας της ‘αντιδραστικής’ φύσης της διεργασίας ένα σωστό σύνολο από αντιδράσεις πρέπει να προσδιορισθεί. Βάσει της βιβλιογραφίας και των εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί με θέμα τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα MEA παρακάτω παρατίθενται και οι κινητικές αντιδράσεις αλλά και οι αντιδράσεις ισορροπίας. Πιο συγκεκριμένα είναι ένα σύνολο από τρεις αντιδράσεις ισορροπίας (1-3) και τέσσερις κινητικές αντιδράσεις (4-7) [53-54].

	Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry	Delete
>	1	EQUIL	MEA ^{H+} + H ₂ O <--> MEA + H ₃ O ⁺	✗
>	2	EQUIL	2,0 H ₂ O <--> H ₃ O ⁺ + OH ⁻	✗
>	3	EQUIL	HCO ₃ ⁻ + H ₂ O <--> CO ₃ ⁻² + H ₃ O ⁺	✗
>	4	KINETIC	OH ⁻ + CO ₂ --> HCO ₃ ⁻	✗
>	5	KINETIC	HCO ₃ ⁻ --> OH ⁻ + CO ₂	✗
>	6	KINETIC	MEA + CO ₂ + H ₂ O --> MEACOO ⁻ + H ₃ O ⁺	✗
>	7	KINETIC	MEACOO ⁻ + H ₃ O ⁺ --> MEA + CO ₂ + H ₂ O	✗

Εικόνα 21: Σύνολο αντιδράσεων που λαμβάνου χώρα κατά τη διεργασία

5.5 Μοντέλο RadFrac μέσω του προγράμματος Aspen Plus

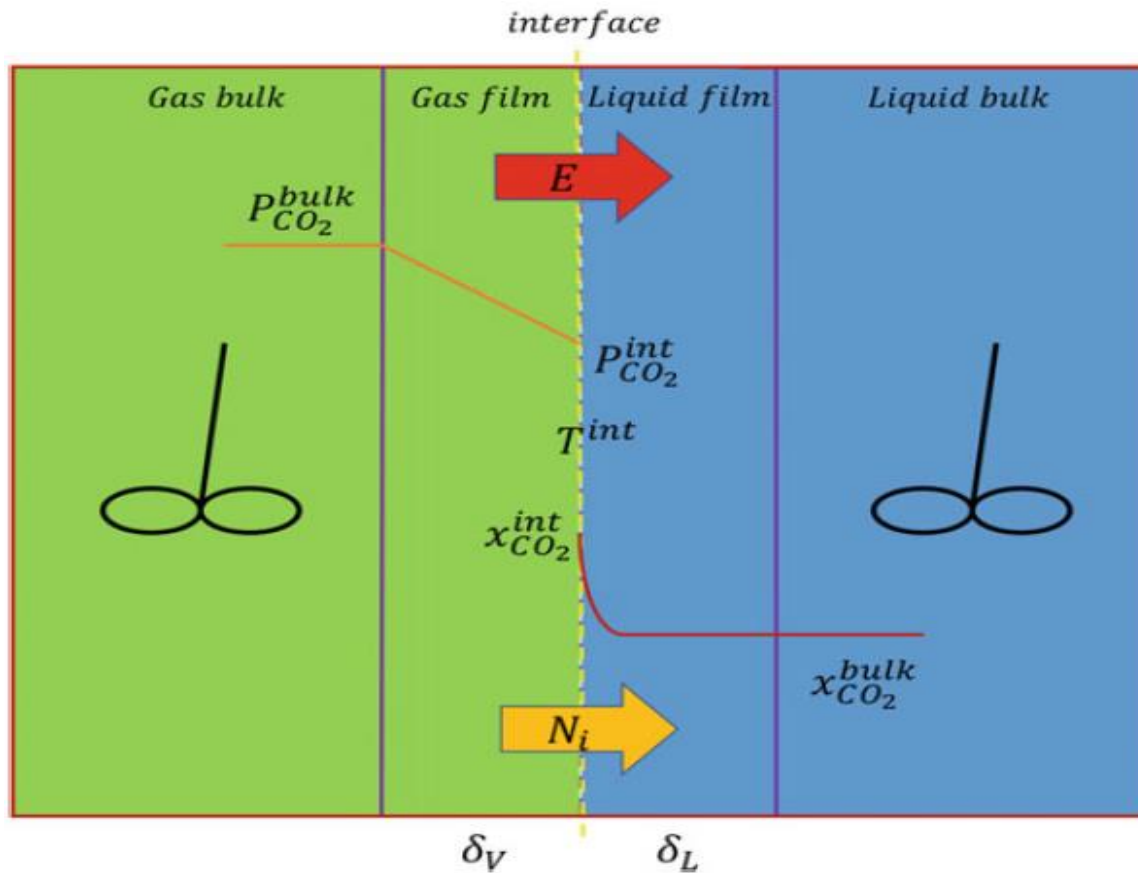
Εφόσον οι παροχές έχουν οριστεί, οι αντιδράσεις έχουν προσδιοριστεί το επόμενο βήμα είναι να προσδιοριστεί σαφώς το τι συμβαίνει στο εσωτερικό των πύργων. Προκειμένου να επιλεγεί μια σωστή μαθηματική περιγραφή της διεργασίας απαιτείται η χρήση ενός μοντέλου που να λαμβάνει υπόψιν τη μη ιδανικότητα στις θερμοδυναμικές ιδιότητες, τις χημικές αντιδράσεις, τις μεταφορές μάζας στη διεπιφάνεια, τις μεταφορές μάζας μεταξύ των δύο φάσεων και γενικότερα τη συμπεριφορά των ρευστών μέσα στον πύργο. Σ αυτό το υποκεφάλαιο θα δοθεί μεγαλύτερη βάση στο κομμάτι που αφορά τη μεταφορά μάζας στη διεπιφάνεια και μεταξύ των δύο φάσεων με τη παρουσία χημικής αντίδρασης. Με το RadFrac μοντέλο υπάρχουν δύο προσεγγίσεις που μπορούν να γίνουν. Η μία είναι αυτή της ισορροπίας και η άλλη του 'Rated based model'. Και στις δύο περιπτώσεις το ύψος του εκάστοτε πύργου διαιρείται σε τμήματα (stages ή segments) [55-56].

5.5.1 Μοντέλο ισορροπίας

Στο μοντέλο ισορροπίας υποτίθεται πως η αέρια και υγρή φάση είναι σε επαφή για αρκετό χρόνο προκειμένου να αποκατασταθεί η θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων σε κάθε διαφορετικό στάδιο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση της απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και ανάκτησης MEA η υπόθεση ότι αποκαθίσταται ισορροπία είναι ανεπαρκής λόγω της συνεχούς παρουσίας μεταφοράς μάζας και χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Όπως φαίνεται και από τη βιβλιογραφία το μέτρο Murphree είναι περίπου 0.2, συνεπώς αρκετά χαμηλό προκειμένου να γίνει η θεώρηση πως το σύστημα είναι σε ισορροπία [57].

5.5.2 Μοντέλο Rated-Based

Δεδομένου λοιπόν ότι η διεργασία είναι πολύ μακριά από την ισορροπία επιλέχθηκε το Rated-Based μοντέλο επίλυσης (και για τον πύργο απορρόφησης και για τον πύργο ανάκτησης) κατά το οποίο λαμβάνονται υπόψιν οι περιορισμοί σε ό,τι αφορά τον περιορισμό μεταφοράς μάζας εξαιτίας της ύπαρξης χημικής αντίδρασης. Επιπλέον αυτό το μοντέλο βασίζεται στη θεωρία των δύο φιλμ που αναπτύχθηκε από τους Lewis and Whitman. Η γραφική απεικόνιση ενός σταδίου (segment) γίνεται στην εικόνα 22. Αυτό που παρατηρείται είναι πως οι δύο φάσεις, χωρισμένες από μία διεπιφάνεια, είναι επίσης χωρισμένες από δύο ευκρινείς ζώνες. Τη ζώνη της κύριας μάζας της φάσης (gas bulk) και του αντίστοιχου φιλμ (gas film). Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονισθεί πως τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας είναι διαφορετικά για τις αντίστοιχα διαφορετικές ζώνες. Ισοζύγια τύπου CSTR αντιδραστήρα πραγματοποιούνται για τις κύριες μάζες (bulk) ενώ για τη διεπιφάνεια και τα φιλμ χρησιμοποιούνται οι εκτιμήσεις των Maxwell-Stefan [58-60].



Εικόνα 22: Γραφική απεικόνιση ενός Rated-based σταδίου για την απορρόφηση

5.5.2.1 Μοντέλο για τις κύριες μάζες (bulk modeling)

Για το bulk modeling υιοθετήθηκε το μοντέλο αναμιγμένης ροής (mixed flow) με σκεπτικό να αντιμετωπιστεί ο κάθε πύργος σαν συστοιχία από CSTR αντιδραστήρες

5.5.2.2 Μοντέλο για τα φιλμ – αντιστάσεις

Όπως φαίνεται στην εικόνα 22 τα δύο φιλμ σχετίζονται με το μολαρικό κλάσμα του διοξειδίου του άνθρακα στον πύργο απορρόφησης. Γίνεται αντιληπτό πως εξαιτίας της έλλειψης αντιδράσεων στην αέρια φάση, το προφίλ είναι γραμμικό. Μετά όμως την απορρόφηση του στην υγρή φάση παρατηρείται πως αντιδρά γρήγορα με τη ΜΕΑ. Αυτό δικαιολογεί και την απότομη μη γραμμική συμπεριφορά του προφίλ στο υγρό φιλμ. Για να περιγράψουν αυτές οι διαφορετικές συμπεριφορές μεταξύ των δύο φιλμ υπάρχουν διαφορετικές διαθέσιμες επιλογές προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεκριμένες αντιστάσεις σε κάθε φιλμ. Πιο συγκεκριμένα για το αέριο φιλμ χρησιμοποιείται το ‘‘Option Film’’ καθώς δεν εμφανίζονται αντιδράσεις σε αυτήν την περιοχή. Σε αυτήν την περίπτωση η μόνη αντίσταση που εμφανίζεται είναι λόγω μεταφοράς μάζας λόγω διάχυσης. Στην περίπτωση του υγρού φιλμ, εξαιτίας της ύπαρξης γρήγορης χημικής αντίδρασης το φιλμ πρέπει να διακριτοποιηθεί και να προσδιοριστούν αρκετές ακόμη παράμετροι προκειμένου να περιγράψει σωστά η απότομη πτώση του μολαρικού κλάσματος του διοξειδίου του άνθρακα. Για αυτόν τον λόγο, μέσω του Aspen Plus και της διακριτοποίησης του υγρού φιλμ λαμβάνονται ταυτόχρονα υπόψιν και η αντίσταση λόγω μεταφορά μάζας αλλά και η ύπαρξη χημικής αντίδρασης

5.5.2.3 Μοντελοποίηση φιλμ και διακριτοποίηση υγρού φιλμ

Για τη διακριτοποίηση του φιλμ πρέπει να καθοριστεί ένα συγκεκριμένος αριθμός από διαφορετικά σημεία. Ο επιπλέον καθορισμός συγκεκριμένων παραμέτρων είναι πολύ σημαντικός για την ορθή επιλογή των σημείων διακριτοποίησης. Από φυσικής σκοπιάς, εφόσον οι αντιδράσεις στο υγρό φιλμ είναι ταχύτατες το προφίλ του μολαρικού κλάσματος αναμένεται να είναι απότομο και πολύ κοντά στη διεπιφάνεια. Έτσι είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί ένας μικρός αριθμός σημείων ο οποίος θα τοποθετηθεί όσον το δυνατόν πιο κοντά στην διεπιφάνεια παρά ένας μεγάλος αριθμός διεσπαρμένων σημείων. Ακριβώς

για αυτό το λόγο επιλέγεται το ‘geometric discretization’ στον πίνακα του Rated Based model. Για να γίνει σωστή και αποτελεσματική διακριτοποίηση πρέπει να οριστούν τρεις παράμετροι:

1. Reaction Condition Factor (RCF). Αυτή η παράμετρος είναι μεταξύ του 0 και 1. Όσο πιο κοντά στη διεπιφάνεια λαμβάνει χώρα η αντίδραση τόσο μεγαλύτερο είναι το RCF. Στη συγκεκριμένη εργασία το RCF θεωρήθηκε 0.9.
2. Αριθμός σημείων διακριτοποίησης. Στη συγκεκριμένη εργασία θεωρήθηκαν 5 σημεία.
3. Film Discretization Ratio (FDR). Αυτή η παράμετρος ορίζει το πλάτος των σταδίων στο υγρό φιλμ. Πιο συγκεκριμένα για τιμές μεγαλύτερες του 1 τα στάδια γίνονται μικρότερα και είναι πιο κοντά στη διεπιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να συγκεντρωθούν τα σημεία διακριτοποίησης όσο πιο κοντά γίνεται στη διεπιφάνεια. Στη συγκεκριμένη εργασία το FDR θεωρήθηκε 10.

5.5.2.4 Εκτίμηση – Υπολογισμός παραμέτρων για το Rated based model

Ένας σημαντικός παράγοντας που ξεχωρίζει τη χρήση της Rated based προσέγγισης από αυτή της ισορροπίας είναι πως πρέπει να εκτιμηθούν – προσδιοριστούν κάποιες χαρακτηριστικές παράμετροι. Εφόσον προσδιορισθούν όλα τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά καθώς επίσης και το είδος του packing, πρέπει να επιλεγθεί μια σειρά από συσχετισμούς προκειμένου να υπολογιστούν οι παρακάτω παράμετροι:

1. Wetted surface area. Αυτή η παράμετρος ουσιαστικά υπολογίζει τη διαθέσιμη επιφάνεια εναλλαγής μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης
2. Material and energy coefficients. Αυτοί οι συντελεστές ορίζονται ως η αναλογία μεταξύ του συντελεστή διάχυσης (μεταφορά μάζας) ή της θερμικής αγωγιμότητας (μεταφορά ενέργειας) και του πάχους του φιλμ προκειμένου να υπολογιστούν οι ροές μεταφοράς στη διεπιφάνεια.

3. Fractional liquid hold-up. Αυτή η παράμετρος αντικατοπτρίζει το ποσοστό του ελευθέρου όγκου που καταλαμβάνεται από το υγρό. Είναι πολύ βασική παράμετρος για το σωστό υπολογισμό και έλεγχο των όγκων που λαμβάνουν χώρα τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας.

Παρακάτω παρατίθεται το παράρτημα από το Aspen Plus με τις συγκεκριμένες παραμέτρους που έχουν προσδιορισθεί για τον πλήρη ορισμό του προβλήματος:

Chilton-Colburn averaging parameter	<input type="text" value="0.0001"/>
Transfer condition factor	<input type="text" value="0.5"/>
Reaction condition factor	<input type="text" value="0.9"/>
Film discretization option	<input type="text" value="Geometric"/>
Film discretization ratio	<input type="text" value="10"/>
Flow model condition factor (top)	<input type="text" value="0.5"/>
Flow model condition factor (bottom)	<input type="text" value="0.5"/>
Flow model transition factor	<input type="text" value="0.2"/>
<input type="checkbox"/> Mixed flow model on intermediate feed stages	

Internals option	<input type="text" value="INT-1"/>	Section	<input type="text" value="CS-1"/>
<input checked="" type="checkbox"/> Design mode to calculate column diameter			
Base stage	<input type="text" value="5"/>		
Base flood	<input type="text" value="0.8"/>		

▶	Section	CS-1
▶	Start stage	1
▶	End stage	20
▶	Type	Packed
▶	Diameter	0.56
▶	Diameter units	meter
▶	Rate-based calculation	<input checked="" type="checkbox"/>
▶	Flow model	<i>Mixed</i>
▶	– Tuning Factors	
▶	Interfacial Area	<i>1</i>
▶	Heat transfer factor	<i>1</i>
▶	Average flow path factor	
▶	Liquid mass transfer coefficient factor	<i>1</i>
▶	Vapor mass transfer coefficient factor	<i>1</i>
▶	– Liquid Phase	
▶	Film resistance	Discretize film
▶	Number of discretization points	<i>5</i>
▶	Film non-ideality correction	<input type="checkbox"/>
▶	– Vapor Phase	
▶	Film resistance	Consider film
▶	Number of discretization points	
▶	Film non-ideality correction	<input type="checkbox"/>
▶	– Correlation Methods	
▶	– Mass Transfer	
▶	Mass transfer coefficient method	Brf-85
▶	Correlation Id/User Number	
▶	– Heat Transfer	
▶	Heat transfer coefficient method	<i>Chilton and Colbu...</i>
▶	Correlation Id/User Number	
▶	– Interfacial Area	
▶	Interfacial area method	Brf-85
▶	Correlation Id/User Number	
▶	– Mass Transfer Correlation Parameters (Packing Only)	
▶	Critical surface tension	
▶	Critical surface tension units	<i>dyne/cm</i>
▶	Billet and schutes CL	
▶	Billet and schutes CV	

Παράρτημα 1: Πλήρης προσδιορισμός παραμέτρων για το Rated - Based model

Κεφάλαιο 6: Σχεδιασμός πύργου απορρόφησης

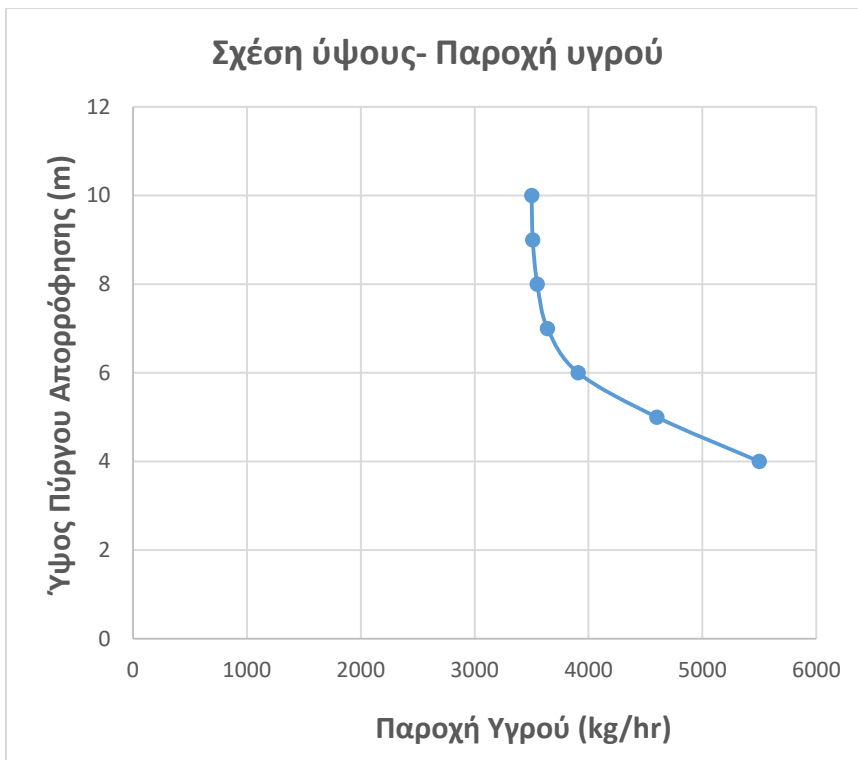
Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται ο σχεδιασμός του πύργου απορρόφησης σε σύστημα διοξειδίου του άνθρακα – ΜΕΑ. Ο μεγαλύτερος προβληματισμός για το σχεδιασμό του πύργου απορρόφησης αφορά την ελάχιστη παροχή υγρού που απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί 80% δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Ακόμη για το σωστό σχεδιασμό του πύργου απαιτείται να βρεθεί η θερμοκρασιακή προεξοχή καθώς και η θερμοκρασιακή μελέτη κατά το ύψος του πύργου ώστε ο πύργος να λειτουργεί σωστά. Εφόσον υπολογιστεί η αναλογία υγρού προς αέριο, προσδιορίζεται η τελική αναλογία που θα χρησιμοποιηθεί για την παρούσα διεργασία. Έπειτα υπολογίζεται το ύψος και η διάμετρος του πύργου.

6.1 Υπολογισμός ελάχιστης παροχής υγρού

Ο υπολογισμός της ελάχιστης παροχής υγρού έγινε πρακτικά με το σκεπτικό ότι αρχικά χρησιμοποιείται ένας πύργος πολύ μεγάλου ύψους. Θεωρητικά όσο μεγαλύτερο το ύψος του πύργου τόσο μεγαλύτερη και η επιφάνεια εναλλαγής άρα τόσο λιγότερο και το απαιτούμενο υγρό για την επίτευξη του στόχου της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα σαν ‘‘άπειρο ύψος’’ θεωρήθηκαν τα 10 μέτρα πύργου όπου εκεί έγιναν και οι πρώτοι υπολογισμοί. Μέσω του Aspen υπολογίστηκε πως για 80% δέσμευση διοξειδίου η απαιτούμενη παροχή υδατικού διαλύματος ΜΕΑ με συγκέντρωση 0.1 mol/L είναι 3500 Kg/hr. Υπενθυμίζεται σε αυτό το σημείο πως η παροχή αερίου που πρέπει να καθαριστεί είναι καθορισμένη (2000 kg/hr). Ο υπολογισμός της ελάχιστης παροχής έγινε ουσιαστικά με δοκιμή και σφάλμα καθώς στην προσπάθεια να επιτευχθεί ο στόχος του 80% η παροχή αυξανόταν η μειωνόταν αναλόγως προκειμένου να επιτευχθεί όσο το δυνατό το πιο κοντινό αποτέλεσμα. Εφόσον προσδιορίστηκε η ελάχιστη παροχή υγρού για μέγιστο ύψος 10 μέτρων ακολούθησαν προσομοιώσεις για τον υπολογισμό των απαιτούμενων παροχών

σε ύψη μικρότερα των 10 μέτρων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σχέση παροχής υγρού ύψους και διαμέτρου για 80% δέσμευση διοξειδίου.

ΣΧΕΣΗ ΥΨΟΥΣ - ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ ΠΑΡΟΧΗΣ		
Liquid(kg/hr)	Height(m)	Diometer(m)
3500	10	0.56
3510	9	0.551384
3550	8	0.551979
3640	7	0.552724
3910	6	0.555353
4600	5	0.564797
5500	4	0.569559



Εικόνα 23: Σχέση ύψους- διαμέτρου με παροχή υγρού.

Συμπερασματικά βάσει των αποτελεσμάτων φαίνεται πως από τα 10 έως και τα 6 μέτρα η απόδοση δεν επηρεάζεται τόσο από το ύψος του πύργου καθώς η παροχή παραμένει σαν τιμή πολύ κοντά στην ελάχιστη τιμή της. Μειώνοντας το ύψος όμως κάτω από τα 6 μέτρα παρατηρείται ότι αυξάνεται κατά πολύ η απαίτηση σε παροχή υγρού. Όπως θα παρηρηθεί στα επόμενα κεφάλαια αυτή η συμπεριφορά επηρεάζει ιδιαίτερα και την απαιτούμενη ενέργεια για τη συνέχεια της διεργασίας.

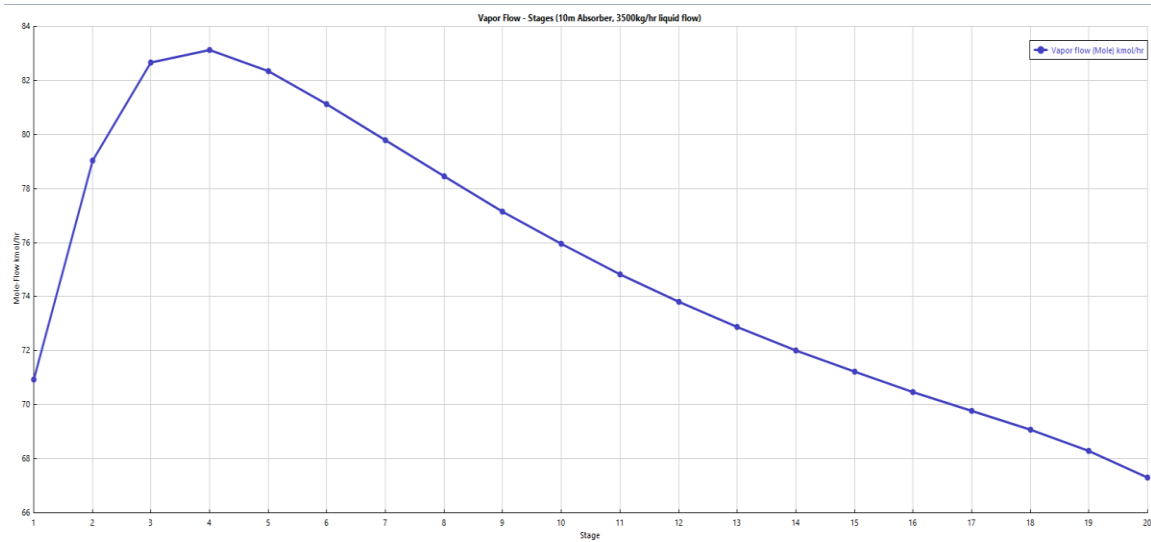
6.2 Υπολογισμός διαμέτρου του πύργου απορρόφησης

Για τον υπολογισμό της διαμέτρου μέσω Aspen κρίνεται απαραίτητο να ορισθούν δύο έννοιες. Η πρώτη είναι το Base flood και η δεύτερη είναι το Base stage.

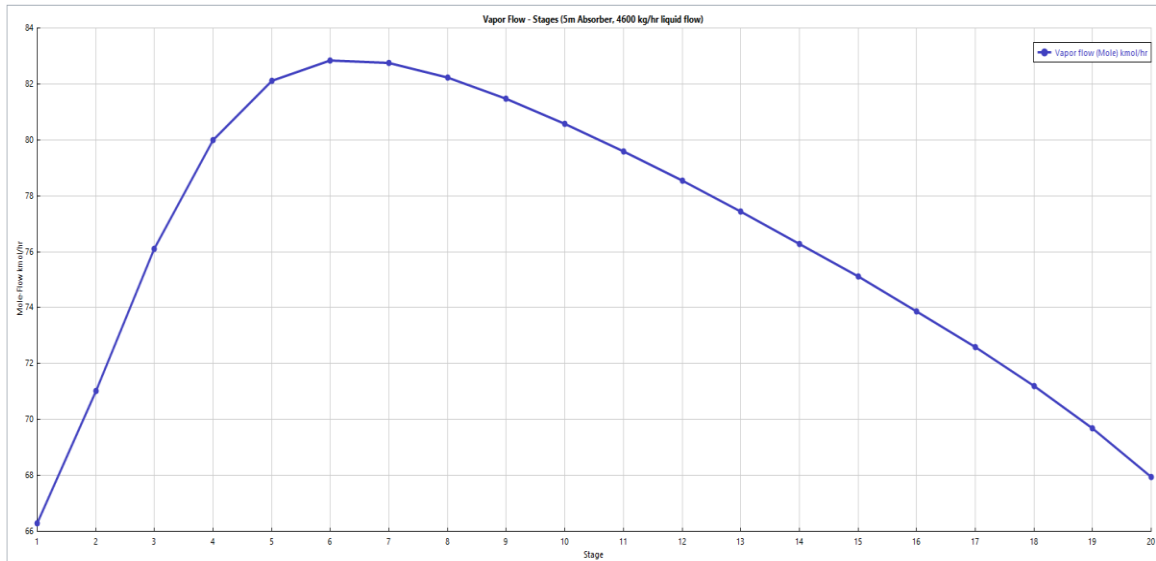
- Base flood: Αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσοστό επί της ταχύτητας που θα πλημμύριζε το κάθε στάδιο. Σε αυτήν την εργασία, η ταχύτητα αερίου είναι το 80% της ταχύτητας πλημμύρας και είναι σε όλο τον πύργο σταθερή τιμή..
- Base stage: Ο υπολογισμός της διαμέτρου της στήλης πραγματοποιείται με αναφορά σε ένα συγκεκριμένο σημείο της στήλης. Συνήθως, αυτό το σημείο αντιστοιχεί στο τμήμα της στήλης που είναι πιο έντονο, δηλαδή το σημείο όπου ο ρυθμός ροής αερίου / ατμού φτάνει τη μέγιστη τιμή του. Καθώς η διαδικασία απορρόφησης χαρακτηρίζεται από εξώθερμες αντιδράσεις που προκαλούν εξάτμιση νερού, η μέγιστη ροή ατμών δεν θα είναι ούτε στο επάνω μέρος ούτε στο κάτω μέρος του πύργου, αλλά σε κάποιο σημείο μέσα στη στήλη όπου συμβαίνουν οι περισσότερες αντιδράσεις.

Για τον υπολογισμό της διαμέτρου το Aspen δίνει την επιλογή να το υπολογίσει το ίδιο. Κατά την προσομοίωση όμως πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στο στάδιο το οποίο παρουσιάζεται η μεγαλύτερη παροχή αερίου. Πιο συγκεκριμένα αλλάζοντας τα δεδομένα κατά τη διεργασία (παροχή, ύψος) παρατηρείται και διαφορετική συμπεριφορά κατά το ύψος του πύργου (εικόνα 24-25). Αυτό σημαίνει πως στην πρώτη περίπτωση για τον

υπολογισμό της διαμέτρου πρέπει να θεωρηθεί ως στάδιο υπερχειλίσης το στάδιο 4 (base stage 4) ενώ στη δεύτερη περίπτωση πρέπει να θεωρηθεί το στάδιο 6 (base stage 6)



Εικόνα 24: Παροχή αερίου για κάθε στάδιο του πύργου για 10 μέτρα ύψος πύργου και 3500Kg/hr παροχή υγρού.



Εικόνα 25: Παροχή αερίου για κάθε στάδιο του πύργου για 5 μέτρα ύψος πύργου και 4600 Kg/hr παροχή υγρού.

Βάσει αποτελεσμάτων παρατηρείται πως η διάμετρος δεν αλλάζει σημαντικά αλλάζοντας την παροχή σε αντίθεση με το ύψος που επηρεάζεται σημαντικά. Μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση σε αυτό το σημείο είναι πως σε περίπτωση που γινόταν προσομοίωση για διάμετρο μεγαλύτερη της διαμέτρου που υπολογίζει το Aspen (για τα ίδια εννοείται δεδομένα) η αποδοτικότητα του πύργου δεν άλλαξε. Αυτό σημαίνει πως βάσει της παροχής υγρού υπάρχει μια αποτελεσματική διάμετρος κάθε φορά η οποία μεγιστοποιεί τον καθαρισμό, και από εκεί και πέρα δεν υπάρχει νόημα στην αύξηση του μεγέθους της διαμέτρου με ελπίδα την καλύτερη απόδοση του πύργου. Για αυτόν ακριβώς το λόγο απαιτείται πολύ μεγάλη προσοχή στο στάδιο υπερχειλίσης.

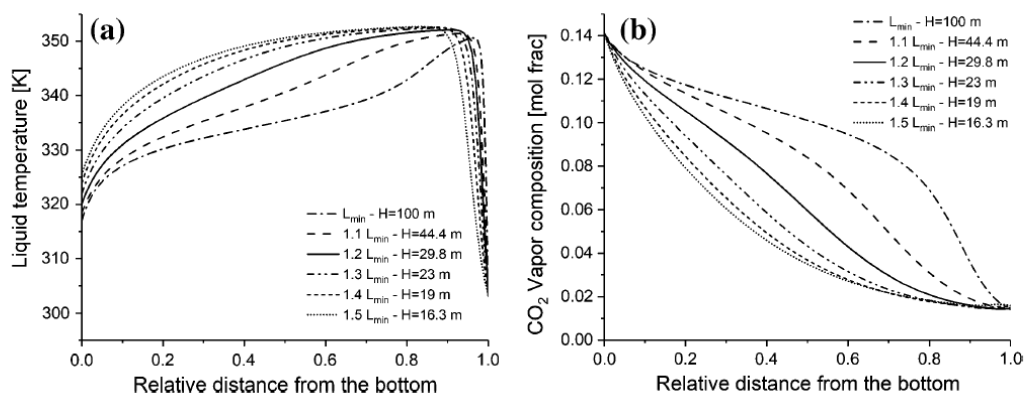
6.3 Θερμοκρασιακή προεξοχή (Temperature bulge)

Η διαδικασία απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ΜΕΑ χαρακτηρίζεται από έντονα φαινόμενα μεταφορά θερμότητας, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που σχετίζονται με τις αντιδράσεις (εξώθερμες στη περίπτωση της χημικής απορρόφησης) και την εξάτμιση - συμπύκνωση του νερού. Για το λόγο αυτό, το προφίλ θερμοκρασίας του πύργου εμφανίζει συνήθως έντονη διόγκωση. Η θέση και το μέγεθος αυτής της διόγκωσης δίνει σημαντικές ενδείξεις για τη συμπεριφορά της διεργασίας. Επίσης η διόγκωση αυτή έχει σημαντικές επιπτώσεις στο σχεδιασμό του πύργου. Τα χαρακτηριστικά της διόγκωσης επηρεάζονται από διαφορετικούς παράγοντες και ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες είναι η αναλογία υγρού προς αέριο (L/V). Τα πιθανά σενάρια σύνδεσης θερμοκρασιακής διόγκωσης και αναλογίας υγρού αερίου είναι τα παρακάτω

- $L/V < 5$: η διόγκωση βρίσκεται στο πάνω μέρος της στήλης και η λιγότερη κινητήρια δύναμη υπάρχει στο κάτω μέρος της στήλης. Η διόγκωση δεν επηρεάζει την διεργασία. (Εικόνα 26)
- $5 < L/V < 6$: η διόγκωση βρίσκεται στη μέση της στήλης. Τα προφίλ θερμοκρασίας δεν παρουσιάζουν καθαρή διόγκωση ούτε στο πάνω μέρος ή στο κάτω μέρος του απορροφητή. Το σχήμα της καμπύλης δείχνει μία ήπια διόγκωση κατανεμημένη σε όλη τη στήλη. Η ελάχιστη κινητήρια δύναμη τείνει να εμφανίζεται κάπου στη μέση της στήλης. Σε αυτήν την περίπτωση, η θερμοκρασιακή διόγκωση επηρεάζει την απόδοση του απορροφητή. Επιπλέον, σε αυτήν την κατάσταση η κλίση της θερμοκρασίας είναι πολύ μικρή κατά μήκος της στήλης και πλησιάζει το μηδέν. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι ο πύργος δεν λειτουργεί σωστά, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της στήλης είναι σχεδόν ισοθερμικό και δεν χρησιμοποιείται. (Εικόνα 26)

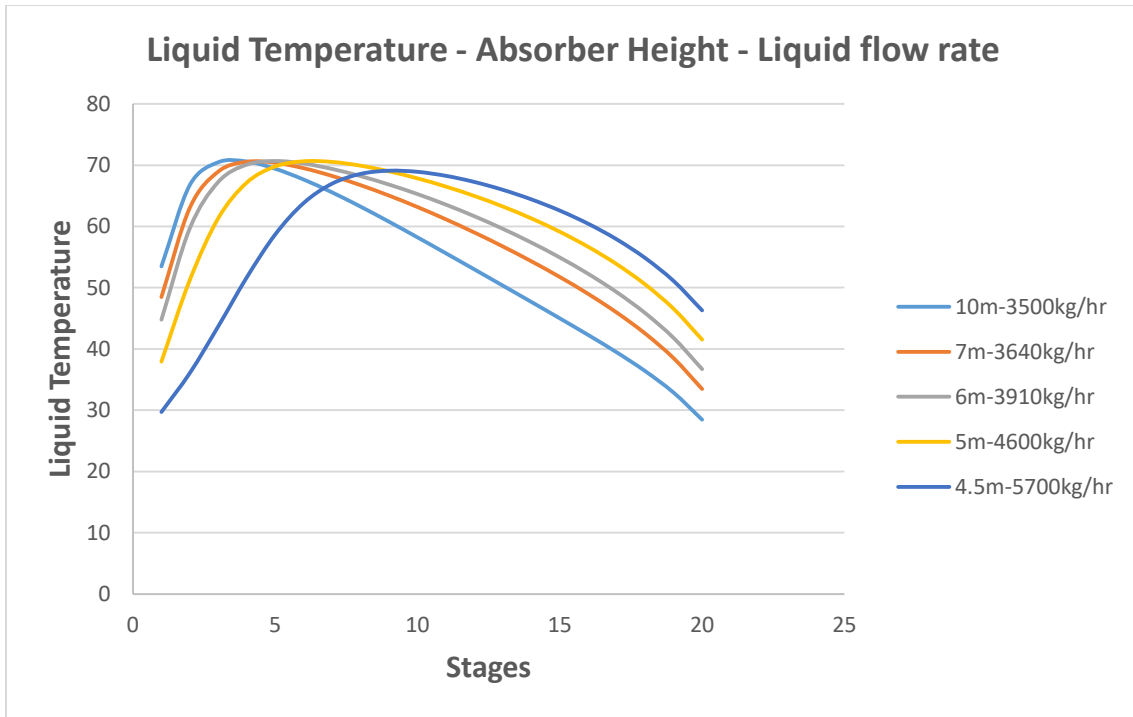
- $L/V > 6$: η διόγκωση βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης και η λιγότερη κινητήρια δύναμη υπάρχει στο πάνω μέρος του πύργου. Η διόγκωση θερμοκρασίας δεν επηρεάζει την απόδοση της στήλης. (Εικόνα 26)

Η πρώτη κατάσταση επαληθεύεται συνήθως σε στήλες γεμάτες με δομημένο ‘packing’, δεδομένου ότι λόγω της υψηλότερης επιφάνειας, η απαιτούμενη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί με χαμηλή τιμή λόγου L / V . Από την άλλη πλευρά, όταν οι στήλες γεμίζουν με τυχαίο ‘packing’, απαιτείται υψηλότερος λόγος L / V για να επιτευχθεί ο απαιτούμενος διαχωρισμός [61-62]

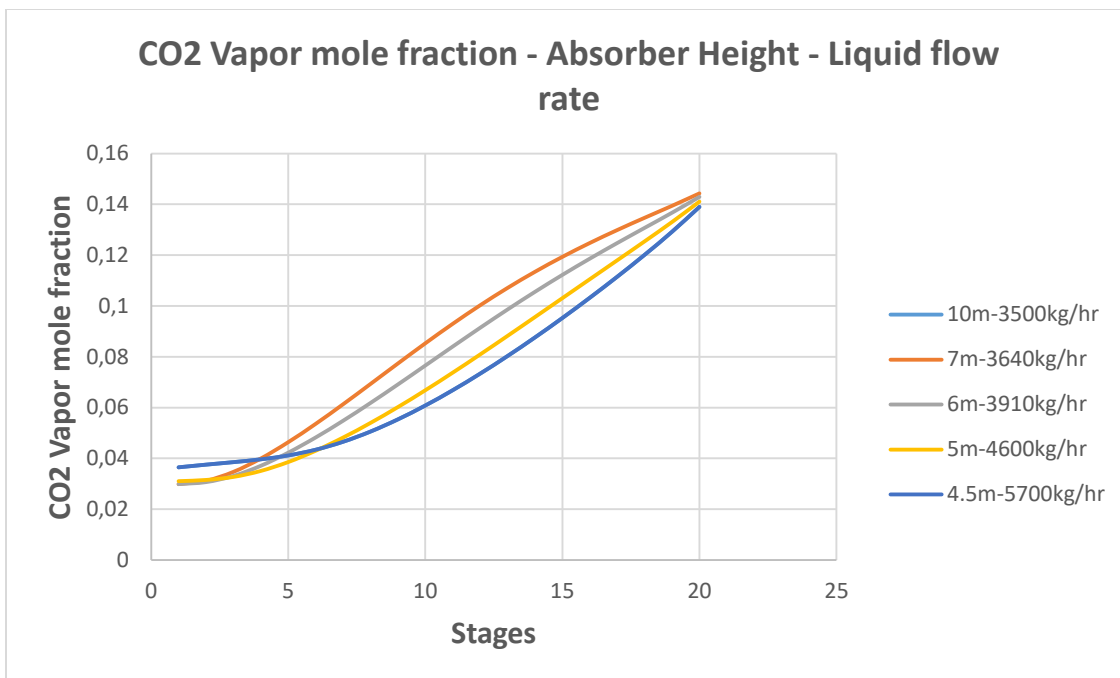


Εικόνα 26-27: Συσχέτιση θερμοκρασίας, σύστασης διοξειδίου του Άνθρακα με διαφορετική αναλογία L/V

Σε σύγκριση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα παρακάτω παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα για την παρούσα διπλωματική εργασία. (εικόνα 28,29)



Εικόνα 28: Συσχέτιση θερμοκρασίας υγρού με ύψος πύργου και παροχή υγρού.



Εικόνα 29: Συσχέτιση συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση με ύψος πύργου και παροχή υγρού.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από την εικόνα 27, το προφίλ θερμοκρασίας τείνει να εξομαλύνεται με την αύξηση της υγρής παροχής δηλαδή, με την αύξηση της αναλογίας L/V. Με άλλα λόγια, η διόγκωση της θερμοκρασίας γίνεται λιγότερο εμφανής με την αύξηση του ρυθμού ροής του διαλύτη. Μπορεί να παρατηρηθεί πως για τιμές μεγαλύτερες του 4200kg/hr το ισοθερμοκρασιακό φάσμα μεγαλώνει και αυτό έχει άμεσο αντίκρυσμα και στο δεύτερο διάγραμμα που αφορά τη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα στα ισοθερμοκρασιακά κομμάτια του πρώτου διαγράμματος προκύπτει το συμπέρασμα πως ο πύργος δεν είναι αποδοτικός και αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα του διοξειδίου, καθώς στα αντίστοιχα στάδια παρατηρείται πως η συγκέντρωσή παραμένει σταθερή. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επαληθεύεται η παραπάνω θεωρία αλλά φαίνεται να μην υπάρχει τόσο έντονη διαφορά εξαιτίας της μικρής μεταβολής του ύψους πύργου που πραγματοποιείται συγκριτικά με τη μεταβολή που γίνεται στη

βιβλιογραφία. Ωστόσο και στην διεργασία που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική φαίνεται πως η αύξηση της παροχής διαλύτη προκαλεί την αναμενόμενη εξομάλυνση και στο διάγραμμα θερμοκρασίας υγρού.

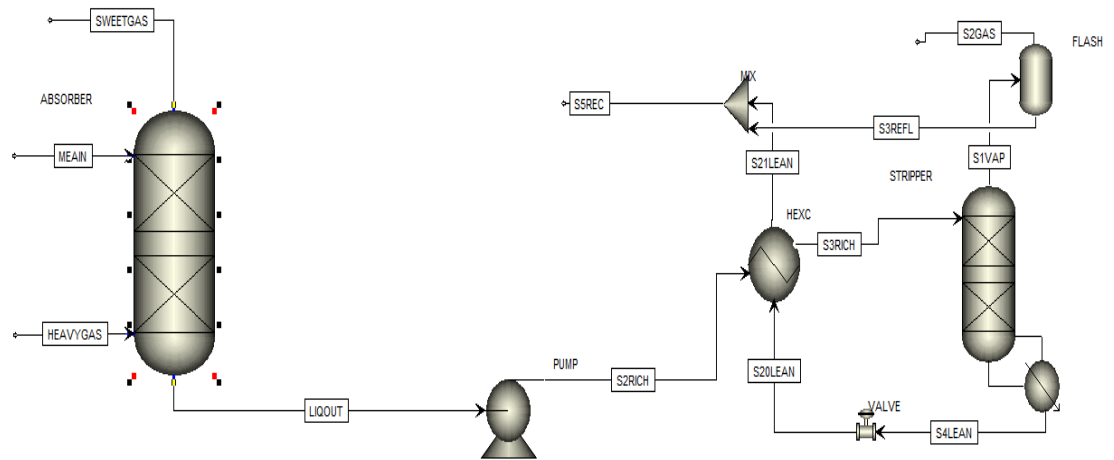
Κεφάλαιο 7: Σχεδιασμός πύργου αναγέννησης υδατικού διαλύματος ΜΕΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται ο σχεδιασμός του πύργου αναγέννησης σε σύστημα διοξειδίου του άνθρακα – ΜΕΑ. Ο μεγαλύτερος προβληματισμός για το σχεδιασμό του πύργου είναι το τελικό του ύψος και η ενέργεια που απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί 80% επιπλέον δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Ακόμη για το σωστό σχεδιασμό του πύργου απαιτείται να βρεθεί η θερμοκρασιακή μελέτη κατά το ύψος του πύργου ώστε ο πύργος να λειτουργεί σωστά. Εφόσον προσδιορισθεί η ποσότητα υγρού για την οποία θα λειτουργήσει η διεργασία, προσδιορίζεται το απαιτούμενο ύψος, το distillate rate, η διάμετρος του πύργου και οι ενεργειακές απαιτήσεις του reboiler. Στη συγκεκριμένη ενότητα έχουν υπολογιστεί δύο διαφορετικές περιπτώσεις σχεδιασμού. Η πρώτη αφορά παροχή 1.2 φορές την ελάχιστη παροχή για την οποία ικανοποιείται το πιο ομαλό θερμοκρασιακό προφίλ βάσει της εικόνας 28. Η δεύτερη περίπτωση αφορά το σχεδιασμό του stripper για παροχή κατά την οποία υπάρχει η μικρότερη χωροταξική απαίτηση, δηλαδή το χαμηλότερο ύψος πρώτου πύργου που είναι 5 μέτρα.

7.1 Διαμόρφωση διεργασίας απογύμνωσης

Ο ρόλος του τμήματος απογύμνωσης είναι η αναγέννηση του πλούσιου σε CO₂ διαλύματος που φτάνει από τον πρώτο πύργο απορρόφησης. Σε αυτήν την περίπτωση ο διαχωριστικός παράγοντας είναι ο ρυθμός ροής ατμών που παράγεται από τον reboiler καθώς οι αντιδράσεις στη διαδικασία απογύμνωσης είναι ενδόθερμες. Επιπλέον, στην περίπτωση του συστήματος CO₂-ΜΕΑ, εφόσον το διοξείδιο του άνθρακα είναι αέριο, η μεταφορά μάζας του από την υγρή φάση στην ατμώδη δεν καταναλώνει θερμότητα. Στη συνέχεια, ενέργεια απαιτείται μόνο για την αντίστροφη αντίδραση απορρόφησης. Σε γενικές γραμμές, η διεργασία πρέπει να λειτουργεί στην υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία

όταν οι συνθήκες τροφοδοσίας είναι σταθερές. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, η διαμόρφωση του απογυμνωτή (stripper tower – desorber – πύργος απογύμνωσης) εξετάστηκε πριν από την ανάλυση του σχεδιασμού του πρώτου πύργου απορρόφησης. Συνοπτικά πάλι θα χρησιμοποιηθεί σαν υπολογιστικό μοντέλο το Rate based model και η σχεδιαστική διαδικασία θεωρεί πως η ελάχιστη παροχή ατμών που απαιτείται για να επιτευχθεί η επιθυμητή ανάκτηση είναι για 10 μέτρα ύψος πύργου απογύμνωσης. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως από βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρονται περιπτώσεις στις οποίες μέρος του νερού που ανακτάται στον συμπυκνωτή -flash επιστρέφεται στην κορυφή του πύργου ως reflux. Εφόσον όμως το reflux εισέρχεται στην στήλη σε αισθητά χαμηλότερη θερμοκρασία συγκριτικά με την τροφοδοσία του πύργου απορρόφησης είναι αναπόφευκτο να παρατηρείται χαμηλότερη θερμοκρασία στην κορυφή του πύργου. Αυτό έχει σαν συνέπεια να απαιτείται περισσότερη ενέργεια από τον reboiler προκειμένου να θερμάνει το ψυχρό reflux και επίσης απαιτείται μεγαλύτερη διάμετρος του πύργου για τον ίδιο λόγο. Για τους παραπάνω λόγους προτείνεται η ανάμειξη του υγρού εξόδου από τον συμπυκνωτή – flash με το καθαρό διάλυμα (lean solvent) που προκύπτει από την έξοδο του εναλλάκτη θερμότητας (Εικόνα 30) [63-64]



Εικόνα 30: Διάγραμμα ροής διεργασίας CO₂ – υδατικού διαλύματος MEA

7.2 Συνθήκες λειτουργίας του πύργου ανάκτησης MEA

Μετά τη διαμόρφωση του απογυμνωτή, είναι απαραίτητο να οριστούν κάποιες ακόμη παράμετροι λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διαδικασίας πριν από το σχεδιασμό. Αυτές οι παράμετροι συζητούνται ξεχωριστά στις επόμενες ενότητες.

7.2.1 Πίεση λειτουργίας

Συνήθως, ο απογυμνωτής λειτουργεί σε πίεση υψηλότερη από την ατμοσφαιρική. Αυτό είναι λόγω του γεγονότος ότι η θερμότητα της απορρόφησης του CO₂ από MEA είναι σχεδόν δύο φορές η θερμότητα του νερού από εξάτμιση. Στη συνέχεια, σύμφωνα με το

Εξίσωση Clausius-Clapeyron, η πίεση ατμών CO₂ αυξάνεται πολύ πιο γρήγορα σε σύγκριση με την τάση ατμών του νερού. Για το λόγο αυτό, ο απογύμνωτής πρέπει να λειτουργεί σε υψηλότερη πίεση σε σύγκριση με τον απορροφητή, προκειμένου να επιτευχθούν υψηλότερες θερμοκρασίες και να ευνοηθεί η μεταφορά του CO₂ πάνω έναντι του νερού. Ωστόσο, υπάρχει ένα όριο στην τιμή πίεσης που επιβάλλεται από τη θερμοκρασία αποδόμησης του MEA. Αυτή η τιμή ορίστηκε στα 495,15 K σύμφωνα με την Alie, αν και ο Ντέιβις και ο Ροσέλ τόνισαν ότι η αποδόμηση είναι μικρή όταν η θερμοκρασία του flash διατηρείται κάτω των 383,15 K. Για το λόγο αυτό, η πίεση στηλών πρέπει να ρυθμιστεί στην υψηλότερη δυνατή τιμή που εγγυάται πως φτάνει τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη αλλά απέχει από τη θερμοκρασία αποικοδόμησης του διαλύτη. Για συγκέντρωση 0.1 mol/L υδατικό διάλυμα MEA αυτή η πίεση αντιστοιχεί σε 1,8 bar, και αυτή η τιμή καθορίστηκε στον πύργο αναγέννησης [65].

7.2.2 Θερμοκρασία συμπυκνωτή – flash

Ένα αέριο μείγμα που περιέχει κυρίως CO₂ και H₂O εξέρχεται από την κορυφή του απογυμνωτή. Αυτή η ροή αποστέλλεται στον μερικό συμπυκνωτή – flash separator, όπου το CO₂ συμπυκνώνεται στην αέρια φάση ενώ το νερό ανακτάται στην υγρή φάση. Υποθέτοντας τη διαθεσιμότητα νερού ψύξης στα 298,15 K, η θερμοκρασία του συμπυκνωτή ρυθμίζεται στα 308,15 K. Με αυτήν την προδιαγραφή, εξασφαλίζεται μια συγκέντρωση CO₂ στο αέριο 96 mol%. (Εικόνα 31)

The image shows a software interface with several tabs: 'Specifications' (selected), 'Flash Options', 'Entrainment', 'PSD', 'Utility', and 'Comments'. The 'Flash specifications' section contains the following fields:

- Flash Type: Temperature (selected), Pressure
- Temperature: 308.1 K
- Pressure: 0 bar
- Duty: kW
- Vapor fraction: (empty)

The 'Valid phases' section contains a dropdown menu with 'Vapor-Liquid' selected.

Εικόνα 31: Προσδιορισμός συνθηκών για το flash separating

7.2.3 Απόδοση του πύργου ανάκτησης

Ο απογυμνωτής πρέπει να έχει σχεδιαστεί για να δεσμεύει την ποσότητα CO₂ που παρέχεται από τον πρώτο πύργο απορρόφησης. Η δέσμευση μεγαλύτερης ποσότητας θα οδηγούσε σε μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας. Από την άλλη πλευρά, η δέσμευση χαμηλότερης ποσότητας θα οδηγούσε σε πιο βρώμικο διάλυμα και κατά συνέπεια σε υψηλότερο ρυθμό ροής διοξειδίου στον πρώτο πύργο απορρόφησης. Για την παρούσα εργασία ο βαθμός καθαρισμού του διαλύματος ανάκτησης έχει καθοριστεί στο 80%.

7.3 Ανάλυση λειτουργίας πύργου ανάκτησης

7.3.1 Χαρακτηρισμός υδατικού διαλύματος πριν την είσοδο στον πύργο ανάκτησης

Για την επεξήγηση αυτής της ενότητας, σαν πρώτη περίπτωση θεωρείται πως η διεργασία πραγματοποιείται για παροχή υγρού περίπου 1.2 φορές την ελάχιστη παροχή. Συνεπώς η παροχή λειτουργίας είναι 4200 kg/hr υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. Στην εικόνα 32 περιγράφονται αναλυτικά οι προδιαγραφές του ‘πλούσιου’ διαλύματος πριν την είσοδο του στον συμπιεστή. Πριν την είσοδο του στον stripper το διάλυμα συμπιέζεται στα 1.8 bar και η θερμοκρασία αρχικά ορίζεται σαν θερμοκρασία βρασμού. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως συνήθως η τροφοδοσία για τον stripper είναι κορεσμένο υγρό [66].

Variable	Value
Mass Flows(Kg/hr)	4369.62
Temperature(K)	311.98
Pressure(bar)	1.01325
CO2(mol frac)	0.043
MEA(mol frac)	0.1
H2O(mol frac)	0.857

Εικόνα 32: Χαρακτηριστικά διαλύματος πριν τον συμπιεστή

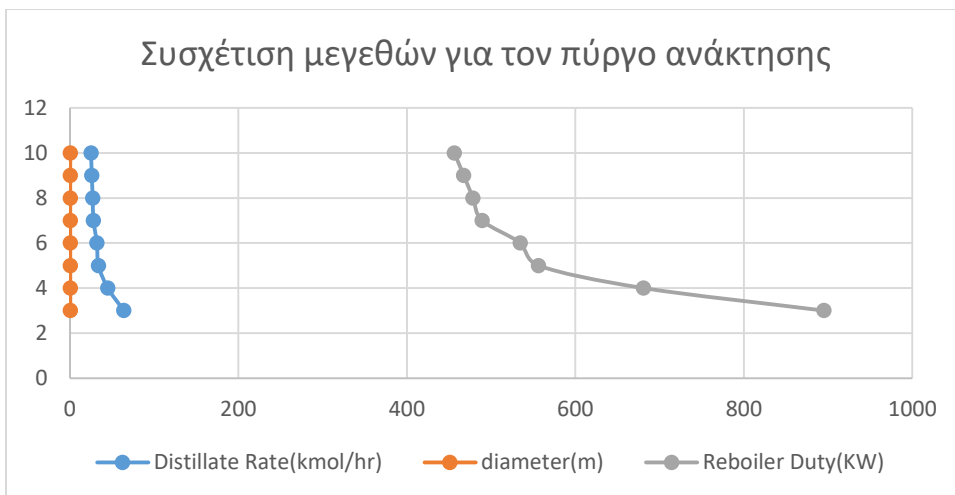
7.3.2 Συσχέτιση ανάκτησης με ύψος πύργου ανάκτησης

Όπως στα παραπάνω κεφάλαια σχεδιάστηκε ο πρώτος πύργος απορρόφησης αντίστοιχα και σε αυτήν την ενότητα θα σχεδιασθεί και ο πύργος ανάκτησης (RadFrac model, rated base model). Πιο συγκεκριμένα για τη διαστασιολόγηση του πύργου απαιτείται πρώτα να υπολογιστεί η ελάχιστη απαιτούμενη παροχή διαλύτη για την απαιτούμενη απόδοση. Η ελάχιστη παροχή προσδιορίζεται για άπειρο ύψος πύργου που σαν παραδοχή θεωρείται 10

μέτρα ύψους. Έπειτα για παροχή 1.2 της ελάχιστης παροχής (για τον πρώτο πύργο) υπολογίζονται οι διαστάσεις του δευτέρου πύργου για επίσης 80% επιπλέον δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Για αυτήν την περίπτωση παρατίθεται παρακάτω (εικόνα 33,34) η συσχέτιση ύψους, διαμέτρου moles ατμοποίησης (distillate rate) και απαίτηση ενέργειας για το reboiler για την επίτευξη του στόχου.

Stripper Height (m)	Distillate rate (kmol/hr)	Diameter(m)	Reboiler Duty (KW)
10	25	0.37	456.304
9	26	0.373	467.469
8	27	0.376	478.494
7	28	0.379	489.325
6	32	0.391	534.611
5	34	0.396	556.272
4	45	0.427	680.722
3	64	0.474	894.984

Εικόνα 33: Συσχετισμός ύψους, διαμέτρου, distillate rate με απαίτηση ενέργειας για το reboiler

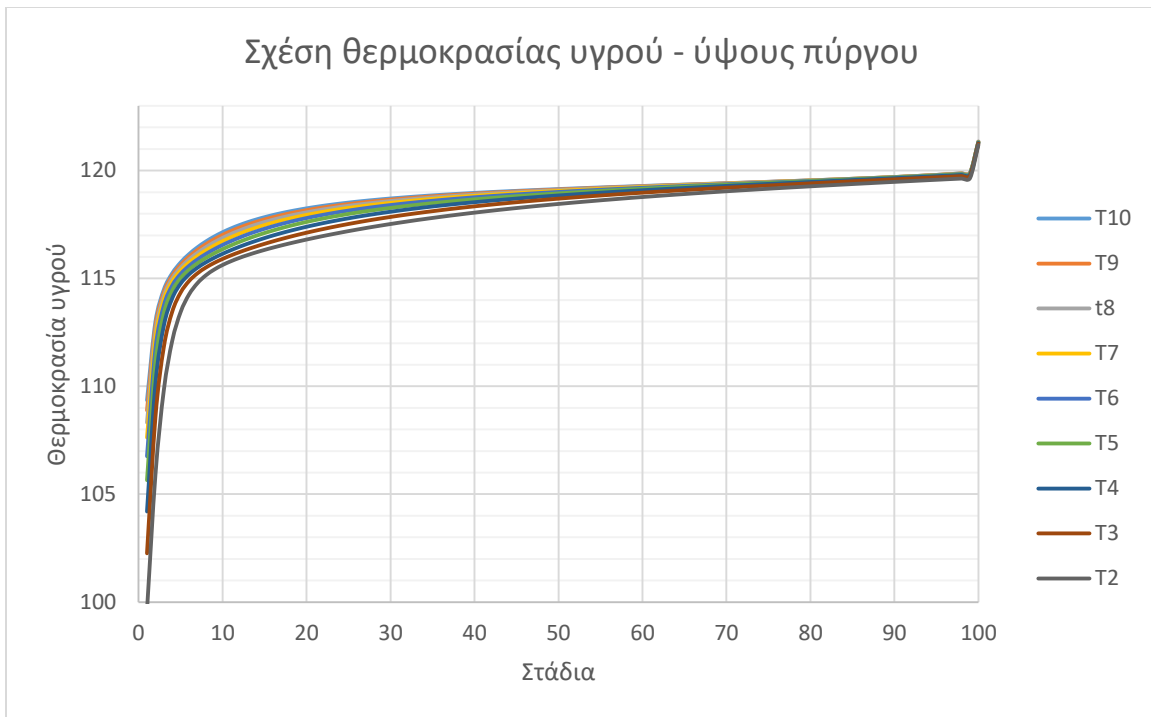


Εικόνα 34: Γραφική απεικόνιση της εικόνας 33

Σε αυτό το σημείο θα γίνει ανάλυση για τον τρόπο λειτουργίας του reboiler στον stripper και τον τρόπο σχεδιασμού του μέσω Aspen. Πιο συγκεκριμένα ο στόχος του πύργου έχει τεθεί στο 80%. Σχεδιαστικά επιλέγεται ο αριθμός των kmol/hr που ατμοποιούνται από το reboiler ώστε το τελικό μίγμα το οποίο εξέρχεται από το mixer να έχει καθαριστεί κατά 80 % από το διοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται με συνεχόμενα τρεξίματα μέχρις ότου ικανοποιηθεί ο στόχος. Επίσης, ο stripper είναι ουσιαστικά ένας ακόμη πύργος υγρού αερίου και η παροχή αερίου καθορίζεται από το distillate rate που επιλέγεται. Για αυτό το λόγο άλλωστε όσο αυξάνεται το distillate rate αυξάνεται και η απαίτηση σε ενέργεια από τον reboiler.

Όσον αφορά τη διάμετρο, ο υπολογισμός της πραγματοποιείται ακριβώς όπως και στον πρώτο πύργο απορρόφησης. Σε αυτήν την περίπτωση όμως είναι σαφές πως η μεγαλύτερη παροχή αερίου είναι στον πάτο του πύργου καθώς εκεί βρίσκεται το reboiler.

Από την ανάλυση των παραπάνω εικόνων προκύπτει το συμπέρασμα πως αρχικά η διάμετρος δεν επηρεάζεται από τα διαφορετικά ύψη καθώς επίσης και το distillate rate δεν φαίνεται να έχει μεγάλη μεταβολή. Από την άλλη πλευρά παρατηρείται πως για ύψος ανάκτησης κάτω των 7 μέτρων η απαιτούμενη ενέργεια αλλάζει σημαντικά με την μείωση του ύψους. Πέρα όμως από την σχεδιαστική παράμετρο της απαιτούμενης ενέργειας σημαντικό είναι να αποφασιστεί σχεδιαστικά το ύψος πύργου. Σε αυτό το σημείο πρέπει να παρατηρηθεί η θερμοκρασία του υγρού σε όλο το ύψος του πύργου προκειμένου να προσδιορισθεί η συμπεριφορά του και η σωστή του λειτουργία. Σε θεωρητικό επίπεδο το ενδιαφέρον σε αυτό το σημείο είναι στο θερμοκρασιακό προφίλ που παρουσιάζει η υγρή φάση καθ' όλο το ύψος του πύργου. Όπως και στον σχεδιασμό του πρώτου πύργου απορρόφησης ενδείκνυται να αποφεύγονται οι επιλογές πύργων στους οποίους παρατηρούνται ισοθερμοκρασιακά τμήματα καθώς σε αυτά τα σημεία δεν λαμβάνει χώρα η επιθυμητή αντίδραση. Παρατίθεται λοιπόν η συσχέτιση του θερμοκρασιακού προφίλ του stripper για διαφορετικά ύψη πύργου ανάκτησης (εικόνα 35)

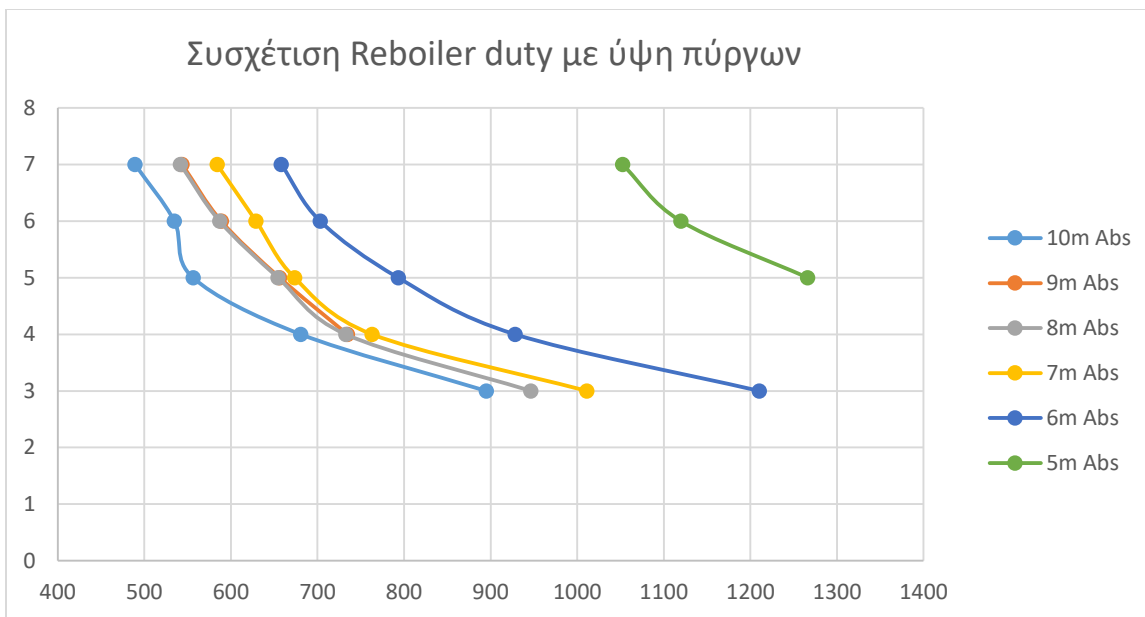


Εικόνα 34: Θερμοκρασιακό προφίλ υγρής φάση για διαφορετικά ύψη stripper

Παρατηρώντας την εικόνα 34 προκύπτει το συμπέρασμα πως για όλα τα πιθανά ύψη ο πύργος ανάκτησης λειτουργεί άρτια. Αυτό σημαίνει πως δεν υπάρχει σχεδιαστικός περιορισμός όσον αφορά την σωστή λειτουργία και συνεπώς οι σχεδιαστικοί περιορισμοί μπορεί να αφορούν είτε τις ενεργειακές απαιτήσεις είτε τους εκάστοτε χωροταξικούς περιορισμούς. Σε αυτό το σημείο υπενθυμίζεται πως στο αντίστοιχο στάδιο σχεδιασμού του πρώτου πύργου απορρόφησης το temperature bulge ήταν σαφές στο αντίστοιχο διάγραμμα (εικόνα 28) [67-68].

7.3.3 Συσχέτιση διαφορετικών παροχών με τις σχεδιαστικές παραμέτρους του πύργου ανάκτησης

Στην αμέσως προηγούμενη ενότητα παρατέθηκε ο σχεδιασμός του πύργου ανάκτησης για δεδομένη παροχή υγρού η οποία ικανοποιούσε τη σωστότερη λειτουργία του πρώτου πύργου απορρόφησης. Με μια γενικότερη ματιά όμως στην εικόνα 28 γίνεται αντιληπτό πως σε κανένα διάγραμμα δεν υπάρχουν έντονα ισοθερμοκρασιακά τμήματα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορούν να θεωρηθούν και άλλοι διαφορετικοί συνδυασμοί μεταβλητών ικανοί να ολοκληρώσουν τον επικείμενο σχεδιασμό. Σε αυτήν την περίπτωση εφόσον έχει λυθεί το πρόβλημα της σωστής λειτουργίας του πρώτου πύργου θέτονται δύο διαφορετικά σχεδιαστικά προβλήματα. Το πρώτο είναι το θέμα του περιορισμού ύψους (δηλαδή χωροταξικό θέμα) και το δεύτερο είναι το κομμάτι των ενεργειακών απαιτήσεων. Στην παρακάτω ανάλυση θα προκύψει το συμπέρασμα πως επίπαρόλο που κάθε πύργος ξεχωριστά μπορεί να φαίνεται λειτουργικός προκύπτουν προβλήματα είτε στην ενεργειακή ολοκλήρωση του διαγράμματος ροής είτε στη μη ικανοποίηση του στόχου για εκ νέου 80% διαχωρισμό στο υδατικό μίγμα. Πιο συγκεκριμένα παρακάτω παρατίθενται πίνακες στους οποίους φαίνεται η συσχέτιση ύψους του πρώτου πύργου απορρόφησης με τις παραμέτρους του πύργου ανάκτησης (εικόνα 35).



Εικόνα 35: Συσχέτιση απαιτούμενης ενέργειας του reboiler για διαφορετικά ύψη του πρώτου πύργου απορρόφησης

Σαν επεξήγηση του παραπάνω διαγράμματος στον άξονα Ψ είναι το ύψος πύργου ανάκτησης και κάθε διαφορετική καμπύλη περιγράφει την ενεργειακή απαίτηση συναρτήσει του διαφορετικού ύψους πύργου ανάκτησης. Αυτό που προκύπτει σαν συμπέρασμα είναι πως όσο μικρότερος είναι ο πρώτος πύργος απορρόφησης τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργειακή απαίτηση του reboiler για να επιτευχθεί ο στόχος του καθαρισμού. Αυτό συμβαίνει διότι όσο μικρότερος είναι ο πρώτος πύργος απορρόφησης τόσο μεγαλύτερη είναι η υγρή παροχή που απαιτείται. Όσο μεγαλύτερη όμως είναι η παροχή υγρού του πρώτου πύργου τόσο μεγαλύτερη είναι και η παροχή υγρού που απορρίπτεται και πάει προς καθαρισμό στον πύργο ανάκτησης. Όσο μεγαλύτερη λοιπόν είναι η παροχή υγρού στον πύργο ανάκτησης τόσο μεγαλύτερη είναι η απαίτηση του reboiler προκειμένου να ατμοποιήσει μέρος της παροχής αυτής. Σε αυτό το σημείο αξίζει

να παρατηρηθεί πως για παράδειγμα στα 5m πρώτου πύργου απορρόφησης (πράσινη καμπύλη) δεν μπορεί η διεργασία να ‘τρέξει’ για ύψος πύργου ανάκτησης χαμηλότερο από 5 μέτρα καθώς παρατηρείται temperature crossover στον εναλλάκτη θερμότητας. Σε αυτήν την περίπτωση λοιπόν η διεργασία παρουσιάζει πρόβλημα ενεργειακής ολοκλήρωσης. Βάσει όμως όλων των παραπάνω είναι δυνατόν να γίνει ο ισχυρισμός πως για την καλύτερη δυνατή προσέγγιση που αφορά τον χωροταξικό περιορισμό μπορούν να επιλεγθούν δύο πύργοι που και οι δύο είναι 5 μέτρα. Από ενεργειακής άποψης όμως αυτό φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή απαίτηση. Επεξηγώντας την παρούσα διεργασία έχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον η σύνδεση υψών των δύο πύργων. Συνοψίζοντας λοιπόν σε αυτήν την ενότητα η λογική σχεδιασμό διαχωρίζεται σε 3 διαφορετικές περιπτώσεις. Ένα το χωροταξικό περιορισμό , δύο τον ενεργειακό περιορισμό και τρία τη σωστή λειτουργία των δύο πύργων σε όλο το ύψος τους. Από άποψη ενέργειας είναι σαφές και από το παραπάνω διάγραμμα πως η ελάχιστη απαίτηση ενέργειας παρατηρείται στα μεγαλύτερα ύψη πύργων (γαλάζια καμπύλη για 10 μέτρα πρώτου πύργου απορρόφησης)

7.3.4 Αποτέλεσμα ανάκτησης MEA στη διεργασία.

Κατά την προσομοίωση λοιπόν ο στόχος της διεργασίας είναι να ανακτηθεί όσο περισσότερο MEA είναι δυνατόν. Ο στόχος του δεύτερο πύργου είναι 80% δέσμευση διοξειδίου και τελικά αξίζει να παρατηρηθεί το ποσοστό moles MEA τα οποία τελικά επιστρέφουν στη δεξαμενή. Για 5 μέτρα ύψος πρώτου πύργου απαιτείται παροχή MEA με συγκέντρωση 0.1 mole/L 4600 kg/hr. Σαν μολαρική παροχή αντικατοπτρίζεται ως 20.61 kmol/hr MEA και τα υπόλοιπα νερό. Στο τέλος της διεργασίας μετά τον καθαρισμό που γίνεται στον δεύτερο πύργο για 80% δέσμευση διοξειδίου η παροχή είναι 4514.15 Kg/hr. Η συγκέντρωση MEA σε αυτήν την παροχή είναι 0.1034 mol/L και του διοξειδίου του άνθρακα είναι 0.0079 mol/L και το υπόλοιπο νερό. Κάνοντας τους υπολογισμούς προκύπτει πως τα moles MEA που τελικά επιστρέφουν στη δεξαμενή είναι 20.43 kmol/hr

κάτι που σημαίνει πως πρακτικά ανακτάται σχεδόν όλη η ποσότητα ΜΕΑ η οποία χρησιμοποιείται για τον πρώτο πύργο απορρόφησης. Αυτός άλλωστε είναι και ένας από τους βασικότερους λόγους που επιλέγεται υδατικό διάλυμα ΜΕΑ για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα.

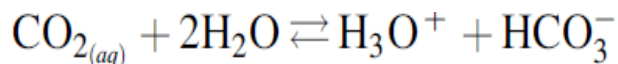
Κεφάλαιο 8: Ολοκλήρωση του διαγράμματος ροής

Σε αυτό το κεφάλαιο θα συζητηθεί ο σχεδιασμός του εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος διασυνδέει το τμήμα της χημικής απορρόφησης και το τμήμα απογύμνωσης. Στο πλαίσιο αυτό, αναλύεται η θερμοκρασία τροφοδοσίας του stripper σε σχέση με την επίδρασή της στις απαιτήσεις του reboiler. Στη συνέχεια το διάγραμμα ροής συμπληρώνεται από μία βαλβίδα που βρίσκεται μετά τον reboiler και από τον mixer που είναι το τελευταίο στοιχείο εξοπλισμού πριν την πλήρη ανάκτηση της MEA και την επιστροφή της στην δεξαμενή.

8.1 Επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου της παροχής στον πύργο ανάκτησης

Η θερμοκρασία τροφοδοσίας στον πύργο ανάκτησης παίζει σημαντικό ρόλο σε ό, τι αφορά την κατανάλωση ενέργειας. Στην πραγματικότητα, όταν αυξάνεται αυτή η θερμοκρασία, η διαδικασία ανάκτησης ευνοείται για δύο βασικούς λόγους:

1. Στην αντίδραση ισορροπίας που περιλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα



Ο σχεδιασμός του ελεύθερου διοξειδίου του άνθρακα ευνοείται αυξάνοντας την ποσότητα του ελεύθερου διοξειδίου του άνθρακα στην υγρή φάση. Επιπλέον η μεταφορά μάζας από την υγρή στην αέρια φάση ξεκινάει πριν η ροή εισέλθει στην είσοδο του stripper. Αυτό ευνοεί τον διαχωρισμό με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερο αέριο για τη διεργασία.

2. Οι αντιδράσεις απογύμνωσης, σε αντίθεση με αυτές της απορρόφησης, είναι ενδόθερμες. Επομένως, η υψηλότερη θερμοκρασία τροφοδοσίας αυξάνει τη θερμοκρασία στη στήλη και κατά συνέπεια τον ρυθμό των αντιδράσεων απογύμνωσης. Αυτό οδηγεί σε μείωση της ενέργειας που απαιτείται στη διαδικασία.

Βάσει της παραπάνω λογικής η θερμοκρασία εισόδου του διαλύματος στον πύργο ανάκτησης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη. Ωστόσο, η τιμή αυτή όμως έχει δύο πολύ σημαντικούς περιορισμούς που πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν.

1. Τη θερμοκρασία αποδόμησης που όπως έχει αναφερθεί παραπάνω είναι 395.15K
2. Το πρόβλημα του temperature crossover στον εναλλάκτη θερμότητας καθώς αυξάνεται η απαίτηση σε distillate rate για την επίτευξη του 80% καθαρισμού στον stripper

Το πρώτο πρόβλημα έχει ήδη συζητηθεί σε παραπάνω ενότητα και αφορά τη θερμοκρασία αποδόμησης του ΜΕΑ. Για αυτό το λόγο επιλέγεται πίεση 1.8 bar κατά την οποία η θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία αποδόμησης. Το δεύτερο πρόβλημα είναι ένα πρόβλημα το οποίο προέκυψε κατά τα συνεχή και επαναλαμβανόμενα τρεξίματα της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα το σκεπτικό σχεδιασμού για τον stripper ήταν να βρεθεί η απαιτούμενη ενέργεια, το ύψος και η διάμετρος για κάθε διαφορετικό ύψος πρώτου πύργου απορρόφησης. Αν για παράδειγμα θεωρηθεί η προσομοίωση για 5 μέτρα πρώτου πύργου απορρόφησης τότε βάσει της προσομοίωσης η διεργασία τρέχει μέχρι τα 5 μέτρα ύψος πύργου ανάκτησης. Η διεργασία στον stripper φαίνεται πως όσον αφορά τον στόχο του 80% μπορεί να πραγματοποιηθεί αλλά στην προσπάθεια να μειωθεί το ύψος του πύργου κάτω από 5 μέτρα προκύπτει το πρόβλημα του crossover temperature. Ουσιαστικά αυτό υποδηλώνει πως θα υπάρχει πρόβλημα λειτουργίας στον εναλλάκτη θερμότητας καθώς η θερμοκρασία εξόδου του θερμού ρεύματος είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία εισόδου του ψυχρού ρεύματος (εικόνα 36,37).

▶	Inlet stream		S2RICH	S20LEAN
▶	Exchanger side		COLD	HOT
▶	Outlet stream		S3RICH	S21LEAN
▶	Inlet temperature	C	41.3466	123.188
▶	Inlet pressure	bar	1.8	1.8
▶	Inlet vapor fraction		0	0.000676254
▶	Outlet temperature	C	93.9807	41.2097
▶	Outlet pressure	bar	1.8	1.8
▶	Outlet vapor fraction		0	0
▶	Duty	kW	244.716	-244.716

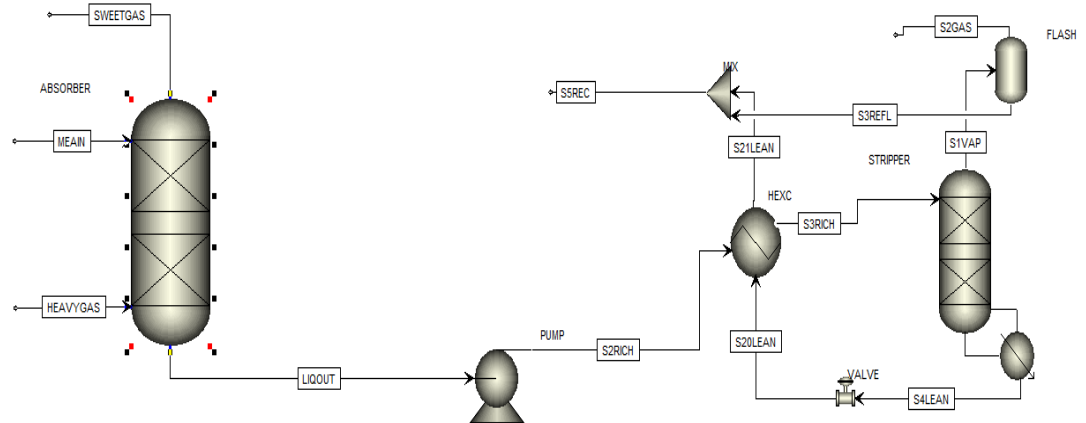
Εικόνα 36: Πίνακας αποτελεσμάτων από το Aspen με ύπαρξη προβλήματος temperature crossover

▶	Inlet stream		S2RICH	S20LEAN
▶	Exchanger side		COLD	HOT
▶	Outlet stream		S3RICH	S21LEAN
▶	Inlet temperature	C	41.3466	123.121
▶	Inlet pressure	bar	1.8	1.8
▶	Inlet vapor fraction		0	0.000677204
▶	Outlet temperature	C	93.9807	41.7323
▶	Outlet pressure	bar	1.8	1.8
▶	Outlet vapor fraction		0	0
▶	Duty	kW	244.716	-244.716

Εικόνα 37: Πίνακας αποτελεσμάτων από το Aspen για σωστή λειτουργία του εναλλάκτη θερμότητας

8.2 Υπόλοιπα τμήματα εξοπλισμού για την ολοκλήρωση του διαγράμματος ροής

Μετά τον reboiler όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής έχεις τοποθετηθεί μία βαλβίδα. Αυτό έχει επιλεγθεί σαν ρυθμιστικός εξοπλισμός και εξοπλισμός ασφαλείας για τη διεργασία. Τέλος στο τέλος της διεργασίας ανακύκλωσης έχει τοποθετηθεί ο mixer στον οποίο αναμιγνύονται τα υγρά και καθαρά από διοξείδιο διαλύματα όπου ενώνονται σε ένα και επανατοποθετούνται στη δεξαμενή του υδατικού διαλύματος MEA (εικόνα 38)



Εικόνα 38: Συνολικό διάγραμμα ροής

8.3 Λεπτομερής καταγραφή στοιχείων που αποτελούν τους δύο πύργους

Παρακάτω παρατίθενται οι πλήρεις πίνακες με τα αναλυτικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen plus για τον τελικό σχεδιασμό των δύο πύργων όσον αφορά τον χωροταξικό περιορισμό. Συνεπώς επιλέχθηκε ο συνδυασμός υψών που είχε τη μικρότερη απαίτηση σε ύψος.

Για τον πρώτο πύργο απορρόφησης:

Variable	Value
Application	Absorber
Height(m)	5
diameter(m)	0.57
Internal type	Packed
Packing type	MELLAPAK
Vendor	SULZER
Material	STANDARD
Dimension	250Y

Εικόνα 39: Προσδιορισμός πύργου απορρόφησης

Για τον stripper:

Variable	Value
Application	Stripper
Height(m)	5
diameter(m)	0.56
Internal type	Packed
Packing type	MELLAPAK
Vendor	SULZER
Material	STANDARD
Dimension	250Y
Distillation Rate(kmol/hr)	93
Reboiler Duty(KW)	1266.26

Εικόνα 40: Προσδιορισμός πύργου ανάκτησης

Κεφάλαιο 9: Σκοπός, συμπεράσματα εργασίας και προτάσεις για εμβάθυνση

9.1 Σκοπός και συμπεράσματα εργασίας

Ο σκοπός της εργασίας ήταν να σχεδιασθεί μία ολοκληρωμένη εγκατάσταση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα η οποία θα ήταν δυνατόν να εγκατασταθεί σε ένα πλοίο. Δεδομένης της νομοθεσίας που υπάρχει για την ελάχιστη συγκέντρωση σε υδρόθειο στις εκπομπές, στις νομοθεσίες των επόμενων ετών αναμένεται να μπει και η ετήσια εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. Σε αυτή τη λογική λοιπόν και με τη βοήθεια του προγράμματος Aspen Plus έγινε μία ολοκληρωμένη μελέτη η οποία αναδεικνύει το εάν είναι εφικτό ή όχι από χωροταξικής σκοπιάς να γίνει η συγκεκριμένη εγκατάσταση στα πλαίσια του πλοίου. Ενδιαφέρον σε αυτό το σημείο έχει πως σε βιβλιογραφικά δεδομένα η διεργασία διοξειδίου-MEA λάμβανε χώρα σε βιομηχανίες ακόμα και 500 MW, συνεπώς ήταν αναμενόμενο πως η συγκεκριμένη διεργασία θα έδινε τα επιθυμητά αποτελέσματα για 80% διαχωρισμό αλλά δεν ήταν καθόλου δεδομένο το ελάχιστο απαιτούμενο ύψος των δύο πύργων προκειμένου η εγκατάσταση να είναι εφικτή. Σε αυτό το σημείο η εργασία αποτελεί τον πυρήνα του σχεδιασμού για μία εγκατάσταση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα καθώς έχει θεωρηθεί η ιδανική κατάσταση πώς το καυσαέριο προς καθαρισμό περιέχει μόνο Άζωτο (85% mol/L) και το υπόλοιπο διοξείδιο και η παροχή 2000 kg/hr είναι η μέση παροχή για μία diesel ναυτική μηχανή. Ακόμη σε αυτό το απλοποιημένο σενάριο θεωρήθηκε πως η πίεση είναι ατμοσφαιρική και ότι η θερμοκρασία είναι στους 40°C. Για το κομμάτι που αφορά το διάλυμα MEA, επιλέχθηκε υδατικό διάλυμα MEA 0.1 mol/L το οποίο είναι πολύ κοντά στα 30% w/w (όριο πάνω από το οποίο το διάλυμα γίνεται ιδιαίτερος διαβρωτικό). Για τον προσδιορισμό του προβλήματος και για την χρηστικότητα της παρούσας εργασίας, στόχος ήταν να σχεδιαστεί μία διεργασία η οποία θα ήταν και υλοποιήσιμη σε μεγάλο βαθμό (σε πραγματικές καταστάσεις) αλλά θα αποτελούσε και τη βάση για το σχεδιασμό της ίδιας της διεργασίας εάν το καύσιμο περιείχε και πιο σύνθετες ενώσεις. Ακόμη τα αποτελέσματα

που έχουν προκύψει από τον συγκεκριμένο σχεδιασμό έχουν συγκριθεί ποιοτικά με αντίστοιχα αποτελέσματα στη βιομηχανία με διαφορετικά φυσικά τάξη μεγέθους. Αυτό σημαίνει πως πέρα από την πρακτική εφαρμογή του σχεδιασμού και την εγκατάσταση σε ένα πλοίο η συγκεκριμένη εργασία μπορεί να αποτελέσει μια έμπρακτη προσομοίωση μιας συνολικής και ολοκληρωμένης δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ΜΕΑ και να φανεί λειτουργική μέσω της σύγκρισης της με πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα.

Δομώντας λοιπόν όλο το φυσικό και μαθηματικό μοντέλο για τη συγκεκριμένη διεργασία το επόμενο στάδιο ήταν να σχεδιαστεί η διεργασία ανάκτησης με έναν δεύτερο πύργο απορρόφησης καθώς και οι ενεργειακές απαιτήσεις για την σχεδόν εξολοκλήρου ανάκτηση της ΜΕΑ. Για τον δεύτερο πύργο απορρόφησης τέθηκε σαν στόχος ο επιπλέον καθαρισμός του stream κατά 80% και αυτό είχε ως αποτέλεσμα την σχεδόν αμελητέα συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα και σχεδόν την πλήρη ανάκτηση των moles ΜΕΑ που χρησιμοποιήθηκαν στον πρώτο πύργο. Όπως αναφέρθηκε και στα κεφάλαια 7 και 8 στον σχεδιασμό του stripper παίζει καθοριστικό ρόλο η θερμοκρασία εισόδου της υγρής παροχής (Θερμοκρασία κορεσμένου υγρού) και η πίεση εισόδου να είναι στα 1.8 bar. Κατά τα συνεχόμενα τρεξίματα της διεργασία παρατηρήθηκε πως για ύψος πρώτου πύργου 5m εάν ο δεύτερος πύργος είναι κάτω από 5m τότε εμφανίζεται πρόβλημα temperature crossover στον εναλλάκτη θερμότητας.

Ακόμη, ένα ζήτημα που δόθηκε μεγάλη σημασία στη συγκεκριμένη εργασία είναι το κατά πόσο οι δύο πύργοι απορρόφησης λειτουργούν σωστά σε όλο το ύψος τους. Συχνό πρόβλημα κατά το σχεδιασμό πύργων απορρόφησης είναι πως η μεγαλύτερη έμφαση δίνεται κυρίως στον απώτερο στόχο-σκοπό για τον οποίο δημιουργείται η διεργασία (νομοθετικοί περιορισμοί) αλλά δεν δίνεται η πρέπουσα σημασία στη σωστή λειτουργία των πύργων σε όλο το ύψος τους. Πιο συγκεκριμένα μέσω των θερμοκρασιακών προφίλ των πύργων γίνεται αντιληπτό το αν η διεργασία λειτουργεί ομαλά, όπως έχει αναφερθεί λεπτομερέστερα στα κεφάλαια 6,7.

Επιπρόσθετα ένα από τα δυσκολότερα κομμάτια του σχεδιασμού της συγκεκριμένης διεργασίας ήταν ο καθορισμός των ελεύθερων μεταβλητών του προβλήματος. Πιο συγκεκριμένα οι συνολικές μεταβλητές που έπρεπε να προσδιορισθούν ήταν όλα τα χαρακτηριστικά των παροχών, το ύψος, η διάμετρος και οι ενεργειακές απαιτήσεις. Μέσα από τη συνολική μελέτη που έχει γίνει στη συγκεκριμένη εργασία δεν είναι απαραίτητο να προταθεί πως οι δύο πύργοι 5 και 5 μέτρα αντίστοιχα είναι το σωστότερο ή το μόνο αποτέλεσμα. Πιο συγκεκριμένα, θέτοντας ως ανώτερο όριο τα 10 m υπάρχουν πολλά διαφορετικά ζεύγη υψών που ικανοποιούν τον απαιτούμενο στόχο. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε το ζευγάρι με τα μικρότερα ύψη είναι πως σαν τελικός σχεδιασμός και εφόσον η λειτουργία των πύργων είναι ομαλή τότε ο βασικότερος περιορισμός είναι χωροταξικός. Δεδομένο όμως είναι πως σε ενεργειακό επίπεδο η εξοικονόμηση χώρου οδηγεί στην μεγαλύτερη ενεργειακή απαίτηση.

Τέλος, ένα ακόμη ενδιαφέρον συμπέρασμα που προέκυψε κατά την προσομοίωση στο Aspen Plus και δεν ήταν αρχικά αναμενόμενο, αφορά τον υπολογισμό της διαμέτρου των πύργων. Πιο συγκεκριμένα εάν δοθεί σαν δεδομένο στο Aspen Plus το στάδιο με τη μεγαλύτερη ροή ατμών τότε υπολογίζεται η απαιτούμενη διάμετρος για την υλοποίηση της εκάστοτε διεργασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διάμετρος να μην είναι πλέον μεταβλητή καθώς πλέον είναι output κατά τη διεργασία. Το σημαντικό εδώ είναι πως η αρχική θεώρηση για έναν πύργο απορρόφησης είναι πως όσο αυξάνεται ο όγκος του τόσο βελτιώνεται και η απόδοση του. Το αποτέλεσμα που προκύπτει όμως αντιτίθεται με αυτή τη “λογική” θεώρηση καθώς υπάρχει η απαιτούμενη διάμετρος για την εκάστοτε διεργασία και συνεπώς μόνο αυξάνοντας το ύψος βελτιώνεται η απόδοση.

Κλείνοντας και συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά το σχεδιασμό της διεργασίας είναι πως για τον καθαρισμό του καυσαερίου (ροής 2 tn/hr, μολαρικού κλάσματος 15% CO₂ και 85% N₂, θερμοκρασίας 40 °C και ατμοσφαιρικής πίεσης) κατά 80% σε διοξείδιο του Άνθρακα σχεδιάζεται πύργος απορρόφησης 5 μέτρων και για την διεργασία ανάκτησης MEA σχεδιάζεται πύργος ανάκτησης επίσης 5m με ενεργειακή απαίτηση για το reboiler 1266.26 KW. Σημειώνεται πως κατά την διεργασία ανάκτησης

στο υδατικό διάλυμα εισόδου, ο στόχος καθαρισμού του διοξειδίου είναι 80% και το ποσοστό ανάκτησης ΜΕΑ πάνω από 95%.

9.2 Προτάσεις για περαιτέρω εμβάθυνση

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω αυτή η εργασία αποτελεί την βάση της μελέτης και του σχεδιασμού για μια διεργασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα σε stream καυσαερίου με υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. Για μελλοντικές διεργασίες με μεγαλύτερες παροχές εάν η χωροταξική μελέτη αποτελεί και πάλι βασικό στοιχείο σχεδιασμού τότε μία πρόταση είναι να σχεδιασθούν δύο όμοιοι πύργοι σε παράλληλη συνδεσμολογία. Με αυτό τον τρόπο θα μειωθεί η προς καθαρισμό παροχή στον εκάστοτε πύργο με αποτέλεσμα να μειωθεί και το απαιτούμενο ύψος του εκάστοτε πύργου.

Μία ακόμη πρόταση για τη βελτίωση του πρώτου πύργου είναι η προθέρμανση της παροχής καυσαερίου. Στην παρούσα εργασία θεωρήθηκε πως είναι 40°C (θερμοκρασία που θεωρήθηκε ως θερμοκρασία περιβάλλοντος για τις συνθήκες στο μηχανοστάσιο ενός πλοίου).

Επιπλέον για την καλύτερη ενεργειακή απόδοση της διεργασίας ίσως αποτελούσε μια έξυπνη ιδέα η αξιοποίηση του ατμού που παράγεται κατά την διεργασία flash που λαμβάνει χώρα μετά τον stripper καθώς το ρεύμα αυτό είναι πολύ κοντά στους 40 °C.

Πέρα από την ενεργειακή βελτίωση της παρούσας διεργασίας και δεδομένου πως η ναυτιλία πασχίζει να εφαρμόσει τη νομοθεσία για το υδρόθειο με την εγκατάσταση scrubbers, κρίνεται πολύ ενδιαφέρον η συγκεκριμένη διεργασία να συμπεριλάβει και να επικεντρωθεί στο τι συμβαίνει σε περίπτωση που το καύσιμο περιέχει νιτρικές και θειούχες ενώσεις. Πριν από αυτό το βήμα όμως θα ήταν πολύ ενδιαφέρον αυτή η προσομοίωση να πραγματοποιηθεί για καυσαέριο που να περιλαμβάνει όλες τις υπαρκτές ενώσεις σε συγκεντρώσεις που έχουν παρατηρηθεί από υπαρκτά δείγματα καυσαερίων.

Βιβλιογραφία

- [1] Γιάννης Ζιώμας, Ατμόσφαιρα – Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Εσωτερικές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2007
- [2] Οδηγία 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου της 24ης Σεπτεμβρίου 1996 σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης
- [3] J. G. Ibanez, Περιβαλλοντική Χημεία – Θεμελιώδεις Έννοιες, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2018
- [4] Zhong, W., & Haigh, J. D. (2013). The greenhouse effect and carbon dioxide. *Weather*, 68(4), 100–105. <https://doi.org/10.1002/wea.2072>
- [5] Moutinho, V., Madaleno, M., Inglesi-Lotz, R. and Dogan, E., 2018. Factors affecting CO2 emissions in top countries on renewable energies: A LMDI decomposition application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, pp.605-622.
- [6] Liu, Z., Guan, D., Crawford-Brown, D., Zhang, Q., He, K. and Liu, J., 2013. A low-carbon road map for China. *Nature*, 500(7461), pp.143-145.
- [7] Koh, S., Lim, Y. and Morris, S., 2011. Potential of Advanced Coal and Gas Combustion Technologies in GHG Emission Reduction in Developing Countries from Technical, Environmental and Economic Perspective. *Energy Procedia*, 12, pp.878-885.
- [8] IEA, World Energy Outlook 2008. Paris: International Energy Agency, 2008.

[9]Demirbas, A. (2008). Carbon Dioxide Emissions and Carbonation Sensors Turkey, Energy Sources, Part A, 30:70–78.

[10]Narula, R.G., Wen, H. and Himes, K. (2002). Incremental cost of CO₂reduction in power plants, Proceedings of IGTI ASME TURBO EXPO

[11]Parker, L., Folger, P. and Stine, D.D. (2008) Capturing CO₂ from Coal-Fired Power Plants: Challenges for a Comprehensive Strategy, CRS report for congress.

[12]IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage

[13]Zeroco₂.no. 2020. *Stationary Point Sources Of CO₂ — Zeroco₂*.

[14] Bonaventura, D., Chacartegui, R., Valverde, J. M., Becerra, J. A., Ortiz, C., &Lizana, J. (2018). Dry carbonate process for CO₂ capture and storage: Integration with solar thermal power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(December 2016), 1796–1812. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.061>

[15] Feron, P. H. M., &Hendriks, C. A. (2005). CO₂ capture process principles and costs. *Oil and Gas Science and Technology*, 60(3), 451–459. <https://doi.org/10.2516/ogst:2005027>

[16] Escudero AI, Espatolero S, Romeo LM. Oxy-combustion power plant integration in an oil refinery to reduce CO₂ emissions. *Int J Greenh Gas Control* 2016;45:118–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.12.018>.

[17] Scheffknecht G, Al-Makhadmeh L, Schnell U, Maier J. Oxy-fuel coal combustion – a review of the current state-of-the-art. *Int J Greenh Gas Control* 2011;5:16–35.<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.05.020>.

[18] Escudero AI, Espatolero S, Romeo LM, Lara Y, Paufique C, Lesort A-L, et al. Minimization of CO₂ capture energy penalty in second generation oxy-fuel power plants. *ApplThermEng* 2016;103:274–81.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.116>.

[19] Buhre BJP, Elliott LK, Sheng CD, Gupta RP, Wall TF. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Prog Energy Combust Sci* 2005;31:283–307.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2005.07.001>.

[20] Belaisaoui, B., Moullec, Y. L., Willson, D., & Favre, E. (2012). Hybrid membranecryogenicprocessforpost-combustionCO₂ capture.

[21] Song, C., Liu, Q., Deng, S., Li, H., & Kitamura, Y. (2019). Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101(November 2018), 265–278.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018>

[22] McCabe, Smith, Harriot, ΒασικέςΔιεργασίες Χημικής Μηχανικής, 7^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2016

[23] Badiei, M., Asim, N., Yarmo, M. A., MdJahim, J., & Sopian, K. (2012). Overview of carbon dioxide separation technology. *Proceedings of the IASTED International Conference on Power and Energy Systems and Applications, PESA 2012*, (Pesa), 146–151.
<https://doi.org/10.2316/P.2012.788-067>

[24] T.C. Drage, A.Arenillas, K.M. Smith, C.Pevida,S.Piipo, C.E. Snape, Preparation of carbon dioxideadsorbents from the chemical activation of ureaformaldehydeand melamine-formaldehyde resins. *Fuel*86, 2007, 22-31.

[25] Li, B.-H., Zhang, N., & Smith, R. (2015). Simulation and analysis of CO2 capture process with aqueous monoethanolamine solution

[26] *Journal of Membrane Science*, 1996. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendation 1996). 120(2), pp.149-159.

[27] ΦΥΣΙΚΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ ΜΕΣΩ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ [2009] 1 (ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ).

[28] Figueroa, J. and Cuenca, H., 2018. Membrane Gas Absorption Processes: Applications, Design and Perspectives. *Osmotically Driven Membrane Processes - Approach, Development and Current Status*,.

[29] Ahmad, A., Sunarti, A., Lee, K. and Fernando, W., 2010. CO2 removal using membrane gas absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3), pp.495-498.

[30] Feron, P. and Jansen, A., 2002. CO2 separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects. *Separation and Purification Technology*, 27(3), pp.231-242.

[31] J, M. and M, F., 2016. CO2 Separation from Flue Gases Using Different Types of Membranes. *Journal of Membrane Science & Technology*, 6(2).

[32] Chawla, M., Saulat, H., Masood Khan, M., Mahmood Khan, M., Rafiq, S., Cheng, L., Iqbal, T., Rasheed, M., Farooq, M., Saeed, M., Ahmad, N., Khan Niazi, M., Saqib, S., Jamil, F., Mukhtar, A. and Muhammad, N., 2019. Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Gas Separation. *Chemical Engineering & Technology*, 43(2), pp.184-199.

[33] Shimekit, B., Mukhtar, H., Ahmad, F. and Maitra, S., 2009. Ceramic Membranes for the Separation of Carbon Dioxide—A Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 68(3), pp.115-138.

[34] Drioli, E., Brunetti, A. and Barbieri, G., 2010. Ceramic Membranes in Carbon Dioxide Capture: Applications and Potentialities. *Advances in Science and Technology*, 72, pp.105-118.

[35] Lei, L., Bai, L., Lindbråthen, A., Pan, F., Zhang, X. and He, X., 2020. Carbon membranes for CO₂ removal: Status and perspectives from materials to processes. *Chemical Engineering Journal*, 401, p.126084.

[36] European Commission - European Commission. n.d. *Press Corner*. [online] Available at: <https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/el/MEMO_08_36> [Accessed 5 December 2020].

[37] Forbes, S., Verma, P., Curry, T., LLC, M., Friedmann, D., Laboratory, L. and Wade, S., n.d. *Guidelines For Carbon Dioxide Capture, Transport, And Storage*. [online] World Resources Institute. Available at: <<https://www.wri.org/publication/guidelines-carbon-dioxide-capture-transport-and-storage>>

[38] Zuo, L. and Benson, S., 2013. Exsolution Enhanced Oil Recovery with Concurrent CO₂ Sequestration. *Energy Procedia*, 37, pp.6957-6963.

[39] Neele, F., Haugen, H. and Skagestad, R., 2014. Ship transport of CO₂ – breaking the CO₂-EOR deadlock. *Energy Procedia*, 63, pp.2638-2644.

[40] CO₂ liquid logistics shipping concept (LLSC) – overall supply chain optimization, 2011 (<http://www.globalccsinstitute.com/publications/co2-liquid-logistics-shipping-concept-llsc-overall-supply-chain-optimization>)

[41] Al-Khdheawi, E.A., Vialle, S., Barifcani, A., Sarmadivaleh, M., Iglauer, S., 2017. Impact of reservoir wettability and heterogeneity on CO₂-plume migration and trapping capacity. *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 58, 142–158. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.01.012>.

[42] Bachu, S., 2000. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Convers. Manag.* 41 (9), 953–970. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00149-1).

[43] Burnside, N.M., Naylor, M., 2014. Review and implications of relative permeability of CO₂/brine systems and residual trapping of CO₂. *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 23, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.01.013>

[44] *Fuel and Energy Abstracts*, 1999. 99/01120 Assessment of world coal resources for carbon dioxide (CO₂) storage potential - while enhancing potential for coalbed methane production. 40(2), p.115.

- [45] Caldeira, K., 2020. Chapter 6: Ocean storage 279. 278 *IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage*, 6.
- [46] Aya, I., K. Yamane, and N. Yamada, 1995: Simulation experiment of CO₂ storage in the basin of deep-ocean. *Energy Conversion and Management*, 36(6-9), 485-488.
- [47] Adams, E. and Caldeira, K., 2008. Ocean Storage of CO₂. *Elements*, 4(5), pp.319-324.
- [48] Bui M, Gunawan I, Verheyen V et al (2014) Dynamic modelling and optimisation of flexible operation in post-combustion CO₂ capture plants-A review. *Comput Chem Eng* 61:245–265
- [49] Biliyok C, Lawal A, Wang M et al (2012) Dynamic modelling, validation and analysis of post-combustion chemical absorption CO₂ capture plant. *Int J Greenhouse Gas Control* 9:428–445
- [50] Lawal A, Wang M, Stephenson P et al (2010) Dynamic modelling and analysis of post-combustion CO₂ chemical absorption process for coal-fired power plants. *Fuel* 89 (10):2791–2801
- [51] Freguia S (2002) Modeling of CO₂ Removal from Flue Gases with Monoethanolamine. Dissertation, The University of Texas at Austin
- [52] Nasrifar K, Tafazzol AH (2010) Vapor-liquid equilibria of acid gas-aqueous ethanolamine solutions using the PC-SAFT equation of state. *Ind Eng Chem Res* 49(16):7620–7630

- [53] Neveux T, Moullec YL, Corriou J-P et al (2013) Modeling CO₂ capture in amine solvents: prediction of performance and insights on limiting phenomena. *Ind Eng Chem Res* 52 (11):4266–4279
- [54] Aspen Technology, Inc. (2008) Aspen plus: rate based model of the CO₂ capture process by MEA using aspen plus. Aspen Technology Inc., Burlington, MA
- [55] Errico M, Madeddu C, Pinna D et al (2016) Model calibration for the carbon dioxide-amine absorption system. *Appl Energy* 183:958–968
- [56] Madeddu C, Errico M, Baratti R (2017) Rigorous modeling of a CO₂-MEA stripping system. *Chem Eng Trans* 57:451–456
- [57] Øi LE (2012) Comparison of Aspen HYSYS and Aspen Plus simulation of CO₂ absorption into MEA from atmospheric gas. *Energy Procedia* 23:360–369
- [58] Lewis WK, Whitman WG (1924) Principles of gas absorption. *Ind Eng Chem* 16(12):1215– 1220
- [59] Scott-Fogler H (2006) Elements of chemical reaction engineering, Prentice Hall
- [60] Taylor R, Krishna R (1993) Multicomponent Mass Transfer. Wiley, New York
- [61] Kvamsdal HM, Rochelle GT (2008) Effect of the temperature bulge in CO₂ absorption from flue gas by aqueous monoethanolamine. *Ind Eng Chem Res* 47(3):867–875

[62] Claudio, Madeddu, Massimiliano, Errico, Roberto, Baratti (2019) CO₂ Capture by Reactive Absorption-Stripping: Modeling, Analysis and Design. SPRINGER BRIEFS IN ENERGY

[63] Singh D, Croiset E, Douglas PL et al (2003) Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs O₂/CO₂ recycle combustion. Energy Convers Manage 44(19):3073–3091

[64] Nittaya T, Douglas PL, Croiset E et al (2013) Dynamic modeling and evaluation of an industrial-scale CO₂ capture plant using monoethanolamine absorption processes. Ind Eng Chem Res 53(28):11411–11426

[65] Davis J, Rochelle GT (2009) Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. Energy Procedia 1(1):327–333

[66] Sinnott RK (2005) Coulson & Richardson's chemical engineering volume 6—Chemical engineering design. Elsevier Butterworth-Heinemann

[67] Madeddu C, Errico M, Baratti R (2018) Process analysis for the carbon dioxide chemical absorption-regeneration system. Appl Energy 215:532–542

[68] Claudio, Madeddu, Massimiliano, Errico, Roberto, Baratti (2019) CO₂ Capture by Reactive Absorption-Stripping: Modeling, Analysis and Design. SPRINGER BRIEFS IN ENERGY