

### Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο ΔΠΜΣ: Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων

# Μοντελοποίηση πιλοτικής μονάδας χημικής απορρόφησης για δέσμευση CO<sub>2</sub>

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Πλακιά Δημοσθένη

Επιβλέπων καθηγητής: κ. Καρέλλας Σωτήριος, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούνιος 2022

## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με το πέρας της συγγραφής της, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή, κ. Καρέλλα Σωτήριο, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και τη γενικότερη εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη διδάκτορα Εφηγιάννα Κουτσούμπα για την πολύτιμη υποστήριξή της, τις συμβουλές της και και το ειλικρινές ενδιαφέρον για την πρόοδό μου πάνω στο συγκεκριμένο θέμα. Η βοήθειά της ήταν καθοριστική για την επίτευξη των στόχων που μου ανατέθηκαν στα πλαίσια της εργασίας.

Ακόμα, ειδική μνεία αξίζει να γίνει στα μέλη του εργαστηρίου, τα οποία ευχαριστώ για τη βοήθειά τους σε τεχνικό επίπεδο αλλά και τις ευχάριστες συζητήσεις που είχαμε.

Τέλος, ευχαριστώ την οικόγενεια και το στενό φιλικό μου περιβάλλον για την αμέριστη συμπαράσταση τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο ΕΜΠ.

## Περιεχόμενα

Πρόλογος	3
Περίληψη	8
Abstract	10
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	11
1.1 Επιπτώσεις αυξημένων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα	11
1.2 Καύση	14
1.2.1 Φυσικό αέριο και βιοαέριο	
1.3 Τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα	
1.3.1 Χαρακτηριστικές διεργασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση	21
1.4 Διαλύτες χημικής απορρόφησης	22
1.4.1 Αλκανολαμίνες	23
1.4.2 Ανθρακικό κάλιο	25
1.4.3 Ιοντικά υγρά	25
1.5 Χρήση δεσμευμένου διοξειδίου του άνθρακα	26
Κεφάλαιο 2: Θερμοδυναμικά μοντέλα και εισαγωγή στις προσομοιώσεια	;27
2.1 Θερμοδυναμικά μοντέλα υδατικών διαλυμάτων αμινών	27
2.1.1 Το θερμοδυναμικό μοντέλο electrolyte NRTL	
2.2 Το θερμοδυναμικό μοντέλο PENG-ROB	
2.3 Μοντέλα επίλυσης αποστακτικών στηλών	
2.3.1 Μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας	
2.3.2 Κινητικό μοντέλο (rate based model)	
2.4 Μοντέλο δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα	41
Κεφάλαιο 3: Ανάλυση σεναρίων και παραμέτρων ευαισθησίας με το μο	ντέλο
ισορροπίας	45
3.1 Προσομοίωση καύσης φυσικού αερίου και βιοαερίου	45
3.2 Η επίδραση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα των καυσαερίων στη διεργασία ; απορρόφησης	<i>(ημικής</i> 50
3.3 Ανάλυση ευαισθησίας χημικής απορρόφησης	53
3.3.1 Ανάλυση ευαισθησίας με χρήση απαερίου καύσης φυσικού αερίου	54
3.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων τριων καυσαερίων	63
Κεφάλαιο 4: Προσομοιώσεις με το κινητικό μοντέλο	66

Βιβλιογραφία	96
Προτάσεις για μελλοντική εργασία	95
Συμπεράσματα	93
5.4 Υπολογισμός κόστους εγκατάστασης μικρότερης κλίμακας	90
5.3 Υπολογισμός λειτουργικού κόστους (OPEX) εγκατάστασης και ετήσιου κόστους	88
5.2.2 Πάγιο κόστος εγκατάστασης με το Aspen-In Plant Cost Simulator	85
5.2.1 Βιβλιογραφική προσέγγιση πάγιου κόστους εγκατάστασης	84
5.2 Υπολογισμός παγίου κόστους (CAPEX) εγκατάστασης	84
5.1 Διαστασιολόγηση εξοπλισμού	78
Κεφάλαιο 5: Τεχνοοικονομική ανάλυση διεργασίας χημικής απορρόφησης.	78
4.3 Η χρήση μίγματος MDEA-PZ	75
4.2.2 Αποτελέσματα κινητικού μοντέλου	69
4.2.1 Περιγραφή κινητικού μοντέλου των προσομοιώσεων	67
4.2 Ανάπτυξη κινητικού μοντέλου και διαστασιολόγηση στηλών μονάδας χημικής απορρόφησης	67
4.1 Λόγοι χρήσης κινητικού μοντέλου	66

## Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Άνοδος παγκόσμιας θερμοκρασίας πλάνητη και συγκέντρωσης CO2 από τη βιομηχανική	ì
επανάσταση	13
Εικόνα 2: Προϊόντα και αποτελεσματικότητα καύσης σε σχέση με την απόκλιση από τη στοιχειομ	ιετρική
κάυση	16
Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση μεθόδων δέσμευσης CO2	20
Εικόνα 4: Βαθμίδα ισορροπίας	34
Εικόνα 5: Προφίλ συγκέντρωσης σύμφωνα με τη θεωρία των δύο φιλμ, το * αναφέρεται στην	
περίπτωση ισορροπίας	
Εικόνα 6: Βαθμίδα με το μοντέλο ρυθμού	
Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής διεργασίας χημικής απορρόφησης στο λογισμικό AspenPlus	43
Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής καύσης φυσικού αερίου στο λογισμικό AspenPlus	46
Εικόνα 9: Πτώση πίεσης στη στήλη απορρόφησης	70
Εικόνα 10: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απορρόφησης	73
Εικόνα 11: Κατανομή υγρού μολαρικού κλάσματος ΗCO3 στη στήλη απορρόφησης	74
Εικόνα 12: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απογύμνωσης	74
Εικόνα 13: Κατανομή υγρού μολαρικού κλάσματος ΗCO3 στη στήλη απογύμνωσης	75
Εικόνα 14: Εναλλάκτης κελύφους αυλών	80

# Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Συμβολή των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων στις εκπομπές CO₂ στον κόσμο το 2019	11
Διάγραμμα 2: Επίδραση συγκέντρωσης CO₂ απαερίου (υγρή βάση) στο ειδικό έργο αναβραστήρα	52
Διάγραμμα 3: Επίδραση συγκέντρωσης CO₂ απαερίου (υγρή βάση) στη ροή χρησιμοποιούμενου	
διαλύτη	52
Διάγραμμα 4: Επίδραση συγκέντρωσης CO₂ απαερίων (υγρή βάση) στο ειδικό έργο συμπίεσης	53
Διάγραμμα 5: Μεταβολή ειδικού έργου αναβραστήρα με λόγο ανθράκωσης τροφοδοσίας	56
Διάγραμμα 6: Μεταβολή λόγου αναρροής με λόγο ανθράκωσης τροφοδοσίας	57
Διάγραμμα 7: Μεταβολή ειδικών φορτίων με πίεση στήλης απορρόφησης	58
Διάγραμμα 8: Μεταβολή ειδικού έργου με πίεση στήλης απορρόφησης	59
Διάγραμμα 9: Μεταβολή λόγου αναρροής θερμοκρασία τροφοδοσίας	61
Διάγραμμα 10: Μεταβολή ειδικού φορτίου αναβραστήρα με θερμοκρασία τροφοδοσίας	61
Διάγραμμα 11 : Μεταβολή έργου αναβραστήρα με ποσοστό δέσμευσης CO₂	62
Διάγραμμα 12: Μεταβολή λόγου αναρροής με ποσοστό δέσμευσης CO₂	63
Διάγραμμα 13: Μεταβολή ειδικού έργου αναβραστήρα με ύψος στήλης απορρόφησης	72
Διάγραμμα 14: Μεταβολή λόγου αναρροής με πίεση λειτουργίας στήλης απορρόφησης	72

## Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Βέλτιστα επίπεδα περίσσειας αέρα για διάφορους καυστήρες	17
Πίνακας 2: Προδιαγραφές για μεταφορά φυσικού αερίου	18
Πίνακας 3: Τυπικό εύρος συστάσεων βιοαερίου	19
Πίνακας 4: Παράμετροι αντιδράσεων MDEA	42
Πίνακας 5: Σύσταση καυσίμων και ατμοσφαρικού αέρα που επιλέχθηκαν για τη μοντελοποίηση	46
Πίνακας 6: Θερμογόνος δύναμη και πυκνότητα χημικών ενώσεων και στοιχείων σε κανονικές συνθήκ	κες
	47
Πίνακας 8: Σύσταση σε υγρή βάση και παροχή χρησιμοποιούμενων καυσαερίων	50
Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά λειτουργίας μονάδας απορρόφησης	51
Πίνακας 10: Εύρος συγκεντρώσεων CO₂ (υγρή βάση)  στα απαέρια για τα 3 σενάρια	51
Πίνακας 11: Αρχικοποίηση βσσικών παραμέτρων διεργασίας απορρόφησης	54
Πίνακας 12: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας για μεταβολή λόγου ανθράκωσης εισερχόμενου	
διαλύτη	55
Πίνακας 13: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας για μεταβολή πίεσης στήλης απορρόφησης	57
Πίνακας 14: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας για μεταβολή θερμοκρασίας τροφοδοσίας	60
Πίνακας 15: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας για μεταβολή ποσοστού δέσμευσης	62
Πίνακας 16: Αποτελέσματα μοντελοποίησης διεργασίας χημικής απορρόφησης	64
Πίνακας 17 : Ενεργειακή παραγωγή και καταναλώσεις με το μοντέλο ισσοροπίας	65
Πίνακας 18: Σταθερές αντιδράσεων ρυθμού	68
Πίνακας 19: Μοντέλα που χρησιμοποιούνται κατά την προσομοίωση με μοντέλο ρυθμού	69
Πίνακας 20: Χαρακτηριστικά μεγέθη διεργασίας για διάφορα ύψη στήλης απορρόφησης	70
Πίνακας 21: Σταθερές αντιδράσεων ισορροπίας πιπεραζίνης	76
Πίνακας 22: Σταθερές αντιδράσεων ρυθμού πιπεραζίνης	76
Πίνακας 23: Αποτελέσματα χρήσης πιπεραζίνης ως υποκινητή στο AspenPlus	77
Πίνακας 24: Χαρακτηριστικά στήλης απορρόφησης	79
Πίνακας 25: Χαρακτηριστικά στήλης απογύμνωσης	79
Πίνακας 26: Χαρακτηριστικά εναλλάκτη αμινών	81
Πίνακας 27: Χαρακτηριστικά αναβραστήρα	81
Πίνακας 28: Χαρακτηριστικά λοιπών εναλλακτών διεργασίας	82
Πίνακας 29: Χαρακτηριστικά δοχείων διαχωρισμού	83
Πίνακας 30: Χαρακτηριστικά μεγέθη παρόμοιων μελετών	84
Πίνακας 31: Υλικό κατασκευής μηχανολογικού εξοπλισμού	85
Πίνακας 32: Κόστος εξοπλισμού εγκατάστασης για το έτος 2018	86
Πίνακας 33: Συντελεστές και πάγιο κόστος εγκατάστασης με τη μέθοδο των (Mores P. et al., 2012)	87
Πίνακας 34: Συντελεστές και πάγιο κόστος με χρήση των Lang factors	87
Πίνακας 35: Χαρακτηριστικά για την εξαγωγή του λειτουργικού κόστους	88
Πίνακας 36: Χαρακτηριστικά στηλών εγκατάστασης μικρότερης κλίμακας	90
Πίνακας 37: Κόστος εξοπλισμού εγκατάστασης μικρότερης κλίμακας	90
Πίνακας 38: Τροποποιημένη μέθοδος συντελεστών και πάγιο κόστος	91

## Περίληψη

Στην εν λόγω μεταπτυχιακή εργασία μελετάται πιλοτική μονάδα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα που έπεται της διεργασίας καύσης φυσικού αερίου σε βιομηχανικό λέβητα για παραγωγή θερμότητας.

Οι ευρωπαϊκές οδηγίες αλλά και η υπογραφή της συνθήκης του Παρισιού το Δεκέμβριο του 2015, σύμφωνα με την οποία τέθηκε ως στόχος η παγκόσμια μέση θερμοκρασία το 2100 να μην ξεπερνά κατά 2 °C την αντίστοιχη θερμοκρασία πριν τη βιομηχανική επανάσταση έθεσαν το πλαίσιο για τον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Λαμβάνοντας μάλιστα υπόψη την τιμή του CO<sub>2</sub> στο ευρωπαϊκό εμπόριο ρύπων, εμφανής είναι η προσπάθεια που γίνεται για περαιτέρω ένταξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό μίγμα των χωρών για τη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος.

Από την άλλη, ορισμένα μειονεκτήματα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αλλά και η αδυναμία άμεσης εξάλειψης χρήσης των ορυκτών καυσίμων ωθεί στην ανάγκη επεξεργασίας των καυσαερίων τους με σκοπό να μην εγχέονται στην ατμόσφαιρα μεγάλα ποσά διοξείδιου του άνθρακα. Μια από τις πιο δημοφιλείς και συχνά εφαρμοζόμενες διεργασίες για απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα είναι η χημική απορρόφηση με χρήση υδατικών διαλυμάτων αλκανολαμινών, ωστόσο ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο ενεργειακό κόστος με τη χρήση ατμού κατά την αναγέννηση του διαλύτη.

Αρχικά παρουσιάζεται μια εισαγωγή στο λογισμικό AspenPlus το οποίο και χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση διεργασιών δέσμευσης και απομάκρυνσης CO<sub>2</sub>. Παρουσιάζεται το θερμοδυναμικό μοντέλο καύσης με χρήση της καταστατικής μεθόδου Peng-Robinson για την προσομοίωση καύσης υδρογονανθράκων, καθώς και τα αποτελέσματα που δίνει το λογισμικό για την καύση φυσικού αερίου και βιοαερίου δύο συστάσεων. Επίσης, μελετάται εκτενώς το θερμοδυναμικό μοντέλο eNRTL που αποτελεί την πιο διαδεδομένη επιλογή μοντελοποίησης ηλεκτρολυτικών διεργασιών, όπως η φυσικοχημική απορρόφηση με χρήση υδατικού διαλύματος MDEA (40% wt) και παρουσιάζεται αναλυτικά το διάγραμμα ροής που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> μετά απο καύση.

Στη συνέχεια, με χρήση του μοντέλου επίλυσης βαθμίδων ισορροπίας για τις αποστακτικές στήλες, επιχειρείται ανάλυση ευαισθησίας με σκοπό την εύρεση των σημαντικών για τη διεργασία παραμέτρων. Αποδεικνύεται ότι παράμετροι όπως η συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας των καυσαερίων, ο λόγος ανθράκωσης του τροφοδοτούμενου στη στήλη απορρόφησης διαλύτη, η πίεση και η θερμοκρασία στη στήλη απορρόφησης αλλά και το ποσοστό δέσμευσης που τελικά επιλέγεται διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις ενεργειακές καταναλώσεις της διεργασίας. Συγκεκριμένα, η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση φυσικού αερίου έχει μικρότερες ενεργειακές καταναλώσεις για την ίδια εισερχόμενη θερμική ισχύ σε σύγκριση με αυτή του βιοαερίου.

Ο καθαρισμός και δέσμευση CO<sub>2</sub> από απαέρια καύσης φυσικού αερίου επανεξετάζεται και με χρήση κινητικού μοντέλου για τις αποστακτικές στήλες. Το συγκεκριμένο μοντέλο θεωρείται πιο ακριβές, τα αποτελέσματα του αξιόπιστα, αλλά δίνει και τη δυνατότητα διαστασιολόγησης των αποστακτικών στηλών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν υποδεικνύουν χαμηλότερες ενεργειακές καταναλώσεις σε σχέση με το μοντέλο ισορροπίας.

Τέλος, γίνεται μια τεχνοοικονομική ανάλυση, καθώς ο εξοπλισμός μονάδας χημικής απορρόφησης για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση φυσικού αερίου 1MW<sub>th</sub> σε κανονικές συνθήκες

διαστασιολογείται και εισάγεται στο λογισμικό Aspen-In Plant Cost Simulator για τη διερεύνηση του συνολικού κόστους εξοπλισμού. Υπολογίζεται το πάγιο και το λειτουργικό κόστος, ενώ επιχειρείται και η κοστολόγηση μιας μονάδας καθαρισμού μικρότερης κλίμακας (scale down) με τον καθαρισμό μέρους του ολικού ρεύματος των καυσαερίων.

### Abstract

In this thesis a post-combustion pilot  $CO_2$  capture unit, which follows a combustion process of natural gas in an industrial boiler for heat generation, is being studied.

The European instructions as well as the Paris agreement of December 2015, which sets as goal to limit global warming below 2 °C until 2100, comparing to the pre-industrial levels set the frame for the reduction of casrbon dioxide emissions. Taking into account the price of carbon dioxide in the international trade of pollutants there has been political effort for further penetration of the renewable energy sources in the energy system of each country in order to reduce carbon footprint.

However, the usage of renewable energy sources has some drawbacks, such as the random availability of energy. Hence, it is not possible to stop the use of fossil and other fuels immediately and it is crucial to treat their exhaust fumes properly in order to reduce the  $CO_2$  emissions to the environment. A highly efficient and applicable process, which is used in the last 60 years, is chemical absorption of  $CO_2$  using aqueous solutions of alkanolamines, despite the fact that the energy cost is considered to be high due to the usage of steam for the regeneration of the solvent.

Firstly, in this thesis, a theoretical review of the problems of high CO<sub>2</sub> concentration is being conducted, several capture methods are presented and an introduction to the software AspenPlus has been made. For the combustion process, the thermodynamic model that uses the Peng-Robinson equation of state is being used, as it is an ideal choice for processes with hydrocarbons and several results from the combustion of three different fuels (natural gas and biogas with two different compositions) are presented. The thermodynamic model eNRTL is also described, as it is highly recommended for electrolytic processes such as chemical absorption with MDEA as a solvent and the flowsheet that is being used for the post-combustion chemical absorption is given in detail.

Subsequently, with the equilibrium model for columns, a sensitivity analysis is being conducted in order to determine which parameters are crucial for these kind of processes. The results indicate that  $CO_2$ concentration in the inlet flue gas stream, loading in the solvent stream, temperature and pressure in the absorption column and the percentage of  $CO_2$  capture are of great importance for the energy consumption of the whole process. In addition, the results also indicate that a post-combustion absorption process for natural gas exhaust fumes is more viable comparing to the same process with biogas as fuel.

Afterwards, the post-combustion absorption process for natural gas exhaust fumes is conducted again, but this time with the rate based model for columns. This model is highly is considered to be more accurate and allows the user to dimension the absorption and regeneration column. As for the energy consumption, the whole process is considered to be less energy demanding with the use of this model comparing to the equilibrium model.

Finally, a techno economic analysis is being made. The post-combustion  $CO_2$  capture unit equipment (for a unit that treats the exhaust fumes of an 1 MW<sub>th</sub> at normal conditions natural gas quantity) is being dimensioned and inserted to the Aspen-In Plant Cost Simulator software in order to calculate the equipment cost. Capital and operational costs are also calculated. In order to scale down this plant a slip stream of the flue gas is being used and the cost of this smaller plant is calculated.

### Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

#### 1.1 Επιπτώσεις αυξημένων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα

Ο άνθρακας είναι ένα συστατικό απαραίτητο για τη ζωή. Θεωρείται πως αποθηκεύεται σε <<δεξαμενές>> του πλανήτη και εναλλάσεται μεταξύ αυτών, έτσι ώστε το συνολικό ισοζύγιο άνθρακα να διατηρείται σταθερό στη Γη. Πιο συγκεκριμένα, άνθρακας υπάρχει φυσικά στον αέρα με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και μεταφέρεται στα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης, αλλά και στους ωκεανούς που απορροφάται από τους ζωντανούς οργανισμούς. Μέσω των τροφικών αλυσίδων ο άνθρακας μεταφέρεται από τα φυτά στα ζώα, τα οποία με τη διαδικασία της αναπνοής τον επαναφέρουν στην ατμόσφαιρα. Επίσης, κατά την αποσύνθεση των νεκρών οργανισμών και με το πέρας των χρόνων άνθρακας αποθηκεύεται στο υπέδαφος. Όλα τα παραπάνω αποτελούν τον κύκλο του άνθρακα.**(Center for Science Education, 2017)** 

Ο κύκλος του άνθρακα είχε διασφαλίσει για πολλά χρόνια μια σταθερή συγκέντρωση άνθρακα στον πλανήτη. Ωστόσο, από τη βιομηχανική επανάσταση και έπειτα, η ανθρώπινη παρέμβαση στο συγκεκριμένο κύκλο είναι παραπάνω από αισθητή. Πιο συγκεκριμένα, ανθρώπινες δραστήριοτητες έχουν οδηγήσει σε αυξημένη απελευθέρωση άνθρακα με τη μορφή διοξειδίου στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του να βρίσκεται πλέον σε παραπάνω του επιθυμητού επίπεδα. Οι παραπάνω δραστήριοτητες, όπως δίνονται σε παγκόσμιο επίπεδο το 2019 (Data & Statistics - IEA, 2019), παρατίθενται στο παρακάτω γράφημα:



Διάγραμμα 1: Συμβολή των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων στις εκπομπές CO2 στον κόσμο το 2019

με κυρίαρχο ρόλο στην εκπομπή CO2 να διαδραματίζουν οι ακόλουθοι κλάδοι:

- Μεταφορές: Είτε για αναψυχή είτε για εργασία πλήθος μεταφορικών μέσων χρησιμοποιείται καθημερινά. Ως γνωστόν στα μέσα αυτά γίνεται χρήση συμβατικών ορυκτών καυσίμων όπως η βενζίνη και το πετρέλαιο η καύση των οποίων απελευθερώνει στην ατμόσφαιρα διοξείδιο του άνθρακα. Στον κλάδο αυτό συνυπολογίζονται τα αυτοκίνητα, τα τραίνα, τα αεροπλάνα και τα πλοία.
- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θέρμανσης: Παρά τη συνεχή ένταξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (π.χ αιολική, υδροηλεκτρική κ.α) στο ενεργειακό μείγμα των χωρών το συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό του ρεύματος παράγεται σε συμβατικούς ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, κυρίως για την αποφυγή των στοχαστικών φαινομένων που συνοδεύουν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Έτσι, στους σταθμούς αυτούς πραγματοποείται καύση ορυκτών καυσίμων και σε συνδυασμό με τις διαρκώς αυξανόμενες απαιτήσεις σε ρεύμα για την ηλεκτροδότηση σπιτιών, επιχειρήσεων και βιομηχανιών μεγάλες ποσότητες CO<sub>2</sub> απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Με παρόμοιο τρόπο παράγεται και ζεστό νερό ή ατμός που χρησιμεύει για θέρμανση. Βέβαια, η επιλογή του καυσίμου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο μιας και για την παραγωγή μιας συγκεκριμένης ποσότητας ενέργειας, ο γαιάνθρακας θα παράξει πολύ περισσότερο εν συγκρίσει με το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.
- Βιομηχανία: Πολλές βιομηχανικές διεργασίες απελευθερώνουν διοξείδιο του άνθρακα μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων. Ωστόσο, CO<sub>2</sub> μπορεί να απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα και απο χημικές αντιδράσεις εκτός της καύσης, όπως στις περιπτώσεις παραγωγής τσιμέντου και μετάλλων όπως το σίδερο και το ατσάλι. Βέβαια, για να γίνει αντιληπτός ο μεγάλος ρόλος που διαδραματίζει η βιομηχανία στις αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι είναι ένας από τους μεγαλύτερους καταναλωτές ρεύματος, επομένως συνεισφέρει έμμεσα στις εκπομπές που οφείλονται στην αυξημένη ηλεκτροπαραγωγή.
- Οικιακή και εμπορική χρήση: Γίνεται κυρίως λόγος για της εκπομπές λεβήτων πετρελαίου και φυσικού αερίου με σκοπό την κάλυψη αναγκών για θέρμανση.

Αυτή η υπερσυσσώρευση CO<sub>2</sub> δημιουργεί σημαντικά προβλήματα. Αρχικά, θεωρείται πως είναι υπεύθυνη για το φαινομένο της όξινης βροχής μιας και ανάμιξη του διοξειδίου του άνθρακα με υδρατμό δημιουργεί ένα όξινο μίγμα, με τις επιπτώσεις σε μνημεία αλλά και σε φυτά και ζώα να είναι σοβαρές. Ειδικότερα στους ωκεανούς, η ανάμιξη περίσσειας CO<sub>2</sub> με το νερό οδηγεί στην πτώση του pH και το θάνατο διαφόρων θαλασσίων ειδών. Επίσης, η μεγάλη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και η μερική υποκατάσταση του οξυγόνου από αυτό δύναται να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα.

Το σημαντικότερο όμως πρόβλημα που προξενείται είναι η εντατικοποίηση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η ύπαρξη του συγκεκριμένου φαινομένου είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της ζωης στη γη, καθώς θεωρείται ότι απουσία του η μέση θερμοκρασία του πλανήτη θα ήταν περί τους 30 °C χαμηλότερη. Ωστόσο, τα αέρια του θερμοκηπίου έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύουν σε κάποιο ποσοστό την ανακλόμενη από τη γη ακτινοβολία και να την ανακλούν σε διάφορες κατευθύνσεις. Η αύξηση όμως της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub>, ενός από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου, οδηγεί σε αύξηση της κατακρατούμενης ακτινοβολίας και κατά επέκταση σε θερμοκρασιακή άνοδο μεγαλύτερη του επιθυμητού. (Πλακιάς, 2019)

Βέβαια, το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι το μοναδικό από τα αέρια του θερμοκηπίου. Αν και βρίσκεται σε συντριπτικά μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τα άλλα στην ατμόσφαιρα, δεν μπορεί να παραληφθεί η συμβολή και άλλων αερίων. Τέτοια είναι το μεθάνιο (απελευθερώνεται κυρίως κατά τις αγροτικές δραστηριότητες), οξείδια του αζώτου αλλά και οι χλωραφθοράνθρακες (αέρια που αν και σε μικρή συγκέντρωση έχουν μεγάλη ικανότητα δέσμευσης ακτινοβολίας). **(US EPA, 2015)** 

Ακριβώς αυτή η ικανότητα δέσμευσης ακτινοβολίας, αλλά και ο χρόνος που παραμένει ένα αέριο στην ατμόσφαιρα ποσοτικοποιούνται από το δείκτη GWP (Global Warming Potential). Ο δείκτης αυτός ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που απορροφούν οι εκπομπές ενός τόνου αερίου σχετικά με το ποσό της ενέργειας που θα απορροφούσε ένας τόνος  $CO_2$  σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Όπως είναι λογικό το διοξείδιο του άνθρακα έχει GWP ίσο με 1, ενώ σε βάθος εκατό χρόνων το μεθάνιο έχει GWP ίσο με 28. **(US EPA, 2016)** 

Η θερμοκρασιακή άνοδος που παρατηρείται στον πλανήτη και η συσχέτιση με την άνοδο της μέσης συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα (*Is It Changing*?, 2022):



Εικόνα 1: Άνοδος παγκόσμιας θερμοκρασίας πλάνητη και συγκέντρωσης CO2 από τη βιομηχανική επανάσταση

Είναι λοιπόν φανερό ότι από τη βιομηχανική επανάσταση και έπειτα η θερμοκρασία του πλανήτη έχει αυξηθεί περί τους 1.2 °C και συνεχίζει την αυξητική της τάση με γοργό ρυθμό λόγω των διαρκώς

αυξανόμενων απαιτήσεων σε ηλεκτρικό ρεύμα, μεταφορές κ.α και κατά συνέπεια τη συνεχή απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Για αυτό το λόγο, σε μια προσπάθεια περιορισμού του φαινομένου της υπερθέρμανσης του πλανήτη και των καταστροφικών συνεπειών της (λιώσιμο πάγων κ.α) το Δεκέμβριο του 2015 υπογράφηκε μια παγκόσμια συνθήκη για το κλίμα, η συμφωνία του Παρισιού. Σύμφωνα με αυτή, στόχος είναι εως το 2100 η θερμοκρασία στη γη να μην έχει αυξηθεί παραπάνω των 2°C, ενώ το ιδανικό θα ήταν 1.5 °C, από την προβιομηχανική εποχή, στόχος αρκετά δύσκολος. Επομένως, οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα πρέπει να περιοριστούν αισθητά.**(UNFCCC)** 

#### <u>1.2 Καύση</u>

Το διοξείδιο του άνθρακα όμως αποτελεί το κύριο προϊόν της καύσης.

Η καύση αποτελεί μια ταχεία εξώθερμη χημική αντίδραση κατά την οποία το  $O_2$  – συνήθως του ατμοσφαιρικού αέρα- αντιδρά με το εκάστοτε καύσιμο απελευθερώνοντας ενέργεια και παράγοντας κάποια προϊόντα.

Κατά την πλήρη ή τέλεια καύση το οξυγόνο αντιδρά με όλη την ποσότητα του καυσίμου και στα καυσαέρια δεν παραμένει καθόλου καύσιμο. Πρακτικά αυτή αποτελεί μια ιδεατή κατάσταση καθώς πάντα μια- έστω πολύ μικρή ποσότητα- καυσίμου διαφεύγει στα καυσαέρια.

Με τον όρο ατελής καύση χαρακτηρίζεται συνήθως η καύση κατά την οποία η πόσοτητα του οξειδωτικού μέσου είναι μικρότερη από εκείνη που υποδεικνύει η στοιχειομετρία της αντίδρασης καύσης. Ωστόσο, είναι πιθανό παρά το γεγονός ότι η ποσότητα του μέσου είναι μεγαλύτερη από αυτή που απαιτεί η στοιχειομετρία εξαιτίας κακής ανάμιξης να μη χρησιμοποιείται η απαιτούμενη ποσότητα και να διαφεύγει ξανά καύσιμο στα καυσαέρια **(wikipedia, 2021)**.

Τα προϊόντα της καύσης δεν είναι προκαθορισμένα καθώς εξαρτώνται από τη σύσταση του καυσίμου, τις επικρατούσες συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία, υγρασία) αλλά και το χρόνο που δίνεται στην αντίδραση της καύσης. Ως προϊόντα της καύσης λογίζονται το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), το νερό αλλά και σε πολλές περιπτώσεις σχηματίζονται οι ρύποι **(Καρέλλας Σ., 2020)**:

- Μονοξείδιο του άνθρακα (CO) : Αποτελεί ένα αόρατο άχρωμο, άγευστο, αόσμο και μη ερεθιστικό αλλά ασφυκτικό αέριο που παράγεται κατά την ατελή καύση οποιουδήποτε υλικού περιέχει άνθρακα. Έχει μεγάλο συντελεστή διάχυσης και κατά επέκταση διαχέεται στο χώρο πολύ γρήγορα. Είναι ένας πολύ επικίνδυνος ρύπος, καθώς συνδέεται πολύ ισχυρά στην αιμοσφαρίνη με αποτέλεσμα να μην επιτρέπει στο οξυγόνο να μεταφερθεί στον ανθρώπινο οργανισμό προξενώντας ασφυξία.
- Οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>): Είναι κυρίως ΝΟ και σε μικρό ποσοστό NO<sub>2</sub>. Δύο είναι οι κυριότεροι λόγοι δημιουργίας τους:
  - 1) Η παρουσία αζώτου στο καύσιμο, το οποίο δύναται να οξειδωθεί απευθείας δίνοντας  $NO_x$ .
  - 2) Θερμικά NO<sub>x</sub>. Σχηματίζονται κατά την αντίδραση του μοριακού αζώτου και του οξυγόνου σύμφωνα με το μηχανισμό Zeldovich σε θερμοκρασίες ανώτερες των 1300 °C, πέρα των

οποίων η συγκέντρωση τους αρχίζει να αυξάνει εκθετικά. Οι αντιδράσεις που διέπουν το μηχανισμό Zeldovich είναι οι ακόλουθες:

$$0 + N_2 \to NO + N \tag{1a}$$

$$N + O_2 \to NO + O \tag{1}\beta$$

Τα οξείδια του αζώτου θεωρείται ότι μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα αλλά και να βλάψουν το οικοσύστημα με δημιουργία όξινης βροχής.

Οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>): Πρόκειται για τις ενώσεις SO<sub>2</sub> και SO<sub>3</sub>. Σχηματίζονται σε περίπτωση που το καύσιμο περιέχει στοιχειακό θείο. Θεωρείται ότι κατά την καύση σχηματίζεται περίπου σε ποσοστό 95% SO<sub>2</sub> και το υπόλοιπο 5% είναι SO<sub>3</sub>. Σε θερμοκρασίες κάτω των 120 °C μέσω της αντίδρασης :

$$H_2 O + SO_3 \to H_2 SO_4 \tag{1 } \gamma$$

δημιουργείται όξινο θειικό οξύ αρχικά σε αέρια κατάσταση, ωστόσο πιθανή μετάβαση κάτω από το όξινο σημείο δρόσου θα το μετατρέψει σε υγρό θειικό οξύ διαβρώνοντας σε εξαιρετικό μεγάλο βαθμό τον εξοπλισμό. Εξάλλου, ένας άλλος λόγος δέσμευσης των  $SO_x$  είναι το γεγονός πως είναι επιβλαβή για το περιβάλλον, καθώς συμμετέχουν στη δημιουργία όξινης βροχής.

 Αιωρούμενα σωματίδια (PM): Πρόκειται για σωματίδια διαφόρων διαμέτρων που δημιουργούνται κατά την καύση και μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα. Η δέσμευση τους γίνεται με φίλτρα (ηλεκτροστατικά ή σακχόφιλτρα) αλλά και κυκλώνες, ωστόσο στην περίπτωση λεβήτων αερίου οι εκπομπές τους είναι εξαιρετικά χαμηλές συνεπώς δεν έχουν κάποια προδιαγραφή δέσμευσης.

Ένα σημαντικό μέγεθος για την καύση είναι ο λόγος αέρα καυσίμου (AFR), δηλαδή το κλάσμα:

$$AFR = \frac{\mu \dot{\alpha} \zeta \alpha \ \alpha \dot{\epsilon} \rho \alpha}{\mu \dot{\alpha} \zeta \alpha \ \kappa \alpha \upsilon \sigma \dot{\mu} \rho \upsilon} \tag{1-1}$$

μέγεθος το οποίο βοηθά στον ορισμό του λόγου ισοδυναμίας αέρα καυσίμου, γνωστού και ως λ, που ορίζεται ως εξής :

$$\lambda = \frac{AFR}{AFR_{stoichometric}} \tag{1-2}$$

που προφανώς δηλώνει με τι συνθήκες γίνεται η καύση. Έτσι αν :

- λ = 1, η καύση είναι στοιχειομετρική και χρησιμοποιείται ακριβώς η ποσότητα αέρα που απαιτεί η στοιχειομετρία
- $\lambda < 1$ , η καύση γίνεται με έλλειψη αέρα και το μίγμα χαρακτηρίζεται ως πλούσιο σε καύσιμο.
- $\lambda > 1$  η καύση γίνεται με περίσσεια αέρα και το μίγμα χαρακτηρίζεται ως φτωχό σε καύσιμο.

Όσον αφορά τα προϊόντα της καύσης σε καθεμιά από τις παραπάνω περιπτώσεις αυτά συνοψίζονται στην *Error! Reference source not found.* (Industrial Heating, 2014), όπου στον οριζόντιο άξονα είναι η επί τοις εκατό συγκέντρωση σε υγρή βάση του  $O_2$  στα καυσαέρια και ο κάθετος άξονας μαρτυρά τη ποσότητα διάφορων συστατικών στα καυσαέρια:



Εικόνα 2: \_Προϊόντα και αποτελεσματικότητα καύσης σε σχέση με την απόκλιση από τη στοιχειομετρική κάυση

Είναι φανερό ότι στη στοιχειομετρική καύση ( $\lambda = 1$ ) δε διαφεύγει οξυγόνο στα καυσαέρια. Θεωρητικά, θα έπρεπε και η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων και του CO να είναι μηδενική, αλλά αυτό πρακτικά δε συμβαίνει καθώς η ανάμιξη του αέρα με το καύσιμο δεν είναι τελείως ομοιογενής.

Αριστερά της στοιχειομετρικής καύσης είναι η περιοχή που χαρακτηρίζεται από έλλειμμα οξυγόνου (λ<1). Αν η κάυση γίνει με έλλειμμα οξυγόνου γίνεται προφανές από το διάγραμμα ότι σημαντικές ποσότητες άκαυστων υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα θα βρεθούν στα καυσαέρια, γεγονός που πρέπει να αποφευχθεί.

Τέλος, δεξιά της στοιχειομετρικής καύσης είναι η περιοχή περίσσειας αέρα (λ>1). Αν η καύση γίνει υπό τέτοιες συνθήκες σίγουρα θα υπάρξει οξυγόνο στα καυσαέρια και πιθανόν μικρές ποσότητες CO και καυσίμου. Πρακτικά, θα ήταν δυνατό αυξάνοντας την περίσσεια αέρα να εκμηδενιστεί το μονοξείδιο και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες στο καυσαέριο, αλλά αυτό θα είχε σημαντική επίπτωση στην απόδοση της καύσης. Αυτό συμβαίνει, καθώς σε αυτή την περίπτωση σημαντική ποσότητα της παραγόμενης θερμότητας θα χρησιμοποιούνταν για τη θέρμανση του περισσεούμενου αέρα και θα διέφευγε στα καυσαέρια. Επίσης, η περίσσεια αέρα χαμηλώνει τη θερμοκρασία φλόγας με αποτέλεσμα να μειώνονται οι εκπομπές θερμικής ακτινοβολίας. Εξάλλου, με την αύξηση του οξυγόνου θα μειωνόταν σε σημαντικό βαθμό η συγκέντρωση και του  $CO_2$  στο ρεύμα καυσαερίων που θα είχε σημαντικό ενεργειακό κόστος στη διεργασία δέσμευσης του από αμίνες, όπως θα φανεί στη συνέχεια.

Για την εύρεση του ποσοστού της περίσσειας αέρα χρησιμοποιείται ο ακόλουθος τύπος :

$$\lambda = \frac{\% \pi \varepsilon \rho (\sigma \sigma \varepsilon \iota \alpha \ \alpha \varepsilon \rho \alpha}{100} + 1 \ , \ \alpha \nu \ \lambda > 1 \tag{1-3}$$

Για την ελαχιστοποίηση των εκπομπών CO και καυσίμου , όλοι οι λέβητες λειτουργούν με περίσσεια αέρα σε λογικό όμως βαθμό, καθώς η απόδοση της καύσης πρέπει να διατηρηθεί σε ικανοποιητικό επίπεδο.

Χαρακτηριστικά για καυστήρες αερίου και πετρελαίου τα βέλτιστα επίπεδα περίσσειας αέρα θεωρούνται τα ακόλουθα (**API Recommended Practice 535, 2012)**:

Τύπος καυστήρα	Προσαγωγή αέρα με ανεμιστήρα	Καύσιμο	Περίσσεια αέρα %	Ο2% (ξηρή βάση)
Natural Draft	Όχι	Αέριο	15	3
Natural Draft	Όχι	Πετρέλαιο	20	4
Natural Draft	Ναι	Αέριο	10	2
Natural Draft	Ναι	Πετρέλαιο	15	3
Forced Draft	Ναι	Αέριο	10	2
Forced Draft	Ναι	Πετρέλαιο	15	3

Πίνακας 1: Βέλτιστα επίπεδα περίσσειας αέρα για διάφορους καυστήρες

όπου:

*Καυστήρας φυσικής ροής (natural draft burner):* Ο καυστήρας στον οποίο η προσαγωγή του αέρα γίνεται χωρίς υποβοήθηση και σε ατμοσφαιρική πίεση.

*Καυστήρας εξαναγκασμένης ροής (forced draft burner):* Ο καυστήρας στον οποίο ο αέρας με τη βοήθεια ανεμιστήρων εισάγεται σε μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής πίεση.

#### 1.2.1 Φυσικό αέριο και βιοαέριο

Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα αέριων υδρογονανθράκων, αποτελούμενο κυρίως από μεθάνιο, αλλά και άλλα (εκτός των υδρογονανθράκων) συστατικά που δε συνεισφέρουν στη θερμογόνο δύναμη και μπορούν να θεωρηθούν ως ακαθαρσίες. Τα κοιτάσματα φυσικού αερίου εντοπίζονται βαθιά εντός της γης πλησίον άλλων στερεών ή υγρών υδρογονανθράκων, όπως ο άνθρακας και το αργό πετρέλαιο. Κατά την πιο διαδεδομένη θεωρία αποτελεί ένα ορυκτό καύσιμο που δημιουργείται όταν στρώματα αποσυντιθέμενης οργανικής ύλης εκτίθενται σε έντονες συνθήκες πίεσης με το πέρασμα των χρόνων. Έπειτα από την εξόρυξη του υπόκειται σε επεξεργασία ώστε να μπορεί να μεταφερθεί μέσω αγωγών για κατανάλωση.

Η επεξεργασία του φυσικού αερίου και η μετατροπή του σε αέριο ικανό για μεταφορά μέσω αγωγών είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και περιλαμβάνει πλήθος διεργασιών, οι οποίες καθορίζονται με βάση τα χαρακτηριστικά και τη σύσταση του εξορυσόμενου αερίου. Οι κυριότερες από αυτές είναι: διαχωρισμός αέριου – ελαίου, διαχωρισμός συμπυκνωμάτων, απομάκρυνση όξινων αερίων (CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S), απομάκρυνση και αποβολή αζώτου. Οι παραπάνω διεργασίες είναι απαραίτητες για την δραστική μείωση ή και πλήρη εξάλειψη συστατικών όπως έλαια, νερό, άζωτο, υδρόθειο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμοί, ήλιο και οξυγόνο **(Κουτσούμπα, 2017)**.

Έτσι, η τελική του σύσταση για μεταφορά και κατανάλωση θεωρείται πως κυμαίνεται στα παρακάτω επίπεδα (Natural Gas Composition and Specifications | FSC 432: Petroleum Refining) :

Συστατικά	Ελάχιστο μολαρικό κλάσμα	Μέγιστο μολαρικό κλάσμα
$CH_4$	0.75	-
$C_2H_6$	-	0.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	0.05
$C_4H_{10}$	-	0.02
C5+	-	0.005
Ν₂ και άλλα αδρανή	-	0.03
CO <sub>2</sub>	-	0.03

Πίνακας 2: Προδιαγραφές για μεταφορά φυσικού αερίου

Από την άλλη, το βιοαέριο αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Δύναται να παραχθεί με αναερόβια χώνευση, δηλαδή όταν σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου μικροοργανισμοί αποσυνθέτουν την οργανική ύλη. Ως οργανική ύλη προς αποσύνθεση μπορούν να θεωρηθούν ζωικά απόβλητα, απορρίματα, απόβλητα τροφίμων κ.α. Όσον αφορά τη σύσταση του αυτό αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ συχνή είναι η παρουσία υδροθείου, αζώτου, υδρογόνου και σιλοξανών (nationalgrid,2022).

Τυπικά εύρη συστάσεων βιοαερίου (Anaerobic Digestion Community, 2022):

Συστατικό	mol% σύσταση
CH <sub>4</sub>	0.50-0.75
CO <sub>2</sub>	0.25-0.50
N <sub>2</sub>	0-0.10
H <sub>2</sub>	0-0.01
H₂S	0-0.03

Πίνακας 3: Τυπικό εύρος συστάσεων βιοαερίου

### 1.3 Τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Για τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα μεγάλο βάρος έχει δοθεί στην περαιτέρω ανάπτυξη και εισαγωγή στο ενεργειακό μίγμα των χωρών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Έτσι, αποκεντρωμένα συστήματα παραγωγής ηλεκτρισμού όπως αιολικά πάρκα και υδροηλεκτρικά εργοστάσια είναι μια σύνηθης επιλογή.

Ωστόσο, η συμβατική παραγωγή ηλεκτρισμού με καύση ορυκτών ή και πράσινων (πχ βιοάεριο) καυσίμων δεν έχει εγκαταληφθεί. Εξάλλου, η θερμότητα της καύσης χρησιμοποιείται ακόμα σε πληθώρα βιομηχανικών διεργασιών όπως η παραγωγή ατμού. Για αυτό το λόγο, μιας και κύριο προϊόν της καύσης αποτελεί το CO₂ είναι ανάγκη να χρησιμοποιηθούν τεχνολογίες δέσμευσής του.

Γενικότερα τρεις είναι οι κυρίαρχες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για δέσμευση CO<sub>2</sub> σε διεργασίες καύσης (αναλυτικά η καύση παρουσιάστηκε στην παράγραφο 1.2):



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση μεθόδων δέσμευσης CO2

Και σε μια αναλυτικότερη παρουσίασή τους (Νικολαΐδης, 2014):

 Δέσμευση πριν την καύση (Pre – combustion capture): Κατά τη μέθοδο αυτή το περιέχομενο σε άνθρακα του καυσίμου μειώνεται πριν γίνει η καύση, έτσι ώστε το τελικό απαέριο να είναι απαλλαγμένο από διοξείδιο του άνθρακα.

Το πρώτο βήμα στην εν λόγω διεργασία είναι η δημιουργία του αερίου σύνθεσης (syngas). Ειδικότερα στην περίπτωση χρήσης φυσικού αερίου ως καύσιμο αυτό το βήμα γίνεται συνήθως με αναμόρφωση με ατμό (steam reforming), ενώ στην περίπτωση χρήσης γαιάνθρακα με αεριοποίηση. Αποτέλεσμα είναι η παραγωγή CO και υδρατμών.

Έπειτα, ως δέυτερο βήμα λογίζεται η υποβολή των παραπάνω προϊόντων σε αντίδραση water gas shift με σκοπό την παραλαβή CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Τα δύο αυτά προϊόντα είναι δυνατόν να διαχωριστούν με φυσική ή χημική απορρόφηση (όπως αυτές θα αναλυθούν παρακάτω) ή και να χρησιμοποιηθεί προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης (pressure swing). Στη συνέχεια το CO<sub>2</sub> συμπιέζεται και αποθηκεύεται ή επαναχρησιμοποιείται, ενώ το καθαρό H<sub>2</sub> αποτελεί ένα καύσιμο μεγάλης θερμογόνου δύναμης που μπορεί να καεί για παραγωγή ατμού, ηλεκτρισμού κ.α

Καύση με οξυγόνο (oxy – fuel combustion): Με τη μέθοδο αυτή ως οξειδωτικό μέσο δε χρησιμοποιείται ο ατμοσφαιρικός αέρας αλλά ρεύμα οξυγόνου (περί το 95% v/v). Έτσι, η απουσία του N<sub>2</sub> αποτρέπει το σχηματισμό ρύπων όπως τα NO<sub>x</sub> μιας και το στοιχειακό άζωτο εκλείπει, εκτός βέβαια αν αυτό προϋπάρχει στο καύσιμο. Επίσης, η απουσία του N<sub>2</sub> που βρίσκεται σε μια συγκέντρωση περί το 78 % v/v στον ατμοσφαιρικό αέρα από τη διεργασία της καύσης θεωρείται πως μειώνει δραστικά το μέγεθος του εξοπλισμού.

Ωστόσο, κύρια μειονεκτήματα της εν λόγω διεργασίας είναι αρχικά η ανάγκη διαχωρισμού του O<sub>2</sub> από τον ατμοσφαρικό αέρα που μπορεί να επιτευχθεί με κλασματική απόσταξη ή μεμβράνες και είναι ιδιαίτερα ακριβή. Επίσης, κατά την καύση με ρεύμα τόσο μεγάλης περιεκτικότητας σε οξυγόνο αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Για αυτό το λόγο ανακυκλώνεται ένα μέρος των απαερίων στην τροφοδοσία ώστε να πέσει η θερμοκρασία.

Το απαέριο της καύσης είναι πλούσιο σε CO<sub>2</sub> και υδρατμό αλλά δύναται να περιέχει και NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ανάλογα με τη σύσταση του καυσίμου. Έτσι έπειτα από την αφαίρεση των ρύπων (αν χρειάζεται) ακολουθεί απλά διεργασία αφυδάτωσης και παραλαμβάνεται CO<sub>2</sub> για αποθήκευση ή χρησιμοποίηση.

**Δέσμευση μετά την καύση (Post – combustion capture):** Κατά την προσέγγιση αυτή το CO<sub>2</sub> δεσμεύεται από τα απαέρια που έχουν δημιουργηθεί έπειτα από καύση μεγάλης κλίμακας, όπως πχ σε λέβητες ή σε βιομηχανικούς φούρνους. Χαρακτηριστικές διεργασίες δέσμευσης μετά την καύση παρουσιάζονται στην ενότητα που ακολουθεί.

#### 1.3.1 Χαρακτηριστικές διεργασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση

Οι ακόλουθες διεργασίες αποτελούν τις πιο βιομηχανικά δεδομένες διεργασίες δέσμευσης μετά την καύση (Πλακιά, 2021):

**Χημική απορρόφηση :** Είναι η πλέον διαδεδομένη διεργασία, ειδικότερα στην περίπτωση χρήσης υδατικού διαλύματος αλκανολαμινών. Αποτελεί τη συνηθέστερη επιλογή μιας και το κόστος της είναι σχετικά χαμηλό και επιτυγχάνει ικανοποιητικό βαθμό καθαρισμού. Συνοπτικά, ο εκάστοτε διαλύτης δεσμεύει σε μια στήλη απορρόφησης το διοξείδιο του άνθρακα με τη βοήθεια αντιδράσεων και το σχηματισμό χημικών δεσμών. Έπειτα, ο διαλύτης αυτός αναγεννάται σε μια δεύτερη στήλη, τον αναγεννητή όπου γίνεται η αντιστροφή των αντιδράσεων και το σπάσιμο των χημικών δεσμών σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση και είναι πλεον ικανός για επαναχρησιμοποίηση ανατροφοδοτούμενος στη στήλη απορρόφησης σε μια συνεχή (continuous) διεργασία. Η συγκεκριμένη διεργασία θα χρησιμοποιηθεί στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής και παρουσιάζεται αναλυτικότερα στην ενότητα 2.5, ενώ στη συνέχεια του κεφαλαίου παρατείθενται οι πλέον χρησιμοποιούμενοι διαλύτες.

**Φυσική απορρόφηση** : Κατά τη διεργασία αυτή το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται σε οργανικούς διαλύτες φυσικά και χωρίς την ύπαρξη αντιδράσεων. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της χημικής συγγένειας και κατά επέκταση της μεγάλης διαλυτότητας του διοξειδίου με οργανικούς διαλύτες. Βέβαια, η διαλυτότητα αποτελεί συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και πιο συγκεκριμένα αυξάνεται με αύξηση της πίεσης και μείωση της θερμοκρασίας. Έτσι, γίνεται εύκολα αντιληπτό πως για την επίτευξη μεγάλου βαθμού απορρόφησης διοξειδίου η φυσική απορρόφηση είναι ιδιαίτερα δαπανηρή, μιας και απαιτεί ανθεκτικές σε μεγάλες πιέσεις στήλες αλλά και η ψύξη κοστίζει ακριβά. Για αυτό το λόγο, η φυσική απορρόφηση χρησιμοποιείται συνήθως για πρωταρχικούς καθαρισμούς. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά τη φυσική απορρόφηση δεν είναι διαβρωτικοί και μπορούν να ανακτηθούν με μείωση της πίεσης. Μερικοί από αυτούς είναι το ανθρακικό προπυλένιο, η μεθανόλη, ο διμεθυλαιθέρας αλλά και ιοντικά υγρά.

**Υβριδική διεργασία :** Είναι συχνό να συνδυάζονται οι διεργασίες φυσικής και χημικής απορρόφησης με σκοπό την επίτευξη αρκετά σημαντικού καθαρισμού συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα και των 2 μεθόδων.

**Διαχωρισμός με μεμβράνες** : Αποτελεί μια μέθοδο επιλεκτικής μεταφοράς αερίων μέσω λεπτών μεμβρανών. Οι μεμβράνες πρέπει να έχουν υψηλή εκλεκτικότητα για το διαχωρισμό του *CO*<sub>2</sub> και μεγάλη διαπερατότητα, ώστε να μειωθεί η απαιτούμενη ποσότητα μεμβράνης και κατά συνέπεια το κόστος. Είναι μια μέθοδος που δεν προτιμάται εξαιτίας του πολύ μεγάλου κόστους εξοπλισμού και χρησιμοποιείται συνήθως σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων.

**Προσρόφηση σε κλίνες :** Μπορεί να γίνει είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Στη φυσική απορρόφηση οι δυνάμεις μεταξύ της προσροφητικής επιφάνειας και της ουσίας που προσροφάται είναι ασθενείς εν αντιθέσει με τη χημική απορρόφηση που είναι ιδιαίτερα ισχυρές. Έτσι, η πρώτη προτιμάται καθώς η ανάκτηση του προσροφητή μπορεί να γίνει συνήθως με αύξηση της θερμοκρασίας η μείωση της μερικής πίεσης. Οι συνηθέστεροι προσροφητές είναι το silica gel, μοριακά κόσκινα, ενεργοποιημένη αλουμίνα κ.α.

#### <u>1.4 Διαλύτες χημικής απορρόφησης</u>

Για την επιλογή διαλύτη υπάρχουν κριτήρια που καταδεικνύουν το αν αυτός είναι κατάλληλος ή όχι. Έτσι, κατά τη χημική απορρόφηση επιλέγεται ο διαλύτης που είναι κατά το δυνατόν βέλτιστος. Τα κριτήρια αυτά παρουσιάζονται παρακάτω (Gabrielsen, 2007):

- Ρυθμός απορρόφησης: Αναφέρεται στις κινητικές των αντιδράσεων. Ένας υψηλός ρυθμός απορρόφησης είναι επιθυμητός, καθώς μπορεί να μειώσει το ύψος των στηλών και κατά επέκταση το λειτουργικό κόστος.
- 2. Ικανότητα απορρόφησης: Είναι επιθυμητό το διοξείδιο του άνθρακα να έχει μεγάλη διαλυτότητα στο διαλύτη που θα επιλεχθεί, ώστε να μειωθεί η ποσότητα του διαλύτη που πρέπει να ανακυκλοφορεί στην εγκατάσταση με σκοπό την επίτευξη της καθαρότητας που απαιτείται.
- 3. Ενθαλπία απορρόφησης: Ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια. Είναι επιθυμητή μια χαμηλή ενθαλπία απορρόφησης, αφού αυτό σημαίνει πως στον αναγεννητή κατά την αντιστροφή των αντιδράσεων θα απαιτηθεί λιγότερη προσφερόμενη θερμότητα από τον αναβραστήρα και θα μειωθεί το λειτουργικό κόστος.
- 4. Πτητικότητα διαλύτη: Ο διαλύτης που επιλέγεται πρέπει να μην είναι ιδιαίτερα πτητικός. Σε αντίθετη περίπτωση, αυτός θα διαφεύγει κατά κύριο λόγο από τη στήλη απορρόφησης δημιουργώντας οικονομικά αλλά και περιβαλλοντικά ζητήματα. Έτσι, για τη δέσμευση του διαλύτη στην κορυφή της στήλης απορρόφησης υπάρχει συνήθως και τμήμα έκπλυσης.
- 5. **Σταθερότητα του διαλύτη:** Αντιδράσεις θερμικής διάσπασης θα πρέπει να αποφεύγονται κατά το δυνατόν, καθώς οδηγούν σε υποβάθμιση του διαλύτη.
- 6. **Τιμή του διαλύτη:** Όπως είναι λογικό επιλέγονται διαλύτες με χαμηλό σχετικά κόστος.

- Τοξικότητα του διαλύτη: Ο διαλύτης δεν πρέπει να είναι επικίνδυνος για το περιβάλλον, αν τυχόν διαφύγει σε αυτό.
- 8. **Διάβρωση του εξοπλισμού:** Υπάρχουν διαλύτες που προξενούν διάβρωση στον εξοπλισμό και όπως είναι λογικό θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση τους.

### <u>1.4.1 Αλκανολαμίνες</u>

Μια συνηθισμένη επιλογή στη διεργασία της χημικής απορρόφησης είναι οι αλκανολαμίνες ως διαλύτες. Μάλιστα, αυτές χρησιμοποιούνται πάντα ως υδατικά διαλύματα και όχι αυτούσιες με σκοπό την αποφυγή υψηλού ιξώδους που θα δημιουργούσε σημαντικά προβλήματα κατά τη ροή στις στήλες αλλά και για λόγους διάβρωσης.

Οι αλκανολαμίνες προκύπτουν από την υποκατάσταση του υδρογόνου από αλκύλια ( R ) στο μόριο της αμμωνίας. Συνεπώς, με μια μονή υποκατάσταση προκύπτει πρωτοταγής αμίνη  $(RNH_2)$ , με τις πιο διαδεδομένες αυτού του είδους να είναι η MEA και η DGA. Με μια διπλή υποκατάσταση του ατόμου του υδρογόνου στο άτομο της αμμωνίας προκύπτει δευτεροταγής αμίνη  $(R_1R_2NH)$ , όπως η DEA και με υποκατάσταση και των τριων ατόμων υδρογόνου προκύπτει τριτοταγής αμίνη  $(R_1R_2R_3N)$ , με πιο γνωστή την MDEA.

Η σειρά αλκαλικότητας των αμινών είναι η εξής:

$$RNH_2 > R_1R_2NH > R_1R_2R_3N$$

Οι αμίνες αποτελούν βάσεις-πρωτονιοδέκτες κατά Bronsted-Lowry αφού έχουν ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων σε κεντρικό άτομο αζώτου κάθε αμίνης που δημιουργεί μια ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Όσο μεγαλύτερη η ηλεκτρονιακή πυκνότητα τόσο πιο βασική η αμίνη. Για αυτό το λόγο οι λιγότερο υποκατεστημένες αμίνες (πρωτοταγείς) είναι οι πιο βασικές, καθώς εμφανίζουν τη μικρότερη στερεοχημική παρεμπόδιση.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι πλέον διαδεδομένες αμίνες για τη διεργασία της χημικής απορρόφησης **(Subhasish Mitra, 2015)**:

**ΜΕΑ (μονοαιθανολαμίνη):** Πρόκειται για μία πρωτοταγή αμίνη με συντακτικό τύπο *HOCH*<sub>2</sub>*CH*<sub>2</sub>*NH*<sub>2</sub>. Συνήθως χρησιμοποιείται σε υδατικό διάλυμα 10-30 wt % και ο λόγος ανθράκωσης (loading) της κυμαίνεται 0,2-0,35 mol acid gases/mol MEA για την αποφυγή διάβρωσης σε εγκαταστάσεις ανθρακούχου χάλυβα. Αποτελεί το φθηνότερο εμπορικά διαθέσιμο διαλύτη. Η ίδια η MEA ως χημική ένωση δε θεωρείται διαβρωτική, όμως τα προϊόντα θερμικής της διάσπασης (θεωρείται πως συμβαίνει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 120 °C) αλλά και αυτά της αντίδρασης της με ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο μπορούν να προκαλέσουν σημαντική διάβρωση στον εξοπλισμό. Ως πρωτοταγής αμίνη, δεν εμφανίζει ιδιαίτερη στερεοχημική παρεμπόδιση με αποτέλεσμα να είναι αρκετά βασική (ισχυρός πρωτονιοδέκτης). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη αποτελεσματικότητα της στη δέσμευση όξινων αερίων και την ικανοποίηση των προδιαγραφών δέσμευσης με μικρή συγκρινόμενη με άλλους διαλύτες παροχή. Βέβαια, η ενθαλπία των αντιδράσεων που συμμετέχει η ΜΕΑ και λαμβάνουν χώρα στη στήλη απορρόφησης είναι σημαντικά υψηλή. Για αυτό το λόγο κατά την αντιστροφή των αντιδράσεων στον απογυμνωτή απαιτείται η προσφορά μεγάλου θερμικού φορτίου και κατά συνέπεια οι απαιτήσεις σε ατμό είναι μεγάλες. Τέλος, η ΜΕΑ αποτελεί έναν ιδιαίτερα πτητικό διαλύτη (τάση ατμών ίση με 1.05 mmHg) και πρέπει να δεσμεύεται –όπως και συνήθως συμβαίνει- καθώς διαφεύγει από τη στήλη απορρόφησης, μιας και απελευθέρωση της θα είχε τόσο περιβαλλοντικό όσο και οικονομικό κόστος.

**DGA (διγλυκολάμινη):** Είναι μια πρωτοταγής αμίνη με συντακτικό τύπο  $HOC_2H_4OC_2H_4 - NH_2$ . Χρησιμοποιείται σε υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 50-70 wt%, ενώ ο λόγος ανθράκωσης δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,35 mol acid gases/mol DGA για την αποφυγή διάβρωσης σε εγκαταστάσεις ανθρακούχου χάλυβα. Ακριβώς αυτή η μεγαλύτερη συγκέντρωση DGA αλλά και το υψηλό pH της (ψηλότερο από το αντίστοιχο της MEA) που της δίνει τη δυνατότητα επίτευξης πολύ απαιτητικών προδιαγραφών δέσμευσης οδηγεί σε μικρότερες απαιτήσεις ανακυκλοφορίας διαλύτη στην εγκατάσταση και συνεπώς μικρότερο λειτουργικό κόστος συγκριτικά με άλλες αμίνες. Επίσης, η χαμηλή τάση ατμών (0.016 mmHg) της που την καθιστά μη πτητική και ελαχιστοποιεί τις απώλειές της. Ωστόσο, η συγκεκριμένη αμίνη έχει αρκετά μεγάλο κόστος αγοράς και τις μεγαλύτερες συγκριτικά ενθαλπίες απορρόφησης κατά τις αντιδράσεις της για δέσμευση όξινων αερίων. Για αυτό αποτελεί μια αλκανολαμίνη που χρησιμοποιείται σπάνια.

**DEA (διαιθανολαμίνη):** Πρόκειται για μια δευτεροταγή αμίνη με συντακτικό τύπο  $HN(CH_2CH_2OH)_2$ χαμηλού κόστους αγοράς που τροφοδοτείται σε ποσοστό 25-35 wt% και ένα λόγο ανθράκωσης που δεν ξεπερνά το 0,35 mol acid gases/mol DEA. Τα προϊόντα διάσπασής της αλλά και αυτά που προκύπτουν από την αντίδραση με οξυγονούχες ουσίες είναι μεν διαβρωτικά αλλά λιγότερο σε σχέση με τη MEA. Η ενθαλπία απορρόφησης των αντιδράσεων που συμμετέχει η DEA είναι σαφώς μικρότερη από αυτές της MEA και η τάση ατμών της είναι χαμηλή (0.058 mmHg) με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλη απώλεια διαλύτη κατά την όλη διεργασία. Έτσι, αποτελεί μια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες αμίνες. Ωστόσο, όση DEA διαφεύγει είναι δύσκολο να ανακτηθεί με υγροποίηση, γιατί αυτή αποσταθεροποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση. Επίσης, επειδή πρόκειται για μια δευτεροταγή αμίνη δεν είναι τόσο δραστική όσο οι πρωτοταγείς MEA και DGA.

**MDEA** (μέθυλ-διαιθανολαμίνη): Είναι μια τριτοταγής αμίνη με συντακτικό τύπο  $CH_3N(C_2H_4OH)_2$ . Πρόκειται για την ακριβότερη αμίνη από όσες προηγήθηκαν. Η τροφοδοσία της γίνεται σε ποσοστό 20-50% κ.β και σε λόγο ανθράκωσης που μπορεί αν φτάσει τα 0,8 mol acid gases/mol MDEA λόγω των μειωμένων προβλημάτων διάβρωσης που αυτή προξενεί. Το πιο χρήσιμο και ενδιαφέρον πλεονέκτημά της είναι ότι αντιδρά πολύ πιο γρήγορα με το  $H_2S$  σε σχέση με το  $CO_2$  και για αυτό το λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιλεκτική αφαίρεση υδροθείου όταν αυτό και το διοξείδιο συνυπάρχουν σε κάποια διεργασία. Αυτό γίνεται επειδή η MDEA δεν αντιδρά απευθείας με το διοξείδιο του άνθρακα για σχηματισμό καρβαμιδικού άλατος, αλλά στα διαλύματά της το  $CO_2$  αντιδρά αρχικά με αργή αντίδραση με το νερό προς σχηματισμό καρβονικού οξέος που έπειτα διίσταται σε διττανθρακικό ιον. Επίσης, η ενθαλπία των αντιδράσεων που συμμετέχει η MDEA είναι χαμηλότερη σε σχέση με τις άλλες αμίνες συμβάλλοντας στη μείωση του λειτουργικού κόστους. Για αυτό το λόγο, μελετάται η χρήση μιγμάτων πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινών με σκοπό τόσο την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης αλλά και τη χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση. Τέλος, η τάση ατμών του συγκεκριμένου διαλύτη είναι πολύ χαμηλή (0.0061 mmHg) και συνεπώς οι απώλειές του είναι μικρές. Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, ο τριτοταγής χαρακτήρας της δεν παύει να την καθιστά λιγότερο δραστική σε σχέση με τις δευτεροταγείς και τις τριτοταγείς αμίνες.

Επίσης, συχνή είναι και η χρήση **μιγμάτων αμινών** με σκοπό να συνδυαστούν κατά κάποιο τρόπο τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η κάθε αμίνη που συμμετέχει στο μίγμα. Η πιο συνηθισμένη πρακτική είναι η χρήση της MDEA ως κύριας αμίνης (σε μεγαλύτερο ποσοστό κατά βάρος) και η χρήση αμινών όπως η MEA ή και η PZ (πιπεραζίνη) σε μικρότερο κατά βάρος ποσοστό.

Ειδικότερα, η πιπεραζίνη αποτελεί μια κυκλική αμίνη, που χρησιμοποιείται σε μίγματα με MDEA, καθώς είναι λιγότερο διαβρωτική και ενισχύει την ταχύτητα απορρόφησης του CO<sub>2</sub>. Αυτό το μίγμα MDEA-PZ χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από την BASF το 1982 και καλείται «activated MDEA solvent» (ενεργοποιημένος διαλύτης MDEA) **(Sadegh, 2013)**.

#### 1.4.2 Ανθρακικό κάλιο

Εναλλακτικά από τις αμίνες, ως διαλύτης χρησιμοποιείται και το ανθρακικό κάλιο (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) σε συγκεντρώσεις 20-40% κ.β. Οι λόγοι που μπορεί να προτιμηθεί από τις αμίνες είναι πολλοί. Αρχικά, η ενθαλπία απορρόφησης κατά τις αντιδράσεις του ανθρακικού καλίου είναι χαμηλότερη συγκριτικά με τις αμίνες, με αποτέλεσμα κατά την αναγέννηση του διαλύτη στον αναγεννητή να μη ξοδεύεται τόσο μεγάλο ποσό ενέργειας. Επίσης, το κόστος του διαλύτη δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλο και θεωρείται πως αυτός δεν υφίσταται θερμική διάσπαση και δημιουργεί πολύ λίγα προβλήματα διάβρωσης. Όμως, το μεγάλο πρόβλημα κατά τη χρήση του ανθρακικού καλίου είναι η ταχύτητα της αντίδρασής του για δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, η οποία είναι μικρή συγκριτικά με τις αντίστοιχες ταχύτητες των αμινών, για αυτό συχνά χρησιμοποιείται σε μίγμα με αμίνες. Έτσι, όταν ένα μεγάλο ποσοστό  $CO_2$  πρέπει να δεσμευθεί δεν συνίσταται η χρήση ανθρακικού καλίου ως διαλύτη, γιατί τότε απαιτείται μεγάλο ύψος στήλης για την επίτευξη της προδιαγραφής **(Devries, 2017).** 

#### <u>1.4.3 Ιοντικά υγρά</u>

Τα ιοντικά υγρά (ILs) είναι μια εναλλακτική πρόταση διαλύτη που μπορεί να αντικαταστήσει τις αμίνες στη διεργασία απορρόφησης του CO<sub>2</sub>. Τα πλεονεκτήματα τους είναι πολλά και σημαντικά, καθώς σε αντίθεση με τις αμίνες που υφίστανται θερμική διάσπαση σε ορισμένες θερμοκρασίες και υποβαθμίζονται παρουσία σημαντικής συγκέντρωσης O<sub>2</sub> προκαλώντας διάβρωση, αυτό δε συμβαίνει με τα ιοντικά υγρά. Επίσης, έχουν πρακτικά αμελητέα τάση ατμών, ενώ το έργο του αναβραστήρα για την αναγέννηση τους είναι πολύ μικρό. Ωστόσο, θεωρείται πως έχουν μικρή απορροφητικότητα CO<sub>2</sub> ανά μονάδα μάζας, είναι ακριβά και το μεγαλύτερο μειονέκτημα τους είναι ότι χαρακτηρίζονται από μεγάλο ιξώδες, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα κατά τη ροή στις στήλες αλλά και στις αντλίες τις όλης διεργασίας **(Kenarsari et al., 2013)**. Το  $CO_2$  που δεσμεύεται με κάποιον από τους παραπάνω τρόπους μπορεί είτε να αποθηκευτεί (Carbon capture and storage) είτε να επαναχρησιμοποιηθεί (Carbon capture and utilization).

Στην περίπτωση της αποθήκευσης το διοξείδιο του άνθρακα συμπιέζεται και αποθηκεύεται συνήθως στο υπέδαφος. Κατά τη γεωλογική αποθήκευση το διοξείδιο εγχέεται σε γεολογικούς σχηματισμούς, όπως πχ αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες, σε βάθη μεταξύ 800 και 1000 μέτρων. Ανάλογα με την πίεση και τη θερμοκρασία που επικρατεί στη δεξαμενή το  $CO_2$  αποθηκεύεται ως συμπιεσμένο αέριο, υγρό ή σε υπερκρίσιμη μορφή. Η κυριότερη ανησυχία με την επιλογή της αποθήκευσης είναι πιθανές διαρροές και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που αυτές θα δημιουργήσουν. Ωστόσο, η αποθήκευση δεν είναι κάτι ανέφικτο. Αντίθετα, υπάρχουν τόσο πιλοτικές όσο και εμπορικές εγκαταστάσεις ανά τον κόσμο.

Από την άλλη, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κιόλας ως εμπορικό προϊόν εκτός από το να αποθηκευτεί. Η χρήση του μπορεί να είναι είτε άμεση είτε έμμεση (μετά από μετατροπή). Οι πιο συνηθισμένες εφαρμογές συνοπτικά είναι οι ακόλουθες:

Άμεσα, το *CO*<sub>2</sub> χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών. Συχνά το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ως ανθρακικός παράγοντας, συντηρητικό ή και διαλύτης για την εκχύλιση γεύσεων. Επίσης, άμεση είναι η χρήση του και στη φαρμακοβιομηχανία ως ενδιάμεσο για τη σύνθεση φαρμάκων. Μάλιστα, συχνά χρησιμοποιείται και ως μέσο για την εξαγωγή πετρελαίου. Το γεγονός ότι υπάρχει άπλετο διοξείδιο αλλά και το χαμηλό του κόστος το κάνει το κύριο μέσο που εγχέεται στο έδαφος με σκοπό να βοήθησει με άσκηση πίεσης την έλευση του πετρελαίου στην επιφάνεια και την εξόρυξή του. Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να εγχυθεί στα θερμοκήπια όπου είναι αναγκαίο για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης.

Έμμεσα, το CO<sub>2</sub> δύναται να μετατραπεί καταλλήλως για τη δημιουργία καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ως πρόδρομο για την παραγωγή χημικών ενώσεων όπως το μεθάνιο, η μεθανόλη, το φορμικό οξύ κ.α. Ωστόσο, η μετατροπή του διοξειδίου απαιτεί πολλή ενέργεια και καταλύτες υψηλής εκλεκτικότητας μιας και αυτό είναι θερμοδυναμικά πολύ σταθερό. Παρομοίως, το CO<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καλλιέργεια μικροφυκών με σκοπό την παραγωγή καυσίμων.

### Κεφάλαιο 2: Θερμοδυναμικά μοντέλα και εισαγωγή στις προσομοιώσεις

Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά αναλύονται το θερμοδυναμικό μοντέλο electrolyte-NRTL και η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson που θα χρησιμοποιηθούν για τις προσομοιώσεις. Στη συνέχεια αναπτύσσεται η θεωρία του μοντέλου βαθμίδας ισορροπίας και του κινητικού μοντέλου για τις αποστακτικές στήλες και παρουσίαζεται το διάγραμμα ροής της διεργασίας χημικής απορρόφησης μετά την καύση.

### 2.1 Θερμοδυναμικά μοντέλα υδατικών διαλυμάτων αμινών

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

- 1. Ημιεμπειρικά μοντέλα
- 2. Μοντέλα συντελεστή ενεργότητας (γ-φ προσέγγιση)
- 3. Καταστατικές εξισώσεις με περίσσεια ενέργειας Gibbs (φ-φ προσέγγιση)

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

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

Όταν γίνεται χρήση καταστατικών εξισώσεων, χρησιμοποιείται μια εξίσωση για την περιγραφή κάθε μιας από τις φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία. Πολύ συχνά καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με μοντέλα περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (excess Gibbs energy models), για να μπορούν να επεκταθούν και σε πολικά μίγματα. Αυτά τα μοντέλα καλούνται EoS/G<sup>E</sup> μοντέλα. Σε μια σύγκριση των EoS/G<sup>E</sup> μοντέλων με τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας, τα πρώτα φαίνεται να δίνουν καλύτερα αποτελέσματα σε υψηλούς λόγους ανθράκωσης, σε ενδιάμεσους λόγους τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα, ενώ σε χαμηλούς τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας φαίνεται να υπερτερούν. (Suleman H et al., 2015)

### 2.1.1 Το θερμοδυναμικό μοντέλο electrolyte NRTL

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

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

Η electrolyte Nrtl αποτελεί μοντέλο για τον υπολογισμό της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs, όπως και πολλά αλλά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της υγρής φάσης σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Βασίζεται στις εξής δύο παραδοχές :

- Άπωση ομοίων ιόντων. Εξαιτίας των ισχυρών απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται γίνεται η παραδοχή πως τόσο η συγκέντρωση κατιόντων γύρω από ένα κεντρικό κατιόν, όσο και η συγκέντρωση ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό ανιόν είναι μηδενική.
- Υπαρξη τοπικής ηλεκτροουδετερότητας. Θεωρείται πως η κατανομή κατιόντων και ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό μόριο είναι τέτοια ώστε το τοπικό φορτίο κάθε φορά να είναι μηδενικό.

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

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

Κατά συνέπεια μπορεί να ειπωθεί ότι :

$$\frac{g^{ex*}}{RT} = \frac{g^{ex*,PDH}}{RT} + \frac{g^{ex*,BORN}}{RT} + \frac{g^{ex*,LC}}{RT}$$
(2-1)

όπου :

 $g^{exst}$ : περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs

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

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

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

Η παραπάνω σχέση με παραγώγιση οδηγεί στη σχέση :

$$ln\gamma_i = ln\gamma_i^{PDH} + ln\gamma_i^{BORN} + ln\gamma_i^{LC}$$
(2-2)

με:

**ln**γ<sub>i</sub>: συντελεστή ενεργότητας οποιουδήποτε μορίου

#### Συνεισφορά αλληλεπιδράσεων μεγάλης απόστασης

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

$$\frac{g^{ex*,PDH}}{RT} = \left(-\sum_{k} x_{k}\right) \left(\frac{1000}{M_{s}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4A_{\varphi}I_{\chi}}{\rho}\right) \ln\left(1+\rho I_{\chi}^{\frac{1}{2}}\right)$$
(2-3)

,όπου :

 $x_k$ : μολαρικό κλάσμα μορίου k στην υγρή φάση

 $M_s$ : μοριακό βάρος διαλύτη σε kg/kmol

 $A_{\varphi}$ : παράμετρος Debye-Hueckel

*I<sub>x</sub>*: ιοντική ισχύς

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

Ειδικότερα για τους όρους που προαναφέρθηκαν ισχύει :

$$A_{\varphi} = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{2\pi N_A d_s}{1000}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Q_e^2}{\varepsilon_w k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(2-4)

με :

 $N_A$ : αριθμό Avogadro

- d<sub>s</sub>: πυκνότητα διαλύτη
- $Q_e$ : φορτίο ηλεκτρονίου
- $ε_w$ : διηλεκτρική σταθερά νερού
- k<sub>B</sub>: σταθερά Boltzmann
- Τ: θερμοκρασία σε Κ

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_{i} x_i Z_i^{\ 2}$$
(2-5)

με :

 $x_i$ : μολαρικό κλάσμα του εκάστοτε ιόντος

 $Z_i$ : φορτίο του εκάστοτε ιόντος

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

$$\frac{g^{ex*,BORN}}{RT} = \left(\frac{Q_e^2}{2k_BT}\right) \left(\frac{1}{e_s} - \frac{1}{e_w}\right) \left(\sum_k \frac{x_k z_k^2}{r_k}\right) 10^{-2}$$
(2-6)

,όπου

 $e_s$ : διηλεκτρική σταθερά του μίγματος διαλυτών

 $r_k$ : ακτίνα Born συστατικού k

#### Συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων

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

$$\frac{g^{ex*,LC}}{RT} = \sum_{B} X_{B} \frac{\sum_{j} X_{j} G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_{k} X_{k} G_{kB}} + \sum_{c} X_{c} \sum_{a'} \frac{X_{a'} \sum_{j} G_{jC,a'} c^{\tau}{}_{jC,a'} c}{(\sum_{a''} X_{a''})(\sum_{k} X_{k} G_{kC,a'} c)} + \cdots + \sum_{a} X_{a} \sum_{C'} \frac{X_{C'} \sum_{j} G_{ja,C'} a^{\tau}{}_{ja,C'a}}{(\sum_{C''} X_{C''})(\sum_{k} X_{k} G_{ka,C'a})}$$
(2-7)

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

$$G_{CB} = \frac{\sum_{a} X_a G_{ca,B}}{\sum_{a'} X_{a'}}$$
(2-8)

$$G_{aB} = \frac{\sum_{c} X_{c} G_{ca,B}}{\sum_{c'} X_{c'}}$$
(2-9)

$$a_{Bc} = a_{cB} = \frac{\sum_{a} X_a a_{B,ca}}{\sum_{a'} X_{a'}} \tag{2-10}$$

$$a_{Ba} = a_{aB} = \frac{\sum_{c} X_{c} a_{B,ca}}{\sum_{c'} X_{c'}}$$
(2-11)

$$X_j = x_j C_j (C_j = Z_j \gamma_{l\alpha} ι όντα και C_j = 1 \gamma_{l\alpha} \mu όρια)$$
(2-12)

$$\tau_{cB} = \frac{-\ln G_{cB}}{a_{cB}} \tag{2-13}$$

$$\tau_{aB} = \frac{-\ln G_{aB}}{a_{cB}} \tag{2-14}$$

$$\tau_{B\alpha,ca} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \tag{2-15}$$

$$\tau_{Bc,ac} = \tau_{cB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \tag{2-16}$$

με :

- $\alpha$ : παράγοντα μη τυχαίας κατανομής
- τ: δυαδική παράμετρο ενεργειακής αλληλεπίδρασης

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

$$\tau = \alpha + \frac{b}{T} \tag{2-17}$$

### 2.2 Το θερμοδυναμικό μοντέλο PENG-ROB

Η βάση του θερμοδυναμικού μοντέλου PENG-ROB είναι η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson. Το μοντέλο αυτό προτείνεται για διεργασίες με υδρογονάνθρακες, για αυτό και χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία για τις διεργασίες της καύσης.

Η πίεση με βάση αυτό το μοντέλο υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)}$$
(2-18)

όπου:

$$b = \sum_{i} x_i b_i \tag{2-19}$$

$$a = \sum_{i} \sum_{j} x_{i} x_{j} (a_{i} a_{j})^{0.5} (1 - k_{ij})$$
(2-20)

$$a_i = fcn(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i) \tag{2-21}$$

$$b_i = fcn(T_{ci}, P_{ci}) \tag{2-22}$$

με:

 $v = \mu o \lambda \alpha \rho \kappa \delta \delta \gamma \kappa o$ 

 $T_{ci}, P_{ci} = \kappa \rho$ ίσιμη θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα

 $\omega_{\iota} = \alpha \kappa \kappa \varepsilon \nu \tau \rho ι \kappa \acute{o} \varsigma \, \pi \alpha \rho \acute{a} \gamma o \nu \tau \alpha \varsigma \, \sigma \upsilon \sigma \tau \alpha \tau \iota \kappa o \acute{u} i$ 

 $k_{ij} = \delta \upsilon \alpha \delta \imath \kappa$ ή παράμετρος αλληλεπίδρασης

### 2.3 Μοντέλα επίλυσης αποστακτικών στηλών

Μέχρι το 1950 οι υπολογισμοί των αποστακτικών στηλών γίνονταν στο χέρι με ιδιαίτερα απλουστευμένες (shortcut) μεθόδους. Για αυτό το λόγο, η αβεβαιότητα και η ανακρίβεια των αποτελεσμάτων που προέκυπταν ήταν μεγάλη και επιλέγονταν συνειδητός υπερσχεδιασμός (overdesign) της εκάστοτε στήλης. Αναλυτικές εξισώσεις υπήρχαν, αλλά ήταν δύσκολες στην εφαρμογή και χρησιμοποιούνταν σπάνια.

Ωστόσο, η κατάσταση αυτή αντιστράφηκε με την εισαγωγή των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Πλεον αναλυτικοί υπολογισμοί γίνονται γρήγορα και αποδοτικά και οι απλουστευμένες μέθοδοι που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιούνται πλέον για την παροχή μιας απλής αρχικής εκτίμησης.

Δύο είναι οι κυρίαρχοι τρόποι για την επίλυση μιας αποστακτικής στήλης όπως παρουσιάζονται παρακάτω:

- 1. Το μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας (equilibrium stage model)
- 2. Το κινητικό μοντέλο (rate based model)

#### 2.3.1 Μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας

Κατά τη θεώρηση του μοντέλου αυτού **(Νικολαΐδης, 2014)** η κύρια παραδοχή ότι σε κάθε βαθμίδα μιας στήλης διατίθεται αρκετός χρόνος, ώστε ανάμεσα στην ατμώδη και την υγρή φάση που εγκαταλείπουν μια βαθμίδα να έχει επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία. Είναι βεβαίως ένα μοντέλο εξειδανικευμένο που δεν έχει ωστόσο μεγάλη απόκλιση από την πραγματικότητα.

Πιο συγκεκριμένα, ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση μιας βαθμίδας ισορροπίας :





Θεωρείται πως οποιαδήποτε στήλη αποτελείται από διαδοχικές τέτοιες βαθμίδες ισορροπίας.

Στην Εικόνα 4 απεικονίζεται η βαθμίδα j, στην οποία το ρεύμα F<sub>j</sub> αποτελεί πιθανό ρεύμα τροφοδοσίας, ενώ το ρεύμα Q<sub>j</sub> μπορεί να είναι είτε αποδιδόμενη είτε προσδιδόμενη θερμότητα στη βαθμίδα. Τα ρεύματα V<sub>j</sub> και L<sub>j</sub> είναι τα ρεύματα ατμού και υγρού που φεύγουν από τη βαθμίδα και βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, ενώ τα ρεύματα V<sub>j+1</sub> και L<sub>j-1</sub> τα νέα ρεύματα που εισέρχονται στη βαθμίδα.

Σε οποιαδήποτε βαθμίδα επιλύεται ένα μη γραμμικό σετ εξισώσεων οι οποίες ονομάζονται εξισώσεις MESH. Η ονομασία αυτή αποτελεί ένα ακρωνύμιο των διαφορετικών τύπων εξισώσεων που επιλύονται και οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

• Ισοζύγιο μάζας (Material balance), εξισώσεις Μ

Διαχωρίζεται στο ολικό ισοζύγιο μάζας:

$$M_{j}^{T} \equiv V_{j} + L_{j} - V_{j+1} - L_{j-1} - F_{j} = 0$$
(2-23)

και στο ισοζύγιο μάζας για κάθε συστατικό i:

$$M_{ij} \equiv V_j y_{ij} + L_j x_{ij} - V_{j+1} y_{i,j+1} - L_{j-1} x_{i,j-1} - F_j z_{ij} = 0$$
(2-24)

Σχέσεις ισορροπίας φάσεων (Equilibrium relations), εξισώσεις Ε

$$E_{ij} \equiv K_{ij} x_{ij} - y_{ij} = 0 \tag{2-25}$$

• Σχέσεις άθροισης μολαρικών κλασμάτων (Summation relations), σχέσεις S

$$S_j^V \equiv \sum_{i=1}^n y_{ij} - 1 = 0$$
 (2-26)

$$S_j^L \equiv \sum_{i=1}^n x_{ij} - 1 = 0$$
 (2-27)

Ισοζύγιο ενέργειας (entHalpy balance), σχέση Η
 Το οποίο σε γενικευμένη μορφή είναι το ακόλουθο:

$$H_{j} \equiv V_{j}H_{j}^{V} + L_{j}H_{j}^{L} - V_{j+1}H_{j+1}^{V} - L_{j-1}H_{j-1}^{L} - F_{j}H_{j}^{F} + Q_{j} = 0$$
(2-28)

, όπου με Η συμβολίζεται η ενθαλπία του εκάστοτε ρεύματος, ενώ το ρεύμα θερμότητας Q<sub>i</sub> αφορά κυρίως τον απογυμνωτή με τη χρήση του αναβραστήρα.

Από τις παραπάνω (2n+4) εξισώσεις ανά βαθμίδα, οι (2n+3) είναι γραμμικά ανεξάρτητες. Αυτές είναι τα n ισοζύγια μάζας για κάθε συστατικό, οι n εξισώσεις ισορροπίας, το ισοζύγιο ενέργειας και δύο ακόμα εξισώσεις, που είναι είτε αυτές της άθροισης των μολαρικών κλασμάτων στη μονάδα, είτε μια εξίσωση άθροισης μολαρικών κλασμάτων και το συνολικό ισοζύγιο μάζας. Από τις παραπάνω γραμμικά ανεξάρτητες εξισώσεις καθορίζονται οι (2n+3) άγνωστες μεταβλητές της βαθμίδας που είναι : τα n κλάσματα μολ της ατμώδους φάσης (y<sub>ij</sub>), τα n κλάσματα mol της υγρής φάσης (x<sub>ij</sub>), η θερμοκρασία Τ<sub>ij</sub> της βαθμίδας και οι ροές ατμώδους (V<sub>ij</sub>) και υγρής φάσης (L<sub>ij</sub>).

#### 2.3.2 Κινητικό μοντέλο (rate based model)

Σε αντίθεση με το μοντέλο ισορροπίας που ως βασική παραδοχή είχε τη θερμοδυναμική ισορροπία των ρευμάτων ατμού και υγρού που εγκαταλείπουν μια βαθμίδα, το κινητικό μοντέλο βασίζεται στην θεωρία της ανάπτυξης δύο φιλμ **(Whitman, 1962)**. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, όταν δύο φάσεις ρευστών έρχονται σε επαφή, ένα λεπτό στρώμα της κάθε φάσης (φιλμ) αναπτύσσεται εκατέρωθεν της διεπαφής. Πιο συγκεκριμένα, στην *Εικόνα 5* **(Khan et al., 2011)** είναι φανερή η πτώση της μερικής πίεσης P<sub>G</sub> του συστατικού i στον κύριο όγκο του αερίου σε P<sub>G</sub><sup>1</sup> στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου. Αυτή ακριβώς η διαφορά πίεσης (P<sub>G</sub> – P<sub>G</sub><sup>1</sup>) λειτουργεί ως κινητήριος δύναμη (driving force) για τη μεταφορά του συστατικού i από τον κύριο όγκο αερίου στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού. Αυτή η συσσώρευση του συστατικού i στο υγρό φιλμ δημιουργεί μια διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ υγρού φιλμ και κύριου όγκου υγρού. Έτσι, κατά αναλογία με την περίπτωση του αερίου, η βαθμίδα συγκέντρωσης (C<sub>i</sub><sup>1</sup> – C<sub>i</sub>) οδηγεί στη μεταφορά του συστατικού i από το υγρό φιλμ στον κύριο όγκο του υγρού.



Εικόνα 5: Προφίλ συγκέντρωσης σύμφωνα με τη θεωρία των δύο φιλμ, το \* αναφέρεται στην περίπτωση ισορροπίας.

Ενώ, η ροή των mol ενός συστατικού i σε κάθε περίπτωση δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$N_{i,G} = k_G * (P_G - P_G^{\ l}) \tag{2-29}$$

$$N_{i,L} = k_L * (C_i^{\ l} - C_i) \tag{2-30}$$

36
όπου:

 $N_{i,G}, N_{i,L}$ : μολαρική ροή συστατικού i ανά όγκο και ανά χρόνο σε αέρια και υγρή φάση αντίστοιχα  $k_G, k_L$ : συντελεστές μεταφοράς μάζας σε αέρια και υγρή φάση αντίστοιχα  $(P_G - P_G^{-1})$ : βαθμίδα πίεσης  $(C_i^{-1} - C_i)$ : βαθμίδα συγκέντρωσης

Ενώ σε μόνιμες συνθήκες ισχύει η ισότητα των δύο παραπάνω σχέσεων :

$$N_{i,G} = N_{i,L} \tag{2-31}$$

Με βάση τη θεωρία των δύο φιλμ οι εξισώσεις που διέπουν το κινητικό μοντέλο (Almosilh et al., 2020) αλλά και μια βαθμίδα σε αυτό (είτε πρόκειται για στήλη με δίσκους είτε για καποια ύψος πληρωτικού υλικού που λογίζεται ως βαθμίδα) παρατίθενται στη συνέχεια:

Στην Εικόνα 6 απεικονίζεται η βαθμίδα j, στην οποία το ρεύμα F<sub>j</sub> αποτελεί πιθανό ρεύμα τροφοδοσίας, ενώ το ρεύμα Q<sub>j</sub> μπορεί να είναι είτε αποδιδόμενη είτε προσδιδόμενη θερμότητα στη βαθμίδα. Τα ρεύματα V<sub>j</sub> και L<sub>j</sub> είναι τα ρεύματα ατμού και υγρού που φεύγουν από τη βαθμίδα, ενώ τα ρεύματα V<sub>j+1</sub> και L<sub>j-1</sub> τα νέα ρεύματα που εισέρχονται στη βαθμίδα.



Εικόνα 6: Βαθμίδα με το μοντέλο ρυθμού

Σε οποιαδήποτε βαθμίδα επιλύεται ένα μη γραμμικό σετ εξισώσεων οι οποίες ονομάζονται εξισώσεις MERSHQ (ισοζύγια μάζας,ενέργειας, μεταφορά μάζας και θερμότητας, άθροιση μολαρικών κλασμάτων, εξισώσεις υδραυλικής και ισορροπίας). Η ονομασία αυτή αποτελεί ένα ακρωνύμιο των διαφορετικών τύπων εξισώσεων που επιλύονται:

• Ισοζύγια μάζας (Material balances):

Ισοζύγιο μάζας στον κύριο όγκο του υγρού:

$$F_j^L x_{i,j}^F + L_{j-1} x_{i,j-1} + N_{i,j}^L + r_{i,j}^L - L_j x_{ij} = 0$$
(2-32)

Ισοζύγιο μάζας στον κύριο όγκο του αερίου:

$$F_j^V y_{i,j}^F + V_{j+1} y_{i,j+1} + N_{i,j}^V + r_{i,j}^V - V_j y_{ij} = 0$$
(2-33)

Ισοζύγιο μάζας στο υγρό φιλμ:

$$N_{i,j}{}^{I} + r_{i,j}{}^{fL} - N_{i,j}{}^{L} = 0 (2-34)$$

Ισοζύγιο μάζας στο αέριο φιλμ:

$$N_{i,j}{}^V + r_{i,j}{}^{fV} - N_{i,j}{}^I = 0$$
(2-35)

• Ισοζύγια ενέργειας (Energy balances) :

Ισοζύγιο ενέργειας στον κύριο όγκο του υγρού:

$$F_{j}{}^{L}H_{j}{}^{FL} + L_{j-1}H_{j-1}{}^{L} + Q_{j}{}^{L} + q_{j}{}^{L} - L_{j}H_{j}{}^{L} = 0$$
(2-36)

Ισοζύγιο ενέργειας στον κύριο όγκο του αερίου:

$$F_{j}^{V}H_{j}^{FV} + V_{j+1}H_{j+1}^{V} + Q_{j}^{V} - q_{j}^{V} - V_{j}H_{j}^{V} = 0$$
(2-37)

Ισοζύγιο ενέργειας στο υγρό φιλμ:

$$q_{j}{}^{I} - q_{j}{}^{L} = 0 (2-38)$$

Ισοζύγιο ενέργειας στο αέριο φιλμ:

$$q_j{}^V - q_j{}^I = 0 (2-39)$$

• Εξίσωση ισορροπίας στη διεπιφάνεια:

39

$$y_{i,j}{}^{I} - K_{i,j}x_{i,j}{}^{I} = 0 (2-40)$$

Εξισώσεις υδραυλικής:

Θεωρώντας ως ΔΡ την πτώση πίεσης ανά ένα ορισμένο ύψος πληρωτικού υλικού ισχύει:

$$P_{j} - P_{j-1} - \Delta P = 0 \tag{2-41}$$

• Σχέσεις άθροισης μολαρικών κλασμάτων:

$$\sum_{i=1}^{n} x_{i,j} - 1 = 0 \tag{2-42}$$

$$\sum_{i=1}^{n} y_{i,j} - 1 = 0 \tag{2-43}$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_{i,j}{}^{I} - 1 = 0$$
(2-44)

$$\sum_{i=1}^{n} y_{i,j}{}^{I} - 1 = 0$$
(2-45)

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι σε αντίθεση με το μοντέλο ισορροπίας στο κινητικό μοντέλο γράφονται ξεχωριστά τα ισοζύγια για κάθε φάση και στη διεπιφάνεια και όχι σε κάθε βαθμίδα. Επίσης, οι εξισώσεις ισορροπίας χρησιμοποιούνται για να συνδέουν τις συστάσεις σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας και συνεπώς οι σταθερές Κ υπολογίζονται με βάση τη θερμοκρασία που επικρατεί εκεί. Τέλος, οι αντιδράσεις θεωρείται πως γίνονται στο υγρό φιλμ.

## 2.4 Μοντέλο δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η δέσμευση του CO<sub>2</sub> γίνεται μετά την καύση (Post Combustion Capture) με τη χρήση υδατικού διαλύματος MDEA ως διαλύτη της διεργασίας χημικής απορρόφησης που χρησιμοποιείται, ενώ η μοντελοποίηση της ισορροπίας γίνεται στο λογισμικό AspenPlus με τη χρήση του μοντέλου της Electrolyte NRTL (ENRTL) τόσο με τη χρήση βαθμιδών ισορροπίας όσο και του κινητικού μοντέλου.

Η MDEA ως διαλύτης θεωρείται μια ελκυστική επιλογή που κερδίζει συνεχώς έδαφος στη βιομηχανία. Δύναται να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις (μέχρι 50 wt%), καθώς εμφανίζει χαμηλή τάση ατμών και δεν υπάρχει ο κίνδυνος εξάτμισης και απώλειάς της. Είναι ανθεκτική σε χημικό και θερμικό υποβιβασμό (degradation), μη διαβρωτική και θεωρείται πως εμφανίζει χαμηλές ενθαλπίες αντιδράσεων, με αποτέλεσμα το παρεχόμενο θερμικό έργο του αναβραστήρα όταν αυτή χρησιμοποιείται να είναι μικρό. Πιο συγκεκριμένα, σημειώνεται πως σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 120 °C, δεν έχει παρατηρηθεί θερμική υποβάθμιση της MDEA και για αυτό πρέπει η υψηλότερη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στη διεργασία (έξοδος αναγεννημένου διαλύτη από τη βάση του απογυμνωτή) να είναι χαμηλότερη των 120 °C. **(Rochelle G., 2012)** 

Για τη μοντελοποίηση της μονάδας απορρόφησης CO<sub>2</sub> λήφθηκαν υπόψη οι παρακάτω χημικές αντιδράσεις ισορροπίας (*Aspen Help*) στην περίπτωση του μοντέλου ισορροπίας :

$$MDEA^{+} + H_2O \leftrightarrow MDEA + H_3O^{+}$$
 (2  $\alpha$ )

$$2 H_2 0 \leftrightarrow H_3 0^+ + 0 H^- \tag{26}$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{-2}$$
 (2  $\gamma$ )

$$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- \tag{2 \delta}$$

$$H_2 0 + H_2 S \leftrightarrow H S^- + H_3 0^+ \tag{2\varepsilon}$$

$$H_2 0 + HS^- \leftrightarrow S^{-2} + H_3 0^+ \tag{22}$$

Κάθε μια από τις παραπάνω αντιδράσεις ισορροπίας διέπεται από μια θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K<sup>eq</sup> που καθορίζει τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων στην ισορροπία. Στο λογισμικό η παραπάνω σταθερά υπολογίζεται μέσω του πολυωνύμου :

$$\ln(K^{eq}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln T + D * T$$
(2-46)

όπου:

K<sup>eq</sup>: εκφράζεται σε μονάδες μολαρικού κλάσματος

Τ: θερμοκρασία [K]

#### Ενώ οι παράμετροι Α, Β, C, D για τις παραπάνω αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 4: Παράμετροι αντιδράσεων MDEA

Αντίδραση	А	В	С	D
(2 ζ)	- 9.4165	- 4234.98	0	0
(2 η)	132.899	- 13445.9	- 22.4773	0
(2 θ)	216.049	- 12431.7	- 35.4819	0
(2 ι)	98.556	1353.8	- 14.3043	0
(2 к)	214.582	- 12995.4	- 33.5471	0
(2 λ)	- 9.742	- 8585.47	0	0

Ενώ το διάγραμμα ροής της μονάδας (Post Combustion Capture Unit) στο λογισμικό AspenPlus είναι αυτό που φαίνεται στην Εικόνα 7.

Αφού έχει προηγηθεί η καύση του **φυσικού αερίου** (Πίνακας 5) και η μείωση των NO<sub>x</sub> το καυσαέριο (Πίνακας 7) εισέρχεται στη μονάδα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με μια θερμοκρασία περί τους 150 °C. Στη συνέχεια ψύχεται και συμπιέζεται στα 2.2 bar μιας και στην απορρόφηση με χρήση MDEA χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής πίεσης για την υποβοήθηση των αντιδράσεων. Ακολουθεί ψύξη ώστε η τροφοδοσία να επέλθει στην επιθυμητή θερμοκρασία των 40 °C και ένα δοχείο εκτόνωσης για την απομάκρυνση τυχόν υγρής τροφοδοσίας. Το συγκεκριμένο ρεύμα καυσαερίου εισέρχεται στη βάση της στήλης απορρόφησης. Κατά αντιρροή στην κορυφή της στήλης απορρόφησης ρεύμα διαλύτη MDEA 40 wt% σε θερμοκρασία 38 °C και πίεση 2.2 bar.

Έπειτα από την τέλεση της χημικής απορρόφησης μέσω των αντιδράσεων που προαναφέρθηκαν από την κορυφή του απορροφητήρα εξέρχεται το καυσάεριο από το οποίο έχει αφαιρεθεί το διοξείδιο του άνθρακα σε ποσοστό 90% και μετά από το διαχωρισμό flash για τη δέσμευση τυχόν απωλειών διαλύτη εξέρχεται της μονάδας. Από τη βάση της στήλης απορρόφησης εξέρχεται ο <<πλούσιος>> σε CO<sub>2</sub> διαλύτης (rich solvent). Αυτός στραγγαλίζεται και εκτονώνεται σε ένα flash με σκοπό το διαχωρισμό του δεσμευμένου αέριου ρεύματος που θα οδηγούσε σε αύξηση των ενεργειακών καταναλώσεων στον απογυμνωτή και την ανατροφοδότηση του στην στήλη απορρόφησης.

Στη συνέχεια το ρεύμα διαλύτη RICH-2 συμπιέζεται ελαφρώς πάνω από την ατμοσφαιρική πίεση (στα 1.38 bar), θερμαίνεται σε έναν εναλλάκτη εγκάρσιας ροής, εναλλάσει θερμότητα με την αναγεννημένη αμίνη και τροφοδοτείται στον απογυμνωτή όπου με την παροχή θερμότητας του αναβραστήρα γίνεται αντιστροφή των αντιδράσεων ισορροπίας που προαναφέρθηκαν σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier και αναγεννάται ο διαλύτης. Ο εναλλάκτης αυτός λειτουργεί με την παραδοχή ότι  $\Delta T_{min} = 5 \ ^{\circ}C$ (Madejski et al., 2022). Από την κορυφή του απογυμνωτή διαφεύγει αέριο ρεύμα πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα και ακολουθεί ψύξη και διαχωρισμός flash με σκοπό την παραλαβή αέριου ρεύματος 2-CO<sub>2</sub> που θα αποτελέιται σχεδόν εξ΄ολοκλήρου από διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο οδηγείται σε μονάδα συμπίεσης. Από τη βάση του flash εξέρχεται υγρό ρεύμα WAT2, το οποίο συγκεντρώνεται σε μια δεξαμενή. Στη δεξαμενή αυτή τροφοδοτείται και το ρεύμα βάσης του απογυμνωτή (πτωχό πλέον σε διοξείδιο), αφού συμπιεσθεί και ψυχθεί διαδοχικά από τον εναλλάκτη εγκάρσιας ροής που αναφέρθηκε και από ακόλουθο ψύκτη για να είναι σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης τροφοδοσίας, αλλά και ο δεσμευμένος διαλύτης μετά το flash της στήλης απορρόφησης (ρεύμα S10). Τέλος, προστίθεται το ρεύμα MAKEUP που αντισταθμίζει τις απώλειες νερού, μιας και νερό διαφεύγει σε κάποιο μικρό ποσοστό σε όλα τα ρεύματα εξόδου. Το προκύπτον ρεύμα αναγεννημένου διαλύτη από την ανάμιξη των προαναφερθέντων ρευμάτων στη δεξαμενή LEANREC ανατροφοδοτείται στη στήλη απορρόφησης για τη συνέχιση αυτής της συνεχούς έργου (continuous) διεργασίας.



Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής διεργασίας χημικής απορρόφησης στο λογισμικό AspenPlus

Για τη σύγκλιση του παραπάνω διαγράμματος ροής χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες προδιαγραφές σχεδιασμού:

**<u>CCR (Carbon Capture Ratio)</u>**. Προδιαγραφή που ρυθμίζει το ποσοστό του CO<sub>2</sub> που απορροφάται από το εισερχόμενο στη μονάδα καυσάεριο. Πιο συγκεκριμένα ο λόγος :

$$\frac{CO_{2_{in}} - CO_{2_{out}}}{CO_{2_{in}}} * 100$$
(2-47)

όπου:

$$CO_{2in}$$
: εισερχόμενο  $CO_2$  ρεύματος FL2,  $[\frac{kmol}{sec}]$   
 $CO_{2out}$ : εξερχόμενο  $CO_2$  ρεύματος 2 – 5 GASOU,  $[\frac{kmol}{sec}]$ 

αντιποραωπεύει το εν λόνω ποσρατό και μεταβάλλεται από 0 – 100 ανάλουα ι

αντιπροσωπεύει το εν λόγω ποσοστό και μεταβάλλεται από 0 – 100 ανάλογα με την επιθυμητή δέσμευση. Η παράμετρος που μεταβάλλεται για να επιτευχθεί κάθε φορά η απαιτούμενη δέσμευση είναι η παροχή του διαλύτη τροφοδοσίας.

Loading (λόγος ανθράκωσης) : Μεταβάλλεται το προσδιδόμενο θερμικό φορτίο του αναβραστήρα στη στήλη απογύμνωσης με σκόπο ο λόγος ανθράκωσης των ρευμάτων 2-4 SOLVE και LEANREC να είναι ο ίδιος (μιας και πρόκειται ουσιαστικά για το ίδιο ρεύμα). Στην περίπτωση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από MDEA ως λόγος ανθράκωσης ορίζεται το ακόλουθο κλάσμα:

$$\alpha = \frac{[CO_2] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^{-}]}{MDEA + MDEA^+}$$
(2-48)

**ΜΑΚΕUP :** Σύμφωνα με αυτή την προδιαγραφή το προσδιδόμενο στη διεργασία νερό μέσω του ρεύματος ΜΑΚΕUP μεταβάλλεται, ώστε η ποσότητα νερού στα ρεύματα 2-4 SOLVE και LEANREC να είναι ίδια.

# Κεφάλαιο 3: Ανάλυση σεναρίων και παραμέτρων ευαισθησίας με το μοντέλο ισορροπίας

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με το μοντέλο ισορροπίας και εκτελείται ανάλυση ευαισθησίας για τη διεργασία της χημικής απορρόφησης μετά την καύση.

# 3.1 Προσομοίωση καύσης φυσικού αερίου και βιοαερίου

#### Η διεργασία της καύσης προσομειώνεται στο AspenPlus όπως φαίνεται στην

*Εικόνα 8*, με χρήση του μοντέλου Peng-Robinson. Στο λέβητα εισέρχεται φυσικό αέριο είτε βιοαέριο (στην εικόνα απεικονίζεται η καύση φυσικού αερίου) και ατμοσφαιρικός αέρας οι συστάσεις των οποίων απεικονίζονται στον *Πίνακας 5*. Η καύση μοντελοποιείται ως ένας αδιαβατικός αντιδραστήρας RGibbs που δίνει τα αντίστοιχα προϊόντα, ο οποίος είναι εξαναγκασμένης ροής και λειτουργεί υπό μια περίσσεια αέρα 10% σύμφωνα με τον *Πίνακας 1*. Ο εναλλάκτης θερμότητας χρησιμοποιείται για να απεικονίσει την εναλλαγή θερμότητας των καυσαερίων με το νερό προς παραγωγή ατμού, ενώ η θερμοκρασία των καυσαερίων τόσο στην περίπτωση καύσης φυσικού αερίου όσο και σε αυτή καύση βιοαερίου τίθεται στους 150 °C. Στη συνέχεια ακολουθεί ένας διαχωριστής που απλά αφαιρεί τα NO<sub>x</sub> σε ποσοστό 85%. Ο συγκεκριμένος ρύπος παράγεται τόσο από την καύση φυσικού αερίου όσο και διοαερίου λόγω της παρουσίας αζώτου στο καύσιμο, όσο και αναπόφευκτα λόγω του αζώτου του ατμοσφαιρικού αέρα. Ωστόσο, τα οξείδια του αζώτου, εκτός από επιβλαβή για την υγεία οδηγούν και στην υποβάθμιση (degradation) της MDEA κατά τη μετέπειτα διεργασία της δεσμευσης CO<sub>2</sub>.

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι μείωσης του συγκεκριμένου ρύπου. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν τρόποι πρόληψης δημιουργίας των NO<sub>x</sub> αλλά και τρόποι μείωσης τους έπειτα από τη δημιουργία τους. Στους πρώτους ανήκουν κατα κύριο λόγο η χρήση Low NO<sub>x</sub> λεβήτων (που διαχωρίζουν την καύση σε στάδια για να γίνεται πιο ελεγχόμενα), ο ψεκασμός νερού ή ατμού (για τη μείωση της θερμοκρασίας και των θερμικών NO<sub>x</sub>), η μειωμένη θερμοκρασία τροφοδοτούμενου αέρα κ.α. Στους δεύτερους ανήκουν αντιδράσεις που γίνονται με αμμωνία παρουσία (Selective Catalytic Reduction) ή απουσία καταλύτη (Selective Non Catalytic Reduction) που δύναται να τα δεσμεύσει σε ποσοστό 70%-95%.

Στη συγκεκριμένη εργασία θεωρείται ότι με ένα συνδυασμό μέτρων πρόληψης επιτυγχάνεται μια ικανοποιητική μείωση των NO<sub>x</sub>.



Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής καύσης φυσικού αερίου στο λογισμικό AspenPlus

Aξιζεί να τονισθεί, ότι στην περίπτωση του υδροθείου που δεν απεικονίζεται έχει χρησιμοποιηθεί διαχωριστής εκτός από την περίπτωση των NO<sub>x</sub> και για τα SO<sub>x</sub>, λόγω της παρουσίας υδροθείου στο βιοαέριο όπως προαναφέρθηκε. Ο διαχωριστής αυτός αποτελεί ένα NaOH scrubber και θεωρείται πως επιτυγχάνει δέσμευση των SO<sub>x</sub> σε ποσοστό 90%. Τα SO<sub>x</sub> είναι ανάγκη να αφαιρεθούν πριν τη δέσμευση του CO<sub>2</sub>, αφού όπως και τα NO<sub>x</sub> οδηγούν σε υποβάθμιση της MDEA και είναι ατμοσφαιρικοί ρύποι. Ένα επιπλέον πολύ σημαντικό πρόβλημα που δημιουργούν τα οξείδια του θείου είναι η διάβρωση, αφού μετατρέπονται σε υγρό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από το όξινο σημείο δρόσου. Γενικά, θεωρείται πως η θερμοκρασία που αρχίζει η συμπύκνωση των SO<sub>x</sub> κυμαίνεται στο εύρος 100-120 °C. Για αυτό το λόγο πρέπει σε κάθε περίπτωση η θερμοκρασία των απαερίων να είναι μεγαλύτερη των 120 °C μέχρι να γίνει η αφαίρεση των SO<sub>x</sub>. Βέβαια κατά την είσοδο στον NaOH scrubber η θερμοκρασία πέστει στους 40 °C, για αυτό ο εναλλάκτης θερμότητας στο σημείο αυτό της εγκατάστασης είναι υποχρεωτικό να είναι από σνοξείδωτο ατσάλι (**wikipedia**, **2020**) και να έχει τα απαραίτητα κανάλια (drains) για τη κατακράτηση του συμπυκνώματος.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε μια σύσταση φυσικού αερίου, ενώ λόγω της μεγάλης διακύμανσης του ποσοστού του CO<sub>2</sub> στο βιοαέριο επιλέχθηκε να μελετηθούν δύο συστάσεις βιοαερίου (βιοαέριο\_1 και βιοαέριο\_2). Οι συστάσεις αυτές, όπως και η σύσταση του ατμοσφαιρικού αέρα που θεωρήθηκε, φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί :

Συστατικά		Φυσικό αέριο	Βιοαέριο_1	Βιοαέριο_2	Αέρας
CO <sub>2</sub>	mol fraction	0.021	0.250	0.496	0.0004
$N_2$	mol fraction	0.021	0.080	0.002	0.7808
CH <sub>4</sub>	mol fraction	0.896	0.650	0.500	-
$C_2H_6$	mol fraction	0.052	-	-	-
$C_3H_8$	mol fraction	0.010	-	-	-
$H_2S$	mol fraction	-	0.015	0.001	-
$H_2$	mol fraction	-	0.005	0.001	-
O <sub>2</sub>	mol fraction	-	-	-	0.2095
Ar	mol fraction	-	-	-	0.0093

Πίνακας 5: Σύσταση καυσίμων και ατμοσφαρικού αέρα που επιλέχθηκαν για τη μοντελοποίηση

Εφόσον, τρεις υδρογονάνθρακες περιέχονται στα παραπάνω καύσιμα οι αντιδράσεις στοιχειομετρικής καύσης μέσω των οποίων υπολογίζεται η απαιτούμενη ποσότητα αέρα είναι οι ακόλουθες:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{3 a}$$

$$2 C_2 H_6 + 7 O_2 \to 4 CO_2 + 6 H_2 O \tag{3 }$$

$$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2 O$$
 (3  $\gamma$ )

Ενώ η κατώτερη θερμογόνος δύναμη κάθε συστατικού **(Καρώνης Δ., 2015)** και η πυκνότητά του σε κανονικές συνθήκες **(engineering toolbox, 2021)** (P = 1 atm, T = 20 °C) είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 6: Θερμογόνος δύναμη και πυκνότητα χημικών ενώσεων και στοιχείων σε κανονικές συνθήκες

Συστατικά	Θερμογόνος δύναμη (MJ/Nm³)	Πυκνότητα (kg/Nm³)
CO <sub>2</sub>	-	1.842
$N_2$	-	1.165
$CH_4$	35.883	0.668
$C_2H_6$	64.345	1.264
$C_3H_8$	93.125	1.882
$H_2S$	23.353	1.434
$H_2$	10.800	0.084

Αρχικά, επιλέχθηκε η εισαγωγή φυσικού αερίου 1 MW<sub>th</sub> σε κανονικές (NTP) συνθήκες. Για την εύρεση της ποσότητας φυσικού αερίου (i συστατικών) που απαιτείται για την επίτευξη της συγκεκριμένης ισχύος αρχικά υπολογίζεται η θερμογόνος δύναμη του μίγματος μέσω του σταθμισμένου μέσου όρου **(Καρώνης Δ. et al., 2014)**:

$$H_{u_{mix}} = \sum y_i * H_{u_i} \tag{3-1}$$

όπου:

$$H_{u_{mix}}: Θερμογόνος δύναμη μίγματος  $[\frac{MJ}{Nm^3}]$   
 $y_i: μολαρικό κλάσμα συστατικού i $H_{u_i}: Θερμογόνος δύναμη συστατικού  $[\frac{MJ}{Nm^3}]$$$$$

καθώς και η πυκνότητα του μίγματος μέσω του σταθμισμένου μέσου όρου :

$$density_{mix} = \sum y_i * density_i$$
(3-2)

όπου:

density<sub>mix</sub> : πυκνότητα μίγματος  $\left[\frac{kg}{Nm^3}\right]$ y<sub>i</sub> : μολαρικό κλάσμα συστατικού i density<sub>i</sub> : πυκνότητα συστατικού  $\left[\frac{kg}{Nm^3}\right]$ 

και στη συνέχεια η προκύπτουσα θερμογόνος και πυκνότητα διαιρούνται για να προκύψει η θερμογόνος δύναμη σε μονάδες MJ/kg.

Η απαιτούμενη μάζα για την εισαγωγή του 1 MW υπολογίζεται μέσω του τύπου :

$$\dot{m}_{NG} = \frac{P}{H_{umix}} \tag{3-3}$$

όπου:

 $m_{NG}$  : μάζα φυσικού αερίου  $\left[\frac{kg}{s}\right]$ 

Ρ : θερμική ισχύς καυσίμου [MW]

 $H_{u_{mix}}$ : θερμογόνος δύναμη καυσίμου  $[\frac{MJ}{ka}]$ 

και μέσω των κανονικών πυκνοτήτων του πίνακα αυτή μετατρέπεται σε ογκομετρική παροχή.

Στη συνέχεια η ίδια ογκομετρική ροή που δίνει 1 MW<sub>th</sub> σε κανονικές συνθήκες για την περίπτωση του φυσικού αερίου χρησιμοποιήθηκε και για τα καύσιμα βιοαέριο\_1 και βιοαέριο\_2.

Στον Πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν. Αρχικά δίδεται η κοινή ογκομετρική ροή των καυσίμων και η πυκνότητά τους σε κανονικές συνθήκες, στη συνέχεια η θερμογόνος τους δύναμη με βάση τις συστάσεις που έχουν παραταθεί αλλά και η θερμική τους ισχύς σε κανονικές συνθήκες. Έπειτα, παρατίθεται η αδιαβατική θερμοκρασία καύσης όπως αυτή δίνεται από το λογισμικό σε κάθε περίπτωση, αλλά και η κοινή θερμοκρασία αποβολής των καυσίμων από το λέβητα.

Τέλος, στην τελευταία στήλη δίνεται η ισχύς του εναλλάκτη B2 της εικόνας . Αυτή η ισχύς αντιπροσωπεύει το θερμικό φορτίο που μεταφέρεται για την παραγωγή ατμού. Έτσι :

				Ισχύς	Т	Т	
	Παροχή	πυκνότητα	Θερμογόνος δύναμη	εισόδου	αδιαβατική	απόρριψης	Ισχύς για
Καύσιμο	(Nm³/s)	(kg/Nm <sup>3</sup> )	(MJ/Nm <sup>3</sup> )	(MW)	( °C )	( °C )	ατμό (MW)
Φυσικό αέριο	0.027	0.746	48.864	1	1884	150	0.862
Βιοαέριο_1	0.027	1.010	23.728	0.651	1812	150	0.563
Βιοαέριο_2	0.027	1.251	17.976	0.493	1711	150	0.427

Πίνακας 7: Αποτελέσματα καύσης τριων καυσίμων

Είναι φανερό πως για την ίδια ογκομετρική ροή και οι δύο συστάσεις βιοαερίου τόσο η πρώτη με το λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα όσο και η δεύτερη με τη μεγαλύτερη ποσόστοση σε διοξείδιο του άνθρακα έχουν αρκετά μεγαλύτερη πυκνότητα και κατά συνέπεια ροή μάζας από το φυσικό αέριο. Το βιοαέριο δηλαδή είναι ένα αρκετά πυκνότερο καύσιμο σε σχέση με το φυσικό αέριο, γεγονός που φαίνεται να σχετίζεται με τη μεγάλη, συγκρινόμενη με το μεθάνιο πυκνότητα του διοξειδίου του άνθρακα. Από την άλλη, το γεγονός ότι το φυσικό αέριο αποτελείται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% από υδρογονάνθρακες, ενώ το βιοαέριο\_1 περιέχει 65% μεθάνιο και το βιοαέριο\_2 50% μεθάνιο αιτιολογεί αυτή τη μεγάλη διαφορά στη θερμογόνο δύναμη. Έτσι, εφόσον και οι ογκομετρικές παροχές των καυσίμων είναι ίδιες η εισαγόμενη θερμική ισχύς του φυσικού αερίου είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των βιοαερίων. Αυτή η διαφορά στην ισχύ εισόδου απεικονίζεται και από τις δοθείσες αδιαβατικές θερμοκρασίες καύσης, τη μέγιστη δηλαδή θεωρητικά θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο λέβητα.

Κάνοντας τη θεώρηση ότι η θερμοκρασία απόρριψης των καυσαερίων από το λέβητα είναι ίδια και στις τρεις περιπτώσεις και ίση με 150 °C τα αποτελέσματα της ισχύος που δύναται να προσδώσει κάθε καύσιμο μέσω της κάυσης στο νερό είναι τα αναμενόμενα . Το φυσικό αέριο αποτελείται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% από υδρογονάνθρακες που καίγονται και δίδουν θερμότητα ανάλογη με τη θερμογόνο ισχύ τους, ενώ το βιοαέριο περιέχει σε μεγάλο βαθμό το αδρανές διοξείδιο δίνοντας λιγότερη θερμότητα στο νερό. Για αυτό άλλωστε και το πλουσιότερο σε διοξείδιο του άνθρακα βιοαέριο\_2 προσδίδει θεωρητικά λιγότερη θερμότητα στο νερό από το πτωχότερο σε διοξείδιο του άνθρακα βιοαέριο\_1.

Έτσι, ως τελικό συμπέρασμα προκύπτει πως για την ίδια ογκομετρική ροή φυσικού αερίου και βιοαερίου σε ένα λέβητα, ο ατμός θα παραλάβει τη διπλάσια περίπου θερμότητα (1.53 φορές τη θερμότητα του βιοαερίου\_1 και 2.02 φορές τη θερμότητα του βιοαερίου\_2) στην περίπτωση του φυσικού αερίου. Επομένως, εκτός των προβλημάτων που δημιουργεί η παρουσία του στοιχειακού θείου στην περίπτωση του βιοαερίου, φαίνεται πως χρειάζεται διπλάσια περίπου ογκομετρική ροή στην είσοδο συγκρινόμενη με το φυσικό αέριο για την επίτευξη του ίδιου αποτελέσματος.

Τέλος, στον Πίνακας 7 που ακολουθεί παρατίθενται οι ροές μάζας και οι συστάσεις σε υγρή βάση των τριων καυσαερίων που προκύπτουν (όπου καυσαέριο\_NG είναι αυτό που προκύπτει από την καύση του φυσικού αερίου, ενώ καυσαέριο\_b1 και καυσαέριο\_b2 αυτά που προκύπτουν από την καύση του βιοαερίου\_1 και βιοαερίου\_2 αντίστοιχα):

#### Πίνακας 7: Σύσταση σε υγρή βάση και παροχή χρησιμοποιούμενων καυσαερίων

		καυσαέριο_Ν	καυσαέριο_b	καυσαέριο_b
Συστατικό		G	1	2
CO2	mol fraction	0.088	0.111	0.157
02	mol fraction	0.017	0.017	0.017
N2	mol fraction	0.713	0.694	0.657
H2O	mol fraction	0.170	0.165	0.159
NO	mol fraction (* 10)	0.005	0.004	0.003
NO2	mol fraction (*10 <sup>4</sup> )	0.002	0.002	0.001
СО	mol fraction	0.003	0.002	0.001
Ar	mol fraction	0.008	0.008	0.008
H2S	mol fraction (*10 <sup>9</sup> )	-	0.200	0.003
SO2	mol fraction	-	0.002	0.0001
SO3	mol fraction(*10 <sup>4</sup> )	-	0.010	0.001
παροχή μάζας	kg/s	0.371	0.259	0.210
Ογκομετρική ροή (@ 150 ° C)	l/s	457.561	316.462	250.788

Ενώ, όπως είναι λογικό παρά το CO<sub>2</sub> που παράγεται κατά την καύση η συγκέντρωση σε CO<sub>2</sub> του καυσαερίου που προέρχεται από την κάυση του φυσικού αερίου, είναι σημαντικά μικρότερη συγκρινόμενη με αυτή των καυσαερίων καύσης βιοαερίου.

# <u>3.2 Η επίδραση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα των καυσαερίων στη</u> διεργασία χημικής απορρόφησης

Γενικότερα, η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από αμίνες λογίζεται ως μια διεργασία οι καταναλώσεις της οποίας επηρεάζονται από πλήθος μεταβλητών μεταξύ των οποίων και η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην τροφοδοσία. Εξάλλου, τροφοδοσία πλούσιου σε διοξείδιο του άνθρακα απαερίου αυξάνει την κινητήρια δύναμη (driving force) της απορρόφησης σε σχέση με ένα ρεύμα μικρότερης συγκέντρωσης σε διοξείδιο, καθώς σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, στην περίπτωση θεώρησης αντιδράσεων ισορροπίας, μετατοπίζονται οι αντιδράσεις ισορροπίας ευνοώντας την απορρόφηση του διαρκώς αυξανομένου CO<sub>2</sub> σε όλο και μεγαλύτερο βαθμό, ενώ το ίδιο υποδηλώνει και ο νόμος του Henry όπως αυτός θα παρατεθεί πιο κάτω. Έτσι, η αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία οδηγεί σε ένα προς καθαρισμό ρεύμα διαλύτη με μικρότερη ροή μάζας. Το αποτέλεσμα αυτής της μικρότερης ροής είναι όλα τα ενεργειακά μεγέθη να μειωθούν σε βαθμό βέβαια που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία (**Mathisen et al., 2013**). Για να επιβεβαιωθούν τα παραπάνω επιλέχθηκε να μεταβάλλεται το ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα στο καύσιμο με σκοπό τη συνεπακόλουθη μεταβολή της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στο προκύπτον απαέριο. Ως καύσιμο επιλέχθηκε το βιοάεριο η σύσταση του οποίου σε διοξείδιο του άνθρακα κατά mol κυμαίνεται μέσα σε μεγάλο εύρος (25%-50%).

Σε κάθε περίπτωση κατά την εκτέλεσ της ανάλυσης ευασιθησίας δεν άλλαξε κανένα λειτουργικό χαρακτηριστικό της εγκατάστασης και η μονάδα χημικής απορρόφησης λειτουργεί με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Τιμή
Διαλύτης MDEA	(% wt)	40
Λόγος ανθράκωσης MDEA τροφοδοσίας	mol/mol	0.05
Ποσοσστό απορρόφησης	%	90
Πίεση (στήλης απορρόφησης/στήλης απογύμνωσης)	bar	2/1.19
Τ διαλύτη στήλης απορρόφησης	°C	38
Τ αερίου στήλης απορρόφησης	°C	40
Θεωρητικές βαθμίδες στήλης απορρόφησης/απογυμνωτή	-	5/4

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά λειτουργίας μονάδας απορρόφησης

Ως σενάρια μελετήθηκαν η καύση βιοαερίου σε λέβητα με περίσσεια αέρα ίση με 10% αλλά και καύσεις με περίσσεια αέρα 100% και 200%

Οι συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> που προκύπτουν στα απαέρια από τις παραπάνω καύσεις απεικονίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 9: Εύρος συγκεντρώσεων CO2 (υγρή βάση) στα απαέρια για τα 3 σενάρια

	λ=1,1	λ=2	λ=3
CO₂ mol frac (υγρή βάση)	0.115-0.165	0.061-0.085	0.038-0.054

Ενώ παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση CO<sub>2</sub> σε απαέριο συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα μικρότερης του 4.5% είναι αρκετά ασύμφορη, καθώς απαιτεί τεράστια ποσά ενέργειας και διαλύτη.

Για αυτό και δεν απεικονίζονται αποτελέσματα για τέτοιου είδους απαέρια. Σε μια τέτοια περίπτωση, καλό θα ήταν να επιλεγεί μια διαφορετική τεχνική καθαρισμού ή να εφαρμοστούν τεχνικές όπως η ανακυκλοφορία του τελικού απαερίου στην εστία της καύσης με σκοπό την αύξηση της περιεκτικότητας του σε διοξείδιο του άνθρακα και το μετέπειτα καθαρισμό του.

Τα αποτελέσματα, που αφορούν το ειδικό έργο του αναβραστήρα, την απαιτούμενη ροή διαλύτη ανά δεσμευόμενο κιλό διοξειδίου και το ειδικό έργο των αντλιών συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 2: Επίδραση συγκέντρωσης CO2 απαερίου (υγρή βάση) στο ειδικό έργο αναβραστήρα



Διάγραμμα 3: Επίδραση συγκέντρωσης CO2 απαερίου (υγρή βάση) στη ροή χρησιμοποιούμενου διαλύτη



Διάγραμμα 4: \_Επίδραση συγκέντρωσης CO2 απαερίων (υγρή βάση) στο ειδικό έργο συμπίεσης

Τόσο το ειδικό έργο αναβραστήρα όσο και η ροή διαλύτη και το ειδικό έργο συμπίεσης παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά. Σε χαμηλές τιμές συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> μια μικρή μεταβολή στη συγκέντρωση μπορεί να δημιουργήσει μια σημαντική μείωση στα εξεταζόμενα μεγέθη. Ωστόσο, η κλίση των καμπυλών μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης με αποτέλεσμα μετά από κάποιο σημείο να μην έχει νόημα η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης, καθώς πιθανώς εξαντλείται η ικανότητα απορρόφησης του διαλύτη. Ενδεικτικά, μια αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου των απαερίων που προκύπτουν σε λειτουργία υπό λ=3 κατά 14% επιφέρει μείωση του ειδικού έργου του αναβραστήρα κατά 3%, ενώ μια αύξηση της συγκέντρωσης του διοξείδιου στα απαέρια του λέβητα κατά 42% επιφέρει την ίδια μείωση στο ειδικό έργο αναβραστήρα.

Στην περίπτωση της MDEA, σίγουρα θα ήταν θεμιτό το μολαρικό κλάσμα του διοξειδίου του άνθρακα σε υγρή βάση στα καυσαέρια να κινείται περί το 0.16 όπου η κλίση τείνει να γίνει ευθεία γραμμή για τις ελάχιστες καταναλώσεις. Ωστόσο, σε καμία περίπτωση δεν πρέπει αυτό να είναι στις χαμηλές τιμές που απεικονίζονται στα διαγράμματα (5%-6%), καθώς εκτός από το μεγάλο ενεργειακό κόστος προκύπτει και ανάγκη για μεγάλη ροή διαλύτη ανά κιλό δεσμευόμενου διοξειδίου του άνθρακα.

# 3.3 Ανάλυση ευαισθησίας χημικής απορρόφησης

Σκοπός της ανάλυσης ευαισθησίας είναι η μελέτη της σημαντικότητας ορισμένων παραμέτρων για την εκάστοτε διεργασία, η απεικόνιση της επίπτωσης που έχει τυχόν μεταβολή τους σε σημαντικά μεγέθη (key factors) που σχετίζονται με το κόστος και η εξαγωγή των βέλτιστων κατά το δυνατόν παραμέτρων λειτουργίας.

Οι παράμετροι που επιλέχθηκε να μεταβάλλονται είναι :

- Λόγος ανθράκωσης (loading) εισερχόμενου διαλύτη
- Πίεση λειτουργίας στήλης απορρόφησης
- Θερμοκρασία εισόδου στη στήλη απορρόφησης αέριας και υγρής τροφοδοσίας
- Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Ενώ σημαντικά για τη διεργασία μεγέθη (key factors) από οικονομική άποψη θεωρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Λόγος αναρροής (L/G) στήλης απορρόφησης: Ουσιαστικά υποδηλώνει την πόσοτητα διαλύτη που χρησιμοποείται μιας και εισέρχεται σταθερή ροή αερίου
- Ειδικές Ενεργειακές καταναλώσεις αντλιών (MJel/kg CO<sub>2cap</sub>) ή και καταναλώσεις αντλιών (MWel)
- Ειδικό έργο αναβραστήρα (MJth/kg CO<sub>2cap</sub>) ή και έργο αναβραστήρα (MWth)
- Ειδικές ανάγκες ψύξης (MJth/kg CO<sub>2cap</sub>) ή και ανάγκες ψύξης (MWth) : Αποτελούν το άθροισμα των αναγκών ψύξης σε όλη τη διεργασία (συμπυκνωτήρας απογυμνωτή, ψύκτης τροφοδοσίας και διαλύτη)

## 3.3.1 Ανάλυση ευαισθησίας με χρήση απαερίου καύσης φυσικού αερίου

Για τη δέσμευση καυσαερίου από καύση φυσικού αερίου (καυσαέριο\_NG, Πίνακας 7) οι κάτωθι παράμετροι αρχικοποιούνται στις ακόλουθες τιμές:

#### Πίνακας 10: Αρχικοποίηση βσσικών παραμέτρων διεργασίας απορρόφησης

Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Τιμή
Λόγος ανθράκωσης	mol/mol	0.05
Συγκέντρωση MDEA	(wt%)	40
Δέσμευση	-	90
Πίεση στήλης απορρόφησης	bar	2
Τ καυσαερίου	°C	40
Τ διαλύτη	°C	38

και εν συνεχεία μεταβάλλονται μία προς μία :

#### Μεταβολή λόγου ανθράκωσης εισερχόμενου διαλύτη

Ο λόγος ανθράκωσης που χρησιμοποιείται στην τροφοδοσία του διαλύτη αποτελεί μια σημαντική παράμετρο, καθώς μαρτυρά την ποσότητα του CO<sub>2</sub> που είναι δεσμευμένη στο διαλύτη και κατά επέκταση το δυναμικό της δέσμευσης που αυτός έχει. Στον ακόλουθο πίνακα απεικονίζονται τα αποτελέσματα μεταβολής του συγκεκριμένου λόγου ανθράκωσης :

Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Αναρροή (L/G)	Ειδικό έργο συμπίεσης	Ειδικό έργο ψύξης	Ειδικό έργο αναβραστήρα
(mol/mol)	kg διαλύτη/kg αερίου	MJel/kgCO2	MJth/kgCO2	MJth/kgCO2
0.01	4.302	0.625	7.342	4.009
0.02	4.452	0.628	6.982	3.624
0.03	4.611	0.626	6.884	3.547
0.04	4.778	0.623	6.811	3.500
0.05	4.955	0.625	6.798	3.462
0.06	5.144	0.627	6.776	3.434

#### Πίνακας 11: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας για μεταβολή λόγου ανθράκωσης εισερχόμενου διαλύτη

Από ενεργειακή άποψη είναι ξεκάθαρο από τον παραπάνω πίνακα ότι η αύξηση του λόγου ανθράκωσης εισόδου του διαλύτη οδηγεί σε μειωμένο έργο αναβραστήρα. Αυτό είναι λογικό καθώς με την αύξηση του λόγου ανθράκωσης στην τροφοδοσία της στήλης απορρόφησης ο διαλύτης που αναγεννάται από τη στήλη απογύμνωσης διαθέτει περισσότερο δεσμευμένο CO<sub>2</sub> και κατά συνέπεια η παρεχόμενη θερμότητα από τον αναβραστήρα για την αποδέσμευση του CO<sub>2</sub> είναι μικρότερη εν συγκρίσει με την περίπτωση που στη διεργασία θα ανακυκλοφορούσε πιο <<πλούσιος>> σε CO<sub>2</sub> διαλύτης.

Μάλιστα, εφόσον η πίεση της στήλης απορρόφησης διατηρείται σταθερή κατά την ανάλυση, αυτή η μείωση σε ειδικό έργο αναβραστήρα οδηγεί και σε μείωση της θερμοκρασίας στο ρεύμα που εξέρχεται από τη βάση της στήλης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να χρειάζεται μικρότερο φορτίο ψύξης για την επαναφορά του διαλύτη στην αρχική του θερμοκρασία. Για αυτό τα συνολικά φορτία ψύξης εμφανίζουν μια μείωση με την αύξηση του λόγου ανθράκωσης.

Από την άλλη το ειδικό έργο αντλιών παραμένει πρακτικά σταθερό.

Παρακάτω δίδεται το διάγραμμα μεταβολής του ειδικού φορτίου αναβραστήρα, ενώ παρόμοια είναι και η εικόνα για τα φορτία ψύξης:



Διάγραμμα 5: Μεταβολή ειδικού έργου αναβραστήρα με λόγο ανθράκωσης τροφοδοσίας

Είναι φανερό πως ο λόγος ανθράκωσης είναι μια σημαντική παράμετρος. Λειτουργία σε χαμηλούς λόγους ανθράκωσης πρέπει να αποφευχθεί, καθώς δείχνει να αυξάνει σε σημαντικό βαθμό τις ενεργειακές καταναλώσεις. Αύξησή του από ένα σημείο και έπειτα επιφέρει μικρή πτώση στα ενεργειακά φορτία. Βέβαια, η αύξηση του λόγου ανθράκωσης δεν επιφέρει μόνο πτώση των ενεργειακών φορτίων αλλά και αύξηση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη που ανακυκλοφορεί στην εν λόγω διεργασία. Αυτό συμβαίνει γιατί στην περίπτωση ανακυκλοφορίας <<πλουσιότερου>> σε CO<sub>2</sub> διαλύτη στο σύστημα, αυτός χαρακτηρίζεται από μικρότερη δυνατότητα απορρόφησης. Έτσι, μιας και η τροφοδοσία του αερίου στην στήλη απορρόφησης είναι σταθερή, μπορεί να ειπωθεί ότι ο λόγος αναρροής (L/G) στη στήλη απορρόφησης αυξάνεται και κατά συνέπεια μεταβάλλεται το πάγιο κόστος της εγκατάστασης, καθώς αναθράκωσης τροφοδοσίας διαλύτη απεικονίζεται παρακάτω:



Διάγραμμα 6: Μεταβολή λόγου αναρροής με λόγο ανθράκωσης τροφοδοσίας

#### Μεταβολή πίεσης στήλης απορρόφησης

Επιχειρείται η μεταβολή της πίεσης στη στήλη απορρόφησης αλλά και των αντίστοιχων αντλιών που την τροφοδοτούν κάθε φορά. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίεση απορροφητήρα	Αναρροή (L/G)	Ειδικό έργο συμπίεσης	Ειδικό έργο ψύξης	Ειδικό έργο αναβραστήρα
bar	kg διαλύτη/kg αερίου	MJel/kgCO2	MJth/kgCO2	MJth/kgCO2
2	4.955	0.629	6.830	3.461
2.5	4.518	0.846	6.946	3.345
3	4.211	1.046	7.136	3.258
3.5	3.982	1.216	7.264	3.194
4	3.802	1.365	7.369	3.143

Πίνακας 12: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας για μεταβολή πίεσης στήλης απορρόφησης

Η αύξηση της πίεσης λειτουργεί ευνοϊκά για την τέλεση των αντιδράσεων στη στήλη απορρόφησης και προτείνεται ειδικά για διαλύτες με μικρότερη ικανότητα απορρόφησης όπως και η MDEA. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της ολικής πίεσης στη στήλη απορρόφησης ισοδυναμεί και με αύξηση της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα ( $P_{CO_2} = y_{CO_2} * P$ ). Ωστόσο, η μερική πίεση ενός αερίου είναι ευθέως ανάλογη με τη διαλυτότητά του στο υγρό σύμφωνα με το νόμο του Henry **(Henry's Law, 2013)**:

$$C = k * P_{\alpha \varepsilon \rho i o v}$$

όπου :

C : διαλυτότητα του αερίου στο διαλύτη [όγκος αερίου ανά όγκο διαλύτη] k: σταθερά Henry [μονάδες διαλυτότητας ανά atm]

 $P_{\alpha \epsilon \rho i o v} = \mu \epsilon \rho i \kappa \eta \pi i \epsilon \sigma \eta \alpha \epsilon \rho i o v [atm]$ 

Αυτή η υποβοήθηση της απορρόφησης έχει ως αποτέλεσμα τη χρήση μικρότερης ποσότητας διαλύτη για την επίτευξη του ίδιου αποτελέσματος (δέσμευση ίση με 90%) όπως απεικονίζεται και στη στήλη της αναρροής μιας και η εισερχόμενη ποσότητα αερίου είναι σταθερή. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα για μικρότερες σε ύψος και διάμετρο στήλες. Ακριβώς αυτή η μειωμένη ανακυκλοφορία διαλύτη οδηγεί και στη μείωση του θερμικού φορτίου του αναβραστήρα, καθώς μικρότερη ποσότητα οδηγείται προς τη στήλη απογύμνωσης για καθαρισμό. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της υψηλής πίεσης είναι το γεγονός πως δεν εξατμίζεται μεγάλη ποσότητα διαλύτη. Βέβαια, αυτό αφορά κυρίως άλλους διαλύτες μιας και η MDEA δεν είναι ιδαίτερα πτητική.

Από την άλλη, μια αύξηση των ειδικών φορτίων ψύξης λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, αλλά και μια σημαντική αύξηση στο ειδικό έργο της συμπίεσης για την επίτευξη των απαραίτητων πιέσεων.

Τα παραπάνω συνοψίζονται στα ακόλουθα διαγράμματα:



Διάγραμμα 7: Μεταβολή ειδικών φορτίων με πίεση στήλης απορρόφησης

(3-4)



Διάγραμμα 8: Μεταβολή ειδικού έργου με πίεση στήλης απορρόφησης

Από το διάγραμμα αλλά και από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι μια λειτουργία περί τα 2 bar είναι μια καλή επιλογή, καθώς η καμπύλη που απεικονίζει το ειδικό έργο των αντλιών έχει αρκετά μεγαλύτερη κλίση από αυτή που απεικονίζει το ειδικό φορτίο του αναβραστήρα.

#### • Μεταβολή θερμοκρασίας αέριας και υγρής τροφοδοσίας στήλης απορρόφησης

Παρά τα εμπόδια που τίθενται πρακτικά, μιας και κατά τους καλοκαιρινούς μήνες θερμοκρασίες περί τους 30 °C στην τροφοδοσία είναι πρακτικά ανέφικτες λόγω της θερμοκρασίας περιβάλλοντος πραγματοποιείται μεταβολή στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες για περισσότερο θεωρητικό σκοπό. Στη συγκεκριμένη ανάλυση θεωρείται σταθερή θερμοκρασιακή διαφορά. Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Τ διαλύτη	Τ καυσαερίου	Αναρροή (L/G)	Ειδικό έργο συμπίεσης	Ειδικό έργο ψύξης	Ειδικό έργο αναβραστήρα
°C	°C	kg διαλύτη/kg αερίου	MJel/kgCO2	MJth/kgCO2	MJth/kgCO2
30	32	4.002	0.626	6.571	3.217
31	33	4.104	0.626	6.590	3.244
32	34	4.210	0.623	6.588	3.273
33	35	4.320	0.625	6.635	3.301
34	36	4.436	0.626	6.672	3.330
35	37	4.557	0.626	6.697	3.362
36	38	4.684	0.626	6.735	3.394
37	39	4.816	0.623	6.740	3.429
38	40	4.955	0.627	6.807	3.462
39	41	5.101	0.623	6.810	3.500

Πίνακας 13: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας για μεταβολή θερμοκρασίας τροφοδοσίας

Η απορρόφηση εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το θερμοκρασιακό προφίλ που αναπτύσσεται στη στήλη απορρόφησης το οποίο για σταθερή την πίεση λειτουργίας καθορίζεται από τη θερμοκρασία των δύο ρευμάτων εισόδου. Πιο συγκεκριμένα, μια αυξημένη σχετικά θερμοκρασία θα οδηγούσε σε ταχύτερη κίνηση του αέριου ρεύματος προς την κορυφή της στήλης με απότοκο τη μείωση του χρόνου κατά τον οποίο η υγρή και η άερια φάση έρχονται μεταξύ τους σε επαφή και θα οδηγούσε σε αυξημένες καταναλώσεις διαλύτη για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Ωστόσο, στην πράξη κάποια στιγμή η μείωση της θερμοκρασίας θα οδηγούσε σε αύξηση του ιξώδους του διαλύτη και κατά επέκταση τη μείωση του ρυθμού των αντιδράσεων.

Ωστόσο, στην περίπτωση μοντελοποίησης με αντιδράσεις ισορροπίας εύκολα μπορεί να γίνει αντιληπτό πως σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier μείωση της θερμοκρασίας θα οδηγήσει τις αντιδράσεις προς την πλευρά απορρόφησης του CO<sub>2</sub>, επειδή το φαινόμενο της απορρόφησης είναι εξώθερμο. Έτσι, σε κάθε περίπτωση με μείωση της θερμοκρασίας απαιτείται λιγότερη ποσότητα διαλύτη και κατά επέκταση τόσο το φορτίο του αναβραστήρα όσο και τα φορτία ψύξης πέφτουν εξαιτίας της μειωμένης ανακυκλοφορίας.

Τα παραπάνω συνοψίζονται στα ακόλουθα διαγράμματα :



Διάγραμμα 9: Μεταβολή λόγου αναρροής θερμοκρασία τροφοδοσίας



Διάγραμμα 10: Μεταβολή ειδικού φορτίου αναβραστήρα με θερμοκρασία τροφοδοσίας

Παρά την ξεκάθαρη τάση για την επιλογή κατά το δυνατόν μικρότερης θερμοκρασίας στην τροφοδοσία της στήλης απορρόφησης, θεωρείται πως θερμοκρασίες χαμηλότερες των 38 °C δεν μπορούν να επιτευχθούν πρακτικά.

#### Μεταβολή ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Μελετάται η επίδραση του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με τα εξής αποτελέσματα:

Δέσμευση CO <sub>2</sub>	Αναρροή (L/G)	Έργο αντλιών	Έργο ψύξης	Έργο αναβραστήρα
%	kg διαλύτη/kg αερίου	MWel	MWth	MWth
70	4.242	0.029	0.296	0.141
80	4.586	0.029	0.305	0.151
90	4.955	0.029	0.315	0.161
95	5.404	0.029	0.326	0.172

Πίνακας 14: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας για μεταβολή ποσοστού δέσμευσης

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται πως η αύξηση του ποσοστού δέσμευσης συνεπάγεται και αύξηση σε ροή διαλύτη και ενεργειακές καταναλώσεις όπως αναμενόταν. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 11 : Μεταβολή έργου αναβραστήρα με ποσοστό δέσμευσης CO2



Διάγραμμα 12: Μεταβολή λόγου αναρροής με ποσοστό δέσμευσης CO2

Η συνηθισμένη επιλογή είναι η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα σε ένα ποσοστό 90%.

Τέλος, παρόμοια ανάλυση πραγματοποιήθηκε και για την περίπτωση του βιοαερίου με τα αποτελέσματα να είναι ανάλογα.

# 3.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων τριων καυσαερίων

Στη συνέχεια δίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χημική απορρόφηση των τριων καυσαερίων :

Πίνακας 15: Αποτελέσματα μοντελοποίησης διεργασίας χημικής απορρόφησης

Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Καυσαέριο_NG	Καυσαέριο_b1	Καυσαέριο_b2
Διαλύτης MDEA	(% wt)	40	40	40
Λόγος ανθράκωσης	mol/mol	0.05	0.05	0.05
Ποσοστό απορρόφησης	%	90	90	90
Μάζα δεσμευμένου CO2	kg/s	0.046	0.04	0.045
Λόγος αναρροής (L/G)	kg/kg	4.955	5.603	6.738
Τ διαλύτη (είσοδος/έξοδος) στ. απορρόφησης	°C/°C	38/54	38/56	38/58
Τ αερίου (είσοδος/έξοδος) στ. απορρόφησης	°C/°C	40/44	40/45	40/47
Βαθμίδες (στ. απορρόφησης/ στ. απογύμνωσης)	-	4/5	4/5	4/5
Πίεση (στ. απορρόφησης/στ. απογύμνωσης)	bar	2/1.19	2/1.19	2/1.19
Καταναλώσεις συμπίεσης	MWe	0.029	0.02	0.016
Ειδικές καταναλώσεις συμπίεσης	MJ <sub>e</sub> /kgCO <sub>2</sub>	0.625	0.496	0.355
Θερμικό φορτίο αναβραστήρα	MW <sub>th</sub>	0.161	0.134	0.144
Ειδικό θερμικό φορτίο αναβραστήρα	MJ <sub>th</sub> /kgCO <sub>2</sub>	3.462	3.347	3.205
Τ αναβραστήρα	°C	101	101	102
Ανάγκες ψύξης	MW	0.315	0.238	0.225
Ειδικές ανάγκες ψύξης	MJ <sub>th</sub> /kgCO <sub>2</sub>	6.800	5.937	4.996
Μάζα διαλύτη/Μάζα δεσμευμένου CO2	kg/kg	36.081	32.853	29.017

Γνωρίζοντας ότι :

$$\mathcal{Y}_{CO_{2_{\kappa \alpha \nu \sigma \alpha \not\in \rho \iota o_{NG}}} < \mathcal{Y}_{CO_{2_{\kappa \alpha \nu \sigma \alpha \not\in \rho \iota o_{b1}}} < \mathcal{Y}_{CO_{2_{\kappa \alpha \nu \sigma \alpha \not\in \rho \iota o_{b2}}}$$

(3-2)

τα αποτελέσματα όσον αφορά τα ειδικά μεγέθη (με βάση όσα παρατέθηκαν και στην ενότητα 3.1) είναι απολύτως λογικά μιας και ισχύει ότι όλες οι ειδικές καταναλώσεις στην περίπτωση καθαρισμού φυσικού αερίου είναι μεγαλύτερες από αυτές του καθαρισμού καυσαερίου\_b1 που με τη σειρά τους είναι μεγαλύτερες από αυτές για καθαρισμό καυσαέριο\_b2. Βέβαια, το γεγονός ότι η μικρότερη συγκέντρωση σε CO<sub>2</sub> είναι 8.8% και όχι χαμηλότερη έχει ως αποτέλεσμα οι διαφορές στις ειδικές καταναλώσεις να είναι μεν σημαντικές, αλλά όχι και πολύ μεγάλες.

Από την άλλη το ειδικό έργο του αναβραστήρα που επιτυγχάνεται δύναται να μειωθεί περαιτέρω καθώς μπορούν να γίνουν τροποποιήσεις στην όλη διεργασία. Χαρακτηριστικά σύμφωνα με τους **(Cousins et** 

**al., 2011)** μια από τις ενδιαφέρουσες προτάσεις είναι μέρος του διαλύτη προς αναγέννηση να απομαστεύεται από την στήλη απογύμνωσης, να εναλλάσει θερμότητα με τα καυσαέρια με σκοπό την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας και διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση και έπειτα να επιστρέφει στη στήλη αυξάνοντας το θερμοκρασιακό της προφίλ και μειώνοντας το απαιτούμενο έργο.

Τέλος στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα συνολικά αποτελέσματα παραγωγής ενέργειας, αλλά και ενεργειακών καταναλώσεων για κάθε περίπτωση καυσίμου:

Καύσιμο	Παροχή (Nm³/s)	Ισχύς για ατμό (MW)	Φορτίο αναβραστήρα (MW <sub>th</sub> )	Καταναλώσεις συμπίεσης (Mw <sub>e</sub> )	Ανάγκες ψύξης (MW)
Φυσικό αέριο	0.027	0.852	0.161	0.029	0.315
Βιοαέριο_1	0.027	0.563	0.134	0.02	0.238
Βιοαέριο_2	0.027	0.427	0.144	0.016	0.225

Πίνακας 16 : Ενεργειακή παραγωγή και καταναλώσεις με το μοντέλο ισσοροπίας

Είναι φανερό πως για την ίδια παροχή καυσίμου στην περίπτωση καύσης φυσικού αερίου μικρή ποσότητα του παραγόμενου ατμού χρησιμοποιείται ως έργο αναβραστήρα στη χημική απορρόφηση που έπεται κάνοντας το καυσαέριο καύσης του φυσικού αερίου μια ελκυστική περίπτωση για καθαρισμό με χημική απορρόφηση μετά την καύση παρά τις αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις όπως αναλύθηκε και παραπάνω.

Από την άλλη, αν και οι δύο περιπτώσεις βιοαερίου έχουν μικρότερες ενεργειακές καταναλώσεις το θερμικό φορτίο αναβραστήρα που προκύπτει κατά τη χημική απορρόφηση μετά την καύση είναι σχετικά μεγάλο εν συγκρίσει με τον ατμό που παράγεται κατά την καύση. Έτσι, μια PCC διεργασία για το βιοαέριο είναι εφικτή αλλά δεν προσδίδει μεγάλο όφελος. Επομένως, πρέπει να επανεξετασθεί και προτείνεται ως ιδέα η διεργασία χημικής απορρόφησης πριν την καύση.

# Κεφάλαιο 4: Προσομοιώσεις με το κινητικό μοντέλο

Στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιείται ένα κινητικό μοντέλο για την προσομοίωση του καθαρισμού απαερίου καύσης φυσικού αερίου. Εξετάζονται δύο περιπτώσεις: α) η χρήση MDEA ως διαλύτη και β) η χρήση μίγματος MDEA-PZ.

# 4.1 Λόγοι χρήσης κινητικού μοντέλου

Στην προηγούμενη ενότητα παρατέθηκαν τα αποτελέσματα προσομοιώσεων και έγινε ανάλυση ευαισθησίας με χρήση του μοντέλου βαθμίδας ισορροπίας για τις αποστακτικές στήλες. Το συγκεκριμένο μοντέλο είναι γενικά αποδεκτό ως μια σχετικά καλή προσέγγιση της πραγματικότητας, ειδικότερα μετά την εισαγωγή των λεγόμενων αποτελεσματικοτήτων (stage efficiencies) κατά την επίλυσή του. Ωστόσο, η απουσία εξισώσεων που μαρτυρούν τη μεταφορά μάζας και ενέργειας σε αυτό το κάνουν να μειονεκτεί σε σχέση με το μοντέλο ρυθμού (rate based model) και οι προβλέψεις του να αφορούν αποκλειστικά την περίπτωση όπου υπάρχει αρκέτος θεωρητικά χρόνος παραμονής ώστε τα ρεύματα που εξέρχονται από κάθε βαθμίδα της στήλης να βρίσκονται σε μεταξύ τους θερμοδυναμική ισορροπία. Ο λόγος όμως που η χρήση του είναι συχνή είναι η πιο εύκολη υπολογιστική του σύγκλιση σε σχέση με το αρκετά απαιτητικό μοντέλο ρυθμού.

Από την άλλη, το κινητικό μοντέλο γίνεται όλο και πιο διάσημο στην ακαδημαϊκή κοινότητα. Αποτελεί ένα μοντέλο που περιγράφει πιο ρεαλιστικά μια αποστακτική στήλη και κατά επέκταση οδηγεί σε πιο σωστό σχεδιασμό στηλών και προσομοίωση της λειτουργίας τους. Εκτός των εξισώσεων που έχουν ήδη αναφερθεί (παράγραφος 2.3.2) το συγκεκριμένο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της πτώσης πίεσης και διακριτοποίησης των φιλμ που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την εξαγωγή σωστών αποτελεσμάτων όταν χρησιμοποιούνται αντιδράσεις ρυθμού.

Πλήθος ερευνητών έχει επιβεβαιώσει πως τα αποτελέσματα με το μοντέλο ρυθμού ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Μεταξύ αυτών οι (Kucka et al., 2003) χρησιμοποίησαν το μοντέλο αυτό για απορρόφηση με χρήση υδατικών διαλυμάτων αμινών και σημείωσαν πως τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, όσον αφορά τα προφίλ θερμοκρασίας και συγκεντρώσεων συστατικών είναι αρκετά παρεμφερή με πειραματικά δεδομένα από πιλοτική και βιομηχανική στήλη. Αντίστοιχα, οι (Kreul et al., 1999) μελέτησαν τη μοντελοποίηση διεργασιών διαχωρισμού που περιλαμβάνουν εξισώσεις σε στήλες με πληρωτικό υλικό και υποστήριξαν ότι το μοντέλο ρυθμού θα πρέπει να προτιμάται για τέτοιου είδους διεργασίες.

# <u>4.2 Ανάπτυξη κινητικού μοντέλου και διαστασιολόγηση στηλών μονάδας χημικής</u> <u>απορρόφησης</u>

#### 4.2.1 Περιγραφή κινητικού μοντέλου των προσομοιώσεων

Κατά τη χρήση του μοντέλου ρυθμού για την περίπτωση διαλύτη MDEA 40 %wt δε θεωρούνται απλώς αντιδράσεις ισορροπίας. Για την ακρίβεια οι αντιδράσεις (2α), (2β), (2γ) και στην περίπτωση ύπαρξης υδροθείου οι αντιδράσεις (2ε), (2ζ) παραμένουν ως αντιδράσεις ισορροπίας, καθώς φτάνουν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα σε χημική ισορροπία. Αντίθετα, η αντίδραση (2δ) είναι μια αντίδραση που συμβαίνει πιο αργά και διασπάται σε δύο αντιδράσεις ρυθμού ενώ προστίθενται και δύο αντιδράσεις που φανερώνουν την καταλυτική αντίδραση της MDEA στην όλη διεργασία. Οι παραπάνω 4 αντιδράσεις ρυθμού είναι οι ακόλουθες:

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$$
 (4 a)

$$HCO_3^- \to CO_2 + OH^- \tag{4}{}$$

$$MDEA + H_2O + CO_2 \rightarrow MDEAH^+ + HCO_3^- \tag{4 } \gamma$$

$$MDEAH^{+} + HCO_{3}^{-} \rightarrow MDEA + H_{2}O + CO_{2}$$

$$(4 \delta)$$

Για τις παραπάνω αντιδράσεις ο ρυθμός περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$r = k * e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \prod_{i=1}^{N} C_i^{\alpha_i}$$
(4-1)

k = προεκθετικός παράγοντας

$$T = θερμοκρασία (K)$$

 $C_i = \sigma v \gamma \kappa \epsilon v \tau \rho \omega \sigma \eta \epsilon \kappa \alpha \sigma \tau \sigma \tau \epsilon o v \sigma \alpha \varsigma (Molarity)$ 

Ενώ οι σταθερές των παραπάνω αντιδράσεων είναι οι ακόλουθες (Aspen Plus, 2008):

#### Πίνακας 17: Σταθερές αντιδράσεων ρυθμού

Αντίδραση	k	E (cal/mol)
(4 α)	4.32e+13	13249
(4 β)	2.38e+17	29451
(4 γ)	2.22e+07	9029
(4 δ)	1.39e+12	19141

Ενώ είναι αναγκαίο να αναφερθεί πως οι αντιδράσεις θεωρείται ότι συμβαίνουν στο υγρό φιλμ (εξάλλου δε νοείται παρουσία ιόντων στην αέρια φάση), για αυτό μια καλή διακριτοποίηση του πλέγματος που το περιγράφει είναι αναγκαία.

Έτσι, για την περιγραφή του υγρού φιλμ χρησιμοποιείται η επιλογή του λογισμικού Discretize film, κατά την οποία το φιλμ διακριτοποιείται για την καλύτερη περιγραφή του και υπολογίζονται πιο σωστά οι συστάσεις των προϊόντων και των αντιδρώντων λαμβάνοντας υπόψη και τη μεταφορά μάζας. Αντίθετα, μια διακριτοποίηση του φιλμ δεν κρίνεται αναγκαία στην περίπτωση του αέριου φιλμ όπου οι αντιδράσεις απουσιάζουν και για αυτό χρησιμοποιείται απλά η επιλογή *Consider film*.

Ως μοντέλο ροής στις στήλες θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αυτό της αντιρροής (countercurrent) μιας και αυτό ανταποκρίνεται πλήρως στην πραγματικότητα, αφού αέρια τροφοδοσία και διαλύτης βρίσκονται σε αντιρροή. Ωστόσο, το συγκεκριμένο μοντέλο εμφανίζει συχνά προβλήματα σύγκλισης. Έτσι, χρησιμοποιείται το μοντέλο πλήρους ανάμιξης (mixed flow model) που δίδεται και ως προεπιλογή και χρησιμοποιείται και σε αντίστοιχο παράδειγμα στο εγχειρίδιο του Aspen **(Aspen Plus, 2008).** 

Τέλος, αν και το κινητικό μοντέλο ως εξισώσεις χρησιμοποιείται τόσο κατά τη μοντελοποίηση της στήλης απορρόφησης όσο και της στήλης απογύμνωσης κάτι τέτοιο δεν ισχύει και για τις αντιδράσεις ρυθμού. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται η θεώρηση πως στη στήλη απορρόφησης λόγω των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών που επικρατούν οι αντιδράσεις είναι αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω (αντιδράσεις ρυθμού και ισορροπίας), ενώ στη στήλη απογύμνωσης που η θερμοκρασία είναι εμφανώς υψηλότερη θεωρείται ότι όλες οι αντιδράσεις φτάνουν σε χημική ισορροπία πολύ γρήγορα και έτσι χρησιμοποιείται το σετ αντιδράσεων που παρατίθεται στο δεύτερο κεφάλαιο και αφορά το μοντέλο ισορροπίας (Papadopoulos A. & Seferlis P., 2017).

Έτσι, παρακάτω συνοψίζονται ορισμένα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω προσομοίωση:

Πίνακας 18: Μοντέλα που χρησιμοποιούνται κατά την προσομοίωση με μοντέλο ρυθμού

Ζητούμενο	Επιλογή
Μοντέλο ροής	Mixed
Αντίσταση υγρού φιλμ	Discretize film
Σημεία διακριτοποίησης υγρού φιλμ	6
Αντίσταση αέριου φιλμ	Consider film
Σημεία διακριτοποίησης αέριου φιλμ	-
Μέθοδος συντελεστή μεταφοράς μάζας	Raschig
Μέθοδος συντελεστή μεταφοράς θερμότητας	Chilton and Colburn
Μέθοδος περιγραφής περιοχής διεπαφής	Mod Tsai

#### 4.2.2 Αποτελέσματα κινητικού μοντέλου

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα <<καθαρισμού>> απαερίου καύσης φυσικού αερίου, η σύσταση και ροή του οποίου δίδεται στον Πίνακας 7, με χρήση του μοντέλου ρυθμού που αναλύθηκε στην προηγούμενη υποενότητα.

Τόσο στη στήλη απορρόφησης όσο και στη στήλη απογύμνωσης τοποθετείται πληρωτικό υλικό, ώστε να υπάρχει ικανοποιητική επιφάνεια επαφής μεταξύ υγρού και αερίου ρεύματος και επαρκής χρόνος για την τέλεση των αντιδράσεων απορρόφησης. Βέβαια, το πληρωτικό αυτό υλικό πρέπει να είναι χημικά αδρανές και να μην συμμετέχει στις αντιδράσεις. Στις προσομοιώσεις της παρούσας υποενότητας ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιείται το πλέον διαδεδομένο, οι μεταλλικοί δακτύλιοι Raschig διαμέτρου 15mm. Η χρήση μετάλλου ως υλικό κατασκευής συνίσταται ώστε να υπάρχει αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται (Νικολαΐδης, 2014).

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη ότι σύμφωνα με τον Πίνακας 15 με τη χρήση του εξειδανικευμένου μοντέλου βαθμίδας ισορροπίας το ειδικό έργο αναβραστήρα δίδεται ίσο με 3.462 MJ<sub>th</sub>/kgCO<sub>2</sub> είναι λογική υπόθεση ότι η τιμή αυτή θα είναι το βέλτιστο που μπορεί να επιτευχθεί με το μοντέλο ρυθμού. Πιο συγκεκριμένα, η βασική παραδοχή του μόντελου ισορροπίας ότι το αέριο και υγρό ρεύμα αποχωρεί από κάθε βαθμίδα σε θερμοδυναμική ισορροπία μπορεί σε πραγματικές συνθήκες να επιτευχθεί εφόσον τα δύο αυτά ρεύματα έχουν αρκετά μεγάλο χρόνο επαφής μεταξύ τους. Έτσι, θα μπορούσε να ειπωθεί πως σε ένα μοντέλο ρυθμού αυξάνοντας το ύψος της εκάστοτε στήλης θα επιτυγχάνονταν διαρκώς και μεγαλύτερος χρόνος επαφής των δύο φάσεων και σε κάποιο ύψος θα επιτυγχάνοταν αυτή η θερμοδυναμική ισορροπία. Περαιτέρω αύξηση του ύψους δε θα είχε νόημα, αφού τα αποτελέσματα δε θα βελτιώνονταν και θα υπήρχαν παρόμοιες τιμές στα ενεργειακά μεγέθη με τα δύο μοντέλα.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω επιχειρήθηκε με το κινητικό μοντέλο η μεταβολή του ύψους και διαμέτρου των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης, ώστε να γίνει μια κατάλληλη διαστασιολόγησή τους που θα επιτυγχάνει αποτελέσματα που προσεγγίζουν το μοντέλο ισορροπίας. Η σύγκλιση των αποστακτικών στηλών σε μια τέτοια προσπάθεια είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Πιο συγκεκριμένα, η σύγκλιση βασίζεται αρχικά στην επίτευξη μιας πτώσης πίεσης εντός των επιτρεπτών ορίων, όπως φαίνεται και στην ακόλουθη εικόνα που πάρθηκε από το λογισμικό:



#### Εικόνα 9: Πτώση πίεσης στη στήλη απορρόφησης

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται πως το σημείο λειτουργίας της στήλης με βάση τις διαστάσεις που έχουν επιλεχθεί είναι εντός των επιτρεπτών ορίων πτώσης πίεσης που ορίζει η συνεχής και η διακεκομμένη κόκκινη γραμμή. Αυτό ισχύει τόσο για την πρώτη θεωρητική βαθμίδα όσο και για τις υπόλοιπες τέσσερις και η απεικόνιση ολόκληρης της στήλης με μπλε αντί για κόκκινο χρώμα μαρτυρούν τη σύγκλισή της. Η πορτοκαλί γραμμή αποτελεί το γεωμετρικό τόπο που μπορεί να κινηθεί το σημείο λειτουργίας με μεταβολή της διαμέτρου και του ύψους. Σε περίπτωση που το σημείο λειτουργίας βρισκόταν εκτός των επιτρεπτών ορίων πτώσης πίεσης που το σημείο λειτουργίας με μεταβολή της διαμέτρου και του ύψους. Σε περίπτωση που το σημείο λειτουργίας βρισκόταν εκτός των επιτρεπτών ορίων πτώσης πίεσης δημιουργούνται προβλήματα όπως πλημμύριση της στήλης (σε περίπτωση παραβίασης του άνω ορίου) ή παράσυρσης (entrainment) διαλύτη (σε περίπτωση παραβίασης του κάτω ορίου) μειώνοντας δραματικά την αποτελεσματικότητα της όλης διεργασίας.

Έτσι, κινούμενοι πάντα στα επιτρεπτά όρια πτώσης πίεσης και με βάση και πάλι τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του Πίνακας 10 προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

στήλη	στήλη	Λόγος	Ειδικό έργο	Ειδικό φορτίο	Ειδικό έργο
απορρόφησης	απογύμνωσης	αναρροής	συμπίεσης	αναβραστήρα	ψύξης
(ύψος, διάμετρος) [m]	(ύψος, διάμετρος) [m]	kg/kg	MJ <sub>el</sub> /kg <sub>CO2</sub>	MJ <sub>th</sub> /kg <sub>CO2</sub>	$MJ_{th}/kg_{CO2}$
(7, 0.7)	(3, 0.35)	5.159 3.354	0.625 0.625	3.538 3.043	6.867 6.384
(9, 0.7)	(3, 0.3)	2.948	0.627	2.92	6.262
(10, 0.7)	(3, 0.3)	2.86	0.631	2.894	6.24

Πίνακας 19: Χαρακτηριστικά μεγέθη διεργασίας για διάφορα ύψη στήλης απορρόφησης.

Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι από ένα ύψος στήλης 8m και έπειτα το ειδικό έργο αναβραστήρα είναι χαμηλότερο από αυτό που προέβλεπε το μοντέλο ισορροπίας κάτι το οποίο δεν ήταν αναμενόμενο όπως είχε προαναφερθεί. Αυτό ωστόσο συμβαίνει, καθώς στην προσομοίωση με το μοντέλο ρυθμού δε χρησιμοποιούνται οι ίδιες αντιδράσεις με αυτή με το μοντέλο ισορροπίας. Η ουσιαστική διαφορά αφορά την αντίδραση:

$$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- \tag{25}$$

που αντικαθίσταται από τις δύο αντιδράσεις ρυθμού:

$$CO_2 + OH^- \to HCO_3^- \tag{4a}$$

$$HCO_3^- \to CO_2 + OH^- \tag{4 }\beta$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (4 α) είναι υποδιπλάσια αυτής της (4 β). Έτσι η (4 α) που αφορά τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> είναι κατά πολύ ταχύτερη της (4 β) που αφορά την απελευθέρωσή του και οι δύο αντιδράσεις δε θεωρείται πως πραγματοποιούνται με την ίδια ταχύτητα όντας σε χημική ισορροπία (όπως στο μοντέλο ισορροπίας). Έτσι, είναι λογικό να απαιτείται χρήση μικρότερης ποσότητας διαλύτη από ένα ύψος στήλης απορρόφησης και έπειτα στο μοντέλο ρυθμού από ότι στο μοντέλο ισορροπίας για την επίτευξη της ίδιας προδιαγραφής που θα οδηγήσει σε μικρότερο έργο αναβραστήρα κατά την αναγέννηση του διαλύτη.

Κατά τα άλλα, τα αποτελέσματα είναι αποδεκτά. Αύξηση του ύψους της στήλης απορρόφησης οδηγεί σε μικρότερη αναρροή σε αυτήν. Εφόσον, η ποσότητα εισερχόμενου καυσαερίου είναι σταθερή μικρότερη αναρροή σημαίνει μικρότερη ποσότητα διαλύτη και κατά επέκταση και λιγότερο έργο στον αναβραστήρα και ψυκτικό φορτίο όπως φαίνεται στον Πίνακας 19. Αντίθετα, το έργο των αντλιών δε μεταβάλλεται ιδιαίτερα.

Μια λογική επιλογή για το σχεδιασμό θα ήταν μια στήλη απορρόφησης ύψος 8m και διαμέτρου 0.7m με την αντίστοιχη στήλη απογύμνωσης ύψους 3m και διαμέτρου 0.3m. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από το γεγονός ότι περαιτέρω αύξηση του ύψους της στήλης απορρόφησης δεν επιφέρει σημαντική αλλαγή στα εξεταζόμενα μεγέθη τα οποία τείνουν να σταθεροποιηθούν όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 13: Μεταβολή ειδικού έργου αναβραστήρα με ύψος στήλης απορρόφησης.

Βέβαια τα παραπάνω ισχύουν για μια πίεση ίση με 2 bar. Μια αύξηση της πίεσης θα οδηγούσε σε υποβοήθηση των αντιδράσεων όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε μικρότερα ύψη στήλης απορρόφησης όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Διάγραμμα 14: Μεταβολή λόγου αναρροής με πίεση λειτουργίας στήλης απορρόφησης

Είναι φανερό ότι η πίεση παίζει σημαντικό ρόλο για το σχεδιασμό της στήλης. Φαίνεται πως ακόμα και μια αύξηση της πίεσης κατά μισό bar θα δικαιολογούσε σχεδιασμό στήλης με ύψος 1m λιγότερο (7m), καθώς δίνει ίδιο λόγο αναρροής με τη στήλη 8m, ενώ αύξηση κατά 1bar θα οδηγούσε σε σχεδιασμό στήλης 6m. Πρόκειται δηλαδή για ένα κλασικό πρόβλημα βελτιστοποίησης πάγιου και λειτουργικού
κόστους. Αντίθετα, αύξηση της πίεσης πάνω από την τιμή των 3bar δεν έχει νόημα καθώς δε βελτιώνει το λόγο αναρροής.

Τέλος παρατίθενται και σχολιάζονται κάποια σημαντικά για την κατανόηση της διεργασίας διαγράμματα που έχουν παρθεί από το λογισμικό.

Αρχικά για τη στήλη απορρόφησης ύψους 8m και διαμέτρου 0.7m:



Εικόνα 10: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απορρόφησης

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται τόσο το εξώθερμο των αντιδράσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά μήκος της στήλης όσο και το εύρος που αυτή λειτουργεί, δηλαδή στο διάστημα (38-54) °C. Θεμιτή όπως έχει ήδη αναφερθεί θα ήταν η μείωση της θερμοκρασίας στη στήλη με κάποια ενδιάμεση ψύξη για την υποβοήθηση της διεργασίας απορρόφησης.



Εικόνα 11: Κατανομή υγρού μολαρικού κλάσματος ΗCO3 στη στήλη απορρόφησης.

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται πως το μολαρικό κλάσμα του  $HCO_3^-$  αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω στη στήλη. Αυτό το αποτέλεσμα είναι λογικό και μαρτυρά πως η προσομοίωση έχει γίνει σωστά, καθώς το  $HCO_3^-$  δηλώνει το δεσμευμένο διοξείδιο του άνθρακα που περίεχεται στο διαλύτη, μιας και τα ιόντα εμφανίζονται μόνο στην υγρή φάση. Παρόμοια είναι η εικόνα και για τα  $CO_3^{2-}$  και MDEAH<sup>+</sup> για τους ίδιους λόγους.

Από την άλλη για τη στήλη απογύμνωσης ύψους 3m και διαμέτρου 0.3m:



Εικόνα 12: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απογύμνωσης

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται πως η θερμοκρασία στη στήλη απογύμνωσης αυξάνεται από τη βάση της προς την κορυφή (ακριβώς το αντίθετο με τη στήλη απορρόφησης) μιας και η παροχή θερμότητας για την αντιστροφή των αντιδράσεων δίνεται από τον αναβραστήρα που είναι στη βάση της στήλης. Η θερμοκρασία κινείται στο διάστημα (86,101) °C.



Εικόνα 13: Κατανομή υγρού μολαρικού κλάσματος  $HCO_3$  στη στήλη απογύμνωσης.

Η παραπάνω εικόνα δείχνει το αναμενόμενο. Το προφίλ υγρού μολαρικού κλάσματος του  $HCO_3^-$  στη στήλη απογύμνωσης είναι ακριβώς το αντίθετο από ότι αυτό στη στήλη απορρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί στην κορυφή της στήλης απογύμνωσης μπαίνει ο πλούσιος σε δεσμευμένο CO<sub>2</sub> διαλύτης και κατά επέκταση το μολαρικό κλάσμα του  $HCO_3^-$  είναι μεγαλύτερο και από τη βάση της εξέρχεται ο αναγεννημένος πλεον διαλύτης που επιστρέφει στην στήλη απορρόφησης.

# <u>4.3 Η χρήση μίγματος MDEA-PZ</u>

Η MDEA ως διαλύτης δεν έχει ιδιαίτερα μεγάλη ικανότητα απορρόφησης, αλλά όπως έχει αναφερθεί προσφέρει άλλα πλεονεκτήματα όπως η χαμηλή ενθαλπία αντιδράσεων. Ωστόσο, αυτή ακριβώς η χαμηλή της δραστικότητα είναι που οδηγεί σε χρήση μεγάλης σχετικά ποσότητας διαλύτη και μεγάλο ύψος αποστακτικών στηλών για την επίτευξη του ίδιου αποτελέσματος σε σύγκριση με άλλους διαλύτες όπως η MEA.

Μια συνηθισμένη επιλογή για τη βελτίωση της απορροφητικής ικανότητας της MDEA είναι η χρήση μιγμάτων, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1. Στη συγκεκριμένη υποενότητα θα μελετηθεί το μίγμα MDEA-PZ με το μοντέλο ρυθμού στο λογισμικό AspenPlus.

Χρησιμοποιώντας τη μοντελοποίηση που παρατίθεται στον Πίνακας 18 η προσθήκη πιπεραζίνης στο μίγμα οδηγεί στην ανάγκη εισαγωγής κάποιων αντιδράσεων στο προϋπάρχον μοντέλο, αυτών της πιπεραζίνης με τα υπόλοιπα συστατικά. Έτσι, επιπλέον των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 4.2.1 θεωρούνται και οι ακόλουθες αντιδράσεις **(Aspen Plus, 2010)** :

$$PZ + H_3O^+ \leftrightarrow PZH^+ + H_2O \tag{4 }\varepsilon$$

$$HPZCOO + H_2O \leftrightarrow PZCOO^- + H_3O^+ \tag{4 or}$$

$$PZ + CO_2 + H_2O \rightarrow PZCOO^- + H_3O^+ \tag{4 \zeta}$$

$$PZC00^{-} + H_30^{+} \to PZ + CO_2 + H_20 \tag{4 \eta}$$

$$PZC00^{-} + CO_2 + H_2O \to PZ(C00^{-})_2 + H_3O^{+}$$
(4 0)

$$PZ(COO^{-})_{2} + H_{3}O^{+} \to PZCOO^{-} + CO_{2} + H_{2}O$$
(4 t)

Για τις παραπάνω αντιδράσεις ισορροπίας, με βάση την εξίσωση (2-52) οι σταθερές είναι:

Πίνακας 20: Σταθερές αντιδράσεων ισορροπίας πιπεραζίνης

Αντίδραση	А	В	С	D
(4 ε)	514.3	-34910	-74.6	0
(4 στ)	466.5	1614	- 97.54	0.2471

Ενώ για τις παραπάνω αντιδράσεις ρυθμού, με χρήση πάντα της εξίσωσης (4-1), οι σταθερές είναι:

Πίνακας 21: Σταθερές αντιδράσεων ρυθμού πιπεραζίνης

Αντίδραση	k	E (cal/mol)
(4 ζ)	1.70e+10	319
(4 ŋ)	3.40e+23	14160
(4 θ)	1.04e+14	8038.3
(4 ι)	3.20e+20	8692

Για την επιβεβαίωση της σωστής λειτουργίας του μοντέλου επιλέχθηκε να γίνει μια σταδιακή σύγκλιση του διαγράμματος ροής. Έτσι, αρχικά προσομοιώθηκε μόνο μια στήλη απορρόφησης ύψους 7m και διαμέτρου 0.7m με σκοπό τα αποτελέσματα να συγκριθούν με αυτά που έχουν ήδη παρατεθεί (Πίνακας 19) και αφορούν τη χρήση MDEA 40% wt και λόγου ανθράκωσης 0.05. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το ποσοστό κατά βάρος και ο λόγος ανθράκωσης θα παρέμεναν σταθερά και απλά θα χρησιμοποιούνταν σε ένα μικρό ποσοστό κατά βάρος αντικαθιστώντας το ίδιο ποσοστό νερού η πιπεραζίνη.

Το αναμενόμενο θα ήταν εφόσον το μόνο που αλλάζει είναι η υποκατάσταση μιας μικρής ποσότητας νερού με πιπεραζίνη η ποσότητα διαλύτη που χρησιμοποιείται στην περίπτωση προσθήκης πιπεραζίνης να είναι μικρότερη από αυτή χρήσης απλώς MDEA.

Έτσι, τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται παρακάτω:

PZ (%wt)	Ροή διαλύτη (kg/s)
0	1.742
1	1.748
2	1.821
3	1.906
4	1.999

Πίνακας 22: Αποτελέσματα χρήσης πιπεραζίνης ως υποκινητή στο AspenPlus

Τα αποτελέσματα δεν είναι λογικά. Φαίνεται πως η προσθήκη πιπεραζίνης όχι μόνο δε συνεισφέρει στη μείωση ποσότητας διαλύτη για το ίδιο ύψος στήλης, αλλά αντίθετα επηρεάζει αρνητικά. Το πρόβλημα έγκειται στις παραμέτρους αλληλεπίδρασης που έχει το λογισμικό για την πιπεραζίνη και τα ιόντα της με τα άλλα συστατικά, οι οποίες πρέπει να αντικατασταθούν. Ωστόσο, δεν υπάρχει διαθέσιμο πρόγραμμα για να γίνει προσαρμογή των παραμέτρων σε πειραματικά δεδομένα.

Από την άλλη, υπάρχει η δημοσίευση **(Esmaeili A. et al., 2020)** που παραθέτει όλες τις απαραίτητες παραμέτρους και μάλιστα σε πιέσεις της τάξης των 1-2 bar και κατά επέκταση μοιάζει ιδανική για να χρησιμοποιθεί και στην περίπτωση αυτή. Ωστόσο, έγινε χρήση των συγκεκριμένων παραμέτρων και η σύγκλιση του διαγράμματος ροής με λογικά αποτελέσματα δεν ήταν δυνατή.

Επομένως, σε υπολογιστικό επίπεδο, το μίγμα MDEA-PZ δε δύναται να χρησιμοποιηθεί με τα ως τώρα δεδομένα αν και είναι βέβαιο πως στην πράξη τα αποτελέσματά του θα ήταν ευεργετικά για τη μείωση του ύψους της στήλης απορρόφησης.

# Κεφάλαιο 5: Τεχνοοικονομική ανάλυση διεργασίας χημικής απορρόφησης

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο επιχειρείται μια τεχνοοικονομική μελέτη της μονάδας χημικής απορρόφησης που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό απαερίου καύσης φυσικού αερίου θερμικής ισχύος εισόδου 1 MW σε κανονικές συνθήκες αλλά και μιας μονάδας μικρότερης κλίμακας που χρησιμοποιεί το 10% του καυσαερίου.

# 5.1 Διαστασιολόγηση εξοπλισμού

Στη συγκεκριμένη υποενότητα παρουσιάζεται η διαστασιολόγηση των βασικών εξαρτημάτων μηχανολογικού εξοπλισμού της μονάδας απορρόφησης, όπως αυτή δίνεται στην

Εικόνα 8. Η διαδικασία της διαστασιολόγησης είναι απαραίτητη για την εξαγωγή του πάγιου κόστους, η οποία θα γίνει με το λογισμικό Aspen In-Plant Cost Estimator.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι τύποι που χρησιμοποιούνται για το κάθε είδος μηχανολογικού εξοπλισμού:

#### Στήλη απορρόφησης

Όσον αφορά τη στήλη απορρόφησης το ύψος και η διάμετρος έχουν ήδη υπολογιστεί στο κεφάλαιο 4. Επομένως έχοντας ως στόχο το ειδικό έργο αναβραστήρα να έχει μια ικανοποιητική τιμή θεωρήθηκε στήλη απορρόφησης ύψους 8m και διαμέτρου 0.7m. Το κέλυφος της είναι ανοξείδωτο ατσάλι (SS 316), εξαιτίας της διαβρωτικής φύσης της αμίνης που τη διατρέχει. Από την άλλη, η στήλη θεωρείται πως περιέχει πληρωτικό υλικό. Το υλικό αυτό είναι τυχαία τοποθετημένοι δακτύλιοι Raschig και όχι πλήρως διατεταγμένο πληρωτικό υλικό. Γενικά, το πλήρως διατεταγμένο πληρωτικό υλικό θεωρείται πιο αποτελεσματικό στις διεργασίες απορρόφησης. Ωστόσο, χρησιμοποιείται για εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας λόγω κόστους. Έτσι, είναι αναγκαίος ο υπολογισμός του όγκου της στήλης και κατά επέκταση του όγκου του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιείται και θεωρείται κατόπιν παραδοχής ότι καταλαμβάνει όλη τη στήλη. Ο όγκος δίνεται από τον τύπο:

$$V_{\pi\lambda\dot{\eta}\rho\omega\sigma\eta\varsigma} = \frac{\pi * D^2}{4} * h$$
(5-1)

$$\begin{split} D &= \delta ι \dot{\alpha} \mu ε τρος στήλης [m] \\ h &= \dot{\nu} \psi o \varsigma στήλης [m] \end{split}$$

#### Έτσι, τελικά:

#### Πίνακας 23: Χαρακτηριστικά στήλης απορρόφησης

παράμετρος	μονάδα	τιμή	πηγή
ύψος	m	8	κεφάλαιο 4
διάμετρος	m	0.7	κεφάλαιο 4
πληρωτικό υλικό	-	δακτύλιοι Raschig	-
όγκος πληρωτικού υλικού	m³	3.08	εξίσωση 5.1
υλικό κελύφους	-	SS316	-

#### Στήλη απογύμνωσης

Όπως και στη στήλη απορρόφησης το ύψος και η διάμετρος της στήλης απογύμνωσης έχουν υπολογιστεί στο κεφάλαιο 4. Επιπλέον, θεωρείται το ίδιο πληρωτικό υλικό και υλικό κατασκευής. Επομένως:

#### Πίνακας 24: Χαρακτηριστικά στήλης απογύμνωσης

παράμετρος	μονάδα	τιμή	πηγή
ύψος	m	3	κεφάλαιο 4
διάμετρος	m	0.35	κεφάλαιο 4
πληρωτικό υλικό	-	δακτύλιοι Raschig	-
όγκος πληρωτικού υλικού	m³	0.29	εξίσωση 5.1
υλικό κελύφους	-	SS316	-

#### Εναλλάκτης θερμότητας αμινών (Lean/Rich)

Πρόκειται για τον εναλλάκτη που βρίσκεται πριν τη στήλη απογύμνωσης στη διεργασία. Χρησιμοποιείται ώστε το ρεύμα διαλύτη που φεύγει από τη βάση της στήλης απορρόφησης και είναι πλέον φτωχό σε CO<sub>2</sub> (lean) να προθερμάνει το πλούσιο (rich) ρεύμα διαλύτη που θα εισέλθει στη στήλη απορρόφησης. Αυτό συμβαίνει καθώς μια αύξηση στη θερμοκρασία του rich ρεύματος διαλύτη θα μειώσει το έργο του αναβραστήρα. Η συνηθέστερη επιλογή για τη συγκεκριμένη εναλλαγή θερμότητας είναι εναλλάκτες κελύφους-αυλών όπως αυτός της εικόνας που ακολουθεί:



Εικόνα 14: Εναλλάκτης κελύφους αυλών

Ενώ για τη διαστασιολόγηση του εν λόγω εναλλάκτη σε αντιρροή χρειάζεται αρχικά ο υπολογισμός της μέσης λογαριθμικής θερμοκρασιακής διαφοράς με την εξίσωση:

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_{out} - \Delta T_{in}}{\ln(\frac{\Delta T_{out}}{\Delta T_{in}})}$$
(5.2)

όπου:

ΔT<sub>out</sub> : θερμοκρασιακή διαφορά εισόδου θερμού ρεύματος — εξόδου ψυχρού ρεύματος [°C] ΔT<sub>out</sub> : θερμοκρασιακή διαφορά εξόδου θερμού ρεύματος — εισόδου ψυχρού ρεύματος [°C]

και η επιφάνεια εναλλαγής προκύπτει από την εξίσωση:

$$A = \frac{\dot{Q}}{U * \Delta T_{lm}} \tag{5.3}$$

όπου:

A: επιφάνεια εναλλαγής  $[m^2]$ 

*Q*: εναλλαγή θερμότητας [W]

U: συντελεστής μεταφοράς θερμότητας  $\left[\frac{W}{m^2*^{\circ}\Gamma}\right]$ 

 $\Delta T_{lm}$ : μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά [°C]

#### Οπότε τελικά:

Πίνακας 25: Χαρακτηριστικά εναλλάκτη αμινών

παράμετρος	μονάδα	τιμή	πηγή
U	W/(m <sup>2</sup> * °C)	850	AspenPlus
ΔT <sub>Im</sub>	m	8.43	AspenPlus
Α	m²	18.3	εξίσωση 5.3
υλικό κελυφους	-	SS316	-

#### Αναβραστήρας

Ο αναβραστήρας είναι ένας εναλλάκτης θερμότητας που βρίσκεται στη βάση της στήλης απογύμνωσης και χρησιμοποιεί ατμό για τη θέρμανση του πλούσιου σε CO<sub>2</sub> ρεύματος διαλύτη. Είναι της μορφής U-kettle. Η διαστασιολόγηση του είναι πανομοιότυπη με αυτή του εναλλάκτη που παρατέθηκε παραπάνω οπότε:

#### Πίνακας 26: Χαρακτηριστικά αναβραστήρα

παράμετρος	μονάδα	τιμή	πηγή
U	W/(m²* °C)	1200	(Peters M.S et al., 2004)
<b>Τ</b> ατμού in	°C	131	παραδοχή
T <sub>ατμού out</sub>	°C	130	παραδοχή
ΔTlm	m	8.43	εξίσωση 5.2
Q	kW	140	AspenPlus
Α	m²	0.61	εξίσωση 5.3
υλικό κελύφους	-	SS316	-

#### Λοιποί εναλλάκτες

Εκτός από τους παραπάνω εναλλάκτες 6 ακόμα ψύκτες χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη διεργασία. Ως ψυκτικό μέσο θεωρείται το νερό και παρακάτω ακολουθούν ορισμένα χαρακτηριστικά τους:

#### Πίνακας 27: Χαρακτηριστικά λοιπών εναλλακτών διεργασίας

παράμετρος	μονάδα	τιμή	πηγή
U	W/(m <sup>2*°</sup> C)	800	(Aromada S.A et al., 2020)
ΔT <sub>Im</sub>	m	-	εξίσωση 5.2
Q	kW	-	AspenPlus
Α	m <sup>2</sup>	-	εξίσωση 5.3
Τ <sub>νερού in</sub>	°C	15	παραδοχή
T <sub>νερού out</sub>	°C	25	παραδοχή
υλικό κελύφους	-	SS 316	-

#### Δοχεία διαχωρισμού (flash)

Για το διαχωρισμό της υγρής από την αέρια φάση σε διάφορα σημεία της διεργασίας χρησιμοποιούνται 5 το πλήθος δοχεία διαχωρισμού που θεωρούνται σε κατακόρυφη διάταξη. Για τη διαστασιολόγηση τους χρησιμοποιούνται οι παρακάτω τύποι:

$$V_{Gmax} = K_s \sqrt{\left(\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}\right)}$$
(5-4)

όπου:

 $V_{Gmax}$ : μέγιστη δυνατή ταχύτητα αερίου  $\left[\frac{m}{s}\right]$ 

 $K_s = 0.081$ , (Orangi S. et al., 2020)

 $\rho_L: πυκνότητα υγρής φάσης [\frac{kg}{m^3}]$ 

 $ρ_G$ : πυκνότητα αέριας φάσης  $[\frac{kg}{m^3}]$ 

και η ελάχιστη διάμετρος υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$D_{min} = \sqrt{\left(\frac{(\frac{4}{\pi})q_a}{V_{Gmax}}\right)}$$
(5-5)

όπου:

$$q_a$$
: ογκομετρική παροχή αερίου  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ 

Ενώ το ύψος από τον τύπο:

$$\frac{L}{D_{min}} = 2.5 \tag{5-6}$$

όπου :

L: ύψος δοχείου [m]

Ενώ ενδεικτικά το μεγαλύτερο σε μέγεθος δοχείο έχει ύψος περί το 1m και διάμετρο 0.4m.

Συνοψίζοντας:

Πίνακας 28: Χαρακτηριστικά δοχείων διαχωρισμού

παράμετρος	μονάδα	τιμή
διάταξη	-	κατακόρυφη
ύψος	m	εξίσωση 5.6
ελάχιστη διάμετρος	m	εξίσωση 5.5
υλικό κελύφους	-	SS 316

#### Αντλίες και φυσητήρας (blower)

Τα συγκεκριμένη είδη μηχανολογικού εξοπλισμού δε διαστασιολογούνται με τη χρήση κάποιων εξισώσεων, αλλά μεγέθη όπως οι ηλεκτρικές καταναλώσεις τους σε KW και η ροή του εκάστοτε ρευστού που εισέρχεται σε αυτά εισάγονται στο πρόγραμμα Aspen-In Plant Cost Simulator για την εξαγωγή του κόστους εξοπλισμού τους.

## 5.2 Υπολογισμός παγίου κόστους (CAPEX) εγκατάστασης

### 5.2.1 Βιβλιογραφική προσέγγιση πάγιου κόστους εγκατάστασης

Βιβλιογραφικά, έχουν υπάρξει παρόμοιες προκαταρκτικές μελέτες για την εκτίμηση του πάγιου κόστους. Χαρακτηριστικές τέτοιες περιπτώσεις συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

ροή	κλάσμα	εισερχόμενη	ποσοστό		πάγιο	
καυσαερίου	mol CO <sub>2</sub>	ροή CO₂	δέσμευσης	δεσμευμένο CO₂	κόστος	πηγή
kgmole/hr	%	kgmole/hr	%	kgmole/hr	ευρώ	-
85000	3.75	3187.5	0.85	2709.375	150,317,000	(Aromada et al., 2021)
109100	3.3	3600.3	0.85	3060.255	147,967,161	(Orangi S., 2021)
17110	7.5	1283.25	0.9	1154.925	49,550,392	(Shirdel S. et al., 2022)
85000 109100 17110	3.75 3.3 7.5	3187.5 3600.3 1283.25	0.85 0.85 0.9	2709.375 3060.255 1154.925	150,317,000 147,967,161 49,550,392	(Aromada et al., 2021) (Orangi S., 2021) (Shirdel S. et al., 2022)

Πίνακας 29: Χαρακτηριστικά μεγέθη παρόμοιων μελετών

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται πως κάθε περίπτωση διαφέρει μιας και στις δύο πρώτες χρησιμοποιούνται μεγάλες ροές καυσαερίου ενώ στην τρίτη μικρότερη ροή άλλα με μεγαλύτερη συγκέντρωση CO<sub>2</sub>. Ωστόσο, η χημική απορρόφηση είναι μια περίπλοκη διεργασία που επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, όπως οι θερμοκρασίες που επικρατούν, οι πιέσεις αλλά και η συγκέντρωση του ρεύματος που εισέρχεται στη στήλη απορρόφησης. Ειδικότερα το τελευταίο, όπως φάνηκε και στο κεφάλαιο 3, επηρεάζει σημαντικά τη ροή διαλύτη και τη διαστασιολόγηση της στήλης απορρόφησης. Εφόσον μάλιστα η στήλη αυτή είναι αρκετά μεγάλη σε μέγεθος επηρεάζει σημαντικά το πάγιο κόστος.

Έτσι, μιας και στη περίπτωση του φυσικού αερίου η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> που εισέρχεται στη στήλη είναι 8.8% (Πίνακας 9), αλλά και οι πιέσεις που επικρατούν στη μελέτη των **(Shirdel S. et al., 2022)** είναι χαμηλές μπορεί να ειπωθεί πως οι δύο περιπτώσεις μοιάζουν μεταξύ τους. Για αυτό το λόγο η τρίτη κατά σειρά περίπτωση του Πίνακας 29 θα χρησιμοποιηθεί ως αναφορά για μια εκτίμηση του πάγιου κόστους.

Στη διεργασία καθαρισμού που μελετάται στο κεφάλαιο αυτό η δυναμικότητα του εργοστασίου (δεσμευμένο CO<sub>2</sub>) είναι 3.801 kgmole/hr. Έτσι για μια εκτίμηση του πάγιου κόστους χρησιμοποιείται ο τύπος **(Cybulski A. et al., 2001)**:

$$\frac{C}{C_{ref}} = \left(\frac{V}{V_{ref}}\right)^n \tag{5-7}$$

όπου:

C: πάγιο κόστος εργοστασίου [ευρώ]

 $\mathcal{C}_{ref}$ : πάγιο κόστος εργοστασίου αναφοράς [ευρώ]

V: δυναμικότητα εργοστασίου [ $\frac{kgmole}{hr}$ ]

 $V_{ref}$ : δυναμικότητα εργοστασίου αναφοράς [ $\frac{kgmole}{hr}$ ]

n = 0.70

και προκύπτει μια αρχική εκτίμηση πάγιου κόστους για το συγκεκριμένο εργοστάσιο ύψους 1,517,638 €.

# 5.2.2 Πάγιο κόστος εγκατάστασης με το Aspen-In Plant Cost Simulator

Έπειτα από τη διαστασιολόγηση της εγκατάστασης οι διαστάσεις του εξοπλισμού και τα ηλεκτρικά kW των αντλιών εισάγονται στο Aspen-In Plant Cost Simulator. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα δύναται να κοστολογήσει τον εξοπλισμό με βάση τιμές που ίσχυαν το έτος 2018, για αυτό θα γίνει αναγωγή έπειτα από τους υπολογισμούς στο έτος 2021. Επίσης, πραγματοποιεί την κοστολόγηση για ανθρακούχο χάλυβα (carbon steel). Ωστόσο, ο εξοπλισμός σε μια μονάδα δέσμευσης μετά την καύση με αμίνες αποτελείται κυρίως από ανοξείδωτο χάλυβα εξαιτίας της διαβρωτικής φύσης των αμινών. Έτσι, έπειτα από τον υπολογισμό του κόστους κάθε εξαρτήματος αυτό πολλαπλασιάζεται με τον ανάλογο συντελεστή για τη μετατροπή από ανθρακούχο σε ανοξείδωτο χάλυβα όπου χρειάζεται. Πιο συγκεκριμένα, όλα τα είδη εξοπλισμού από τη στήλη απορρόφησης και έπειτα αποτελούνται από ανοξείδωτο χάλυβα. Έτσι, για το μηχανολογικό εξοπλισμό ισχύει **(Orangi S., 2021):** 

Πίνακας 30: Υλικό κατασκευής μηχανολογικού εξοπλισμού

Είδος εξοπλισμού	Υλικό	Συντελεστής
Στήλη απορρόφησης	ανοξείδωτος χάλυβας (SS 316)	1.75
Στήλη απογύμνωσης	ανοξείδωτος χάλυβας (SS 316)	1.75
Εναλλάκτες (προ της στήλης)	ανθρακούχος χάλυβας (CS)	1
Εναλλάκτες (μετά τη στήλη)	ανοξείδωτος χάλυβας (SS 316)	1.75
Αναβραστήρας	ανοξείδωτος χάλυβας (SS 316)	1.75
Αντλίες	ανοξείδωτος χάλυβας (SS 316)	1.75
Δοχεία διαχωρισμού (προ της στήλης)	ανθρακούχος χάλυβας (CS)	1
Δοχεία διαχωρισμού (μετά τη στήλη)	ανοξείδωτος χάλυβας (SS 316)	1.75
Φυσητήρας	ανθρακούχος χάλυβας (CS)	1

Με βάση τα παραπάνω, το κόστος εξοπλισμού για το έτος 2018 είναι το ακόλουθο:

Είδος εξοπλισμού	Κόστος (€)
Στήλη Απορρόφησης	97825
Στήλη απογύμνωσης	25375
Εναλλάκτης αμινών	24325
Αναβραστήρας	24500
Εναλλάκτες (ψύξη με νερό)	15200
Δοχεία διαχωρισμού	18565
αντλίες	33800
Φυσητήρας	39400
Σύνολο	278990

Πίνακας 31: Κόστος εξοπλισμού εγκατάστασης για το έτος 2018

Από τον παραπάνω πίνακα είναι φανερό πως η στήλη απορρόφησης εξαιτίας και του ύψους της είναι αρκετά ακριβή και αποτελεί το 35% του κόστους εξοπλισμού.

Η αλλαγή στην αξία του χρήματος από το έτος 2018 στο έτος 2021 πρέπει να ληφθεί υπόψη. Αυτό γίνεται με χρήση του δείκτη CEPCI ( Chemical Engineering Plant Cost Index) **("Plant Cost Index Archives," 2022).** Έτσι το κόστος εξοπλισμού υπολογίζεται ως:

*Κ*όστος εξοπλισμού<sub>2021</sub> = *Κ*όστος εξοπλισμού<sub>2018</sub> \* 
$$\frac{CEPCI_{2021}}{CEPCI_{2018}}$$
 = 278990 \*  $\frac{655.7}{603.1}$  = 303322 € (5-8)

Ωστόσο, το πάγιο κόστος δεν αποτελείται αποκλειστικά από την κοστολόγηση του εξοπλισμού. Αντίθετα, διάφορες θεωρίες έχουν αναπτυχθεί για τον υπολογισμό του πάγιου κόστους μιας επένδυσης. Οι πιο συνηθισμένες αφορούν τον πολλαπλασιασμό του κόστους εξοπλισμού που προκύπτει με συντελέστες οι οποίοι αφορούν τα μετρητικά, τις σωληνώσεις κ.α. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο τέτοιες μέθοδοι συντελεστών.

Κατά την πρώτη μέθοδο χρησιμοποιούνται οι συντελεστές όπως αυτοί προκύπτουν από τους (Mores P. et al., 2012) και στη συνέχεια το άθροισμα τους πολλαπλασιάζεται με το κόστος εξοπλισμού για να προκύψει το πάγιο κόστος. Επομένως:

Πίνακας 32: Συντελεστές και πάγιο κόστος εγκατάστασης με τη μέθοδο των (Mores P. et al., 2012)

Κόστος	Συντελεστής
Αγορά εξοπλισμού	1
Εγκατάσταση εξοπλισμού	0.528
Όργανα και έλεγχος	0.2
Σωληνώσεις	0.4
Ηλεκτρική εγκατάσταση	0.11
Κτήρια και βελτιώσεις	0.2
Гη	0.05
Κόστος κατασκευής	0.5366
Αμοιβή εργολάβου	0.0134
Απρόοπτα	0.457
Κεφάλαιο κίνησης	0.924
Έξοδα για start-up	0.3696
Άθροισμα συντελεστών	4.7886
Υπολογιζόμενο πάγιο κόστος	1,452,489€

Στη δεύτερη μέθοδο χρησιμοποιούνται οι συντελεστές του Lang (Lang factors), όπως αυτοί δίνονται από τους **(Sinnott R.K, 2005)** και τελικά προκύπτει:

Πίνακας 33:	Συντελεστές κ	αι πάγιο	κόστος με	ε χρήση	των Lang	factors
-------------	---------------	----------	-----------	---------	----------	---------

Κόστος	Συντελεστής
Ανέγερση εξοπλισμού (f <sub>1</sub> )	0.4
Σωληνώσεις (f₂)	0.7
Όργανα (f₃)	0.2
Ηλεκτρικά (f₄)	0.1
Κτήρια (f₅)	0.3
Παροχές (f <sub>6</sub> )	0.5
Αποθήκες (f <sub>7</sub> )	0.15
Διαμόρφωση χώρου (f <sub>8</sub> )	0.05
Σχεδιασμός (f <sub>9</sub> )	0.3
Αμοιβή εργολάβου (f <sub>10</sub> )	0.05
Απρόοπτα (f <sub>11</sub> )	0.1
Υπολογιζόμενο πάγιο κόστος	1,495,379€

Και είναι φανερό ότι το πάγιο κόστος με κάθε έναν από τους δύο τρόπους κινείται περί το 1,5 εκατομμύριο και αρκετά κοντά με αυτό που προσεγγίζεται με βάση τον τύπο (5-7).

# 5.3 Υπολογισμός λειτουργικού κόστους (OPEX) εγκατάστασης και ετήσιου κόστους

Για την εξαγωγή του λειτουργικού κόστους είναι αναγκαίο αρχικά να γίνουν κάποιες παραδοχές. Έτσι, αυτές συνοψίζονται παρακάτω:

Πίνακας 34: Χαρακτηριστικά για την εξαγωγή του λειτουργικού κόστους

Μέγεθος	Τιμή	Πηγή
Διάρκεια ζωής επένδυσης (χρόνια)	20	-
Επιτόκιο	7.50%	-
Κόστος συντήρησης (με απώλειες MDEA)	3% του πάγιου κόστους	-
Ετήσιες ώρες λειτουργίας	8000	-
Χρέωση Ενέργειας (€/kWh)	0.10158	(Γ22 Επαγγελματικό   ΔΕΗ, 2022)
Χρέωση Ισχύος (€/kW/μήνα)	1.23	(Γ22 Επαγγελματικό   ΔΕΗ, 2022)
Κόστος νερού (€/m³)	0.83	-

Για την εύρεση του νερού ψύξης που χρειάζεται χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$\dot{m} = \frac{Q}{C_{p} * \Delta T} \tag{5-9}$$

όπου:

 $\dot{m} = \rho o$ ή νερού ψύξης  $[\frac{kg}{s}]$ 

 $Q = \alpha \pi \alpha \gamma$ όμενη θερμότητα [kW]

 $C_p = ειδική θερμοχωρητικότητα νερού [\frac{KJ}{kg*K}]$ 

 $\Delta T = θερμοκρασιακή διαφορά 10 [K]$ 

και τελικά προκύπτει μια ροή νερού που πολλαπλασιάζεται με τον εμπειρικό συντελεστή 1.2 για να ληφθεί υπόψη ο απιονισμός του νερού στο κόστος, μιας και η εγκατάσταση λειτουργεί με απιονισμένο νερό.

Από την άλλη για το κόστος του ηλεκτρισμού, υπολογίζονται τα ηλεκτρικά kW των αντλιών και του φυσητήρα.

Τέλος, το κόστος του ατμού δεν προσμετράται καθώς ατμός παράγεται ήδη στο λέβητα της εγκατάστασης.

Έτσι, το ετήσιο λειτουργικό κόστος προκύπτει:

Επίσης, το πάγιο κόστος δύναται να αναχθεί σε ετήσια βάση με χρήση του τύπου:

ετήσιο πάγιο κόστος = 
$$\frac{πάγιο κόστος}{\sum_{1}^{n} \frac{1}{(1+i)^{n}}} = 148767 €$$
 (5-11)

Επομένως σε ετήσια βάση το κόστος είναι:

Τέλος, ένας συχνά χρησιμοποιούμενος δείκτης είναι ο ακόλουθος:

*Ετ*ήσιο κόστος δέσμευσης 
$$CO_2 = \frac{ετήσιο κόστος [\frac{€}{έτος}]}{ροή δεσμευμένου CO_2 [\frac{tn}{έτος}]} = 155.8 \frac{€}{tn}$$
(5-13)

που φανερώνει ότι στην εν λόγω εγκατάσταση για τη δέσμευση ενός τόνου CO₂ δαπανώνται 155.8 €.

# 5.4 Υπολογισμός κόστους εγκατάστασης μικρότερης κλίμακας

Η εγκατάσταση που παρουσιάστηκε παραπάνω μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μικρότερη κλίμακα με μείωση του ύψους των στηλών. Για αυτό για να γίνει η απαραίτητη μεταφορά σε μικρή κλίμακα (scale down) είναι απαραίτητη χρήση μέρους της αέριας τροφοδοσίας (split stream) στη μονάδα καθαρισμού. Έπειτα, απο δοκιμές επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ένα 10% της αέριας τροφοδοσίας, καθώς περαιτέρω μείωσή της δεν επέφερε σημαντική αλλαγή στο ύψος της στήλης.

Με ένα έργο αναβραστήρα ίσο με 3,1 MJ/kg και μείωση του ύψους από τα 8m στα 3m προέκυψε:

#### Πίνακας 35: Χαρακτηριστικά στηλών εγκατάστασης μικρότερης κλίμακας

	Στήλη απορρόφησης	Στήλη απογύμνωσης
ύψος [m]	3	2
διάμετρος [m]	0.245	0.115

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με πριν, δηλαδή κάνοντας ξανά μια διαστασιολόγηση του εξοπλισμού και εισάγοντας τα δεδομένα στο Aspen-In Plant Cost Simulator προκύπτουν τα ακόλουθα:

#### Πίνακας 36: Κόστος εξοπλισμού εγκατάστασης μικρότερης κλίμακας

Είδος εξοπλισμού	Κόστος (€)
Στήλη Απορρόφησης	26600
Στήλη απογύμνωσης	20300
Εναλλάκτης αμινών	16625
Αναβραστήρας	19250
Εναλλάκτες (ψύξη με νερό)	11320
Δοχεία διαχωρισμού	10140
αντλίες	21840
Φυσητήρας	26300
Σύνολο	152375

Και με αναγωγή στο 2021:

*Κ*όστος εξοπλισμού<sub>2021</sub> = *Κ*όστος εξοπλισμού<sub>2018</sub> \* 
$$\frac{CEPCI_{2021}}{CEPCI_{2018}}$$
 = 152375 \*  $\frac{655.7}{603.1}$  = (5-14)  
= 165664 €

Έπειτα, χρησιμοποιείται η μέθοδος συντελεστών των **(Mores P. et al., 2012)** για τον υπολογισμό του πάγιου κόστους. Ωστόσο, σε μια πιο εργαστηριακή κλίμακα είναι δυνατόν ορισμένοι συντελεστές να παραληφθούν όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Κόστος	Συντελεστής	Εργαστηριακή κλίμακα
Αγορά εξοπλισμού	1	1
Εγκατάσταση εξοπλισμού	0.528	-
Όργανα και έλεγχος	0.2	0.2
Σωληνώσεις	0.4	0.4
Ηλεκτρική εγκατάσταση	0.11	0.11
Κτήρια και βελτιώσεις	0.2	-
Γη	0.05	-
Κόστος κατασκευής	0.5366	-
Αμοιβή εργολάβου	0.0134	-
Απρόοπτα	0.457	0.457
Κεφάλαιο κίνησης	0.924	-
Έξοδα για start-up	0.3696	-
Άθροισμα συντελεστών	4.7886	2.167
Υπολογιζόμενο πάγιο κόστος		358995€

Πίνακας 37: Τροποποιημένη μέθοδος συντελεστών και πάγιο κόστος

Έπειτα, το πάγιο κόστος ανάγεται σε ετήσια βάση με χρήση του τύπου:

$$\varepsilon \tau \eta \sigma io \pi \alpha \gamma io \kappa \delta \sigma \tau o \varsigma = \frac{\pi \alpha \gamma io \kappa \delta \sigma \tau o \varsigma}{\sum_{1}^{n} \frac{1}{(1+i)^{n}}} = 35214$$
 (5-15)

Ενώ το λειτουργικό κόστος υπολογίζεται όπως στην προηγούμενη ενότητα και είναι:

OPEX = κόστος ηλεκτρισμού + κόστος νερού + κόστος συντήρησης = 15156 € (5-16)

Έτσι προκύπτουν:

Και ο δείκτης:

Ετήσιο κόστος δέσμευσης 
$$CO_2 = \frac{ετήσιο κόστος [\frac{€}{έτος}]}{ροή δεσμευμένου CO_2 [\frac{tn}{έτος}]} = 344.3 \frac{€}{tn}$$
(5-18)

που είναι υπερδιπλάσιος του αντίστοιχου της κανονικής εγκατάστασης.

# Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας μελετήθηκε ενδελεχώς η διεργασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση υδατικού διαλυμάτος μέθυλ-διαιθανολαμίνης (40% wt) τόσο με το μοντέλο ισορροπίας βαθμίδων αποστακτικών στηλών όσο και με αυτό του ρυθμού αλλά και επιχειρήθηκε μια τεχνοοικονομική ανάλυση μονάδων απορρόφησης σε πιλοτική και εργαστηριακή κλίμακα.

Αρχικά, μελετήθηκε η καύση τριων διαφορετικών καυσίμων (φυσικού αερίου και βιοαερίου πλούσιου και φτωχού σε διοξείδιο του άνθρακα) και ο μετέπειτα καθαρισμός τους σε μονάδα χημικής απορρόφησης. Η ίδια ογκομετρική παροχή καυσίμου χρησιμοποιήθηκε και στις τρεις περιπτώσεις λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορετική θερμική ισχύ λόγω της θερμογόνου δύναμης. Προέκυψε, ότι παρά το γεγονός ότι οι ειδικές θερμικές καταναλώσεις στην περίπτωση χρήσης φυσικού αερίου ως καύσιμο είναι μεγαλύτερες εν συγκρίσει με το βιοαέριο κατά τη χημική απορρόφηση, η όλη διεργασία καύσης και δέσμευσης μετά από αυτή είναι αποδοτικότερη στην περίπτωση του φυσικού αερίου.

Όσον αφορά τη διεργασία καθαρισμού καυσαερίου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας με σκοπό να αναδειχθούν μεταβλητές που επηρεάζουν ενεργειακά και μη μεγέθη. Συνοπτικά, προέκυψε πως για μια το δυνατόν αποτελεσματικότερη διεργασία απορρόφησης είναι επιθυμητό η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στην αέρια τροφοδοσία να είναι κατά το δυνατόν μεγαλύτερη, καθώς έτσι επιτυγχάνονταν μικρότερα ειδικά μεγέθη. Επίσης, ο λόγος ανθράκωσης του τροφοδοτούμενου στη στήλη απορρόφησης διαλύτη δεν πρέπει να είναι σε μικρότερες του 0.02 τιμές, καθώς τότε μεγαλώνει εκθετικά το έργο του αναβραστήρα. Τέλος, αύξηση της πίεσης στη στήλη απορρόφησης ευνοεί την απορρόφηση αυξάνοντας βέβαια το κόστος συμπίεσης, ενώ ευνοϊκή για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας είναι μια μείωση της θερμοκρασίας στήλης απορρόφησης στο επίπεδο βέβαια που είναι εφικτό.

Η μελέτη των παραπάνω έγινε με το απλουστευμένο μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας που υποθέτει ότι το αέριο και υγρό ρεύμα κάθε βαθμίδας βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, κάτι που απαιτεί αρκετά μεγάλο χρόνο παραμονής των δύο φάσεων στην εκάστοτε βαθμίδα για να συμβεί. Στη συνέχεια, η προσομοίωση καθαρισμού καυσαερίου καύσης φυσικού αερίου έγινε και με το κινητικό μοντέλο στις ίδιες συνθήκες. Το μοντέλο αυτό είναι αρκετά ακριβέστερο και σκοπός ήταν να βρεθεί το ύψος των αποστακτικών στηλών στο οποίο θα επιτυγχάνεται ένα ικανοποιητικό έργο αναβραστήρα για τη διεργασία. Αν και αυτό που αναμένονταν ήταν μετά από κάποιο ύψος το έργο του αναβραστήρα να σταθεροποιηθεί σε μια παραπλήσια τιμή με αυτή που έδινε το μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας, καθώς τότε θα είχε επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία, τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά. Με το κινητικό μοντέλο επιτεύχθηκε σημαντικά χαμηλότερο έργο αναβραστήρα. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί καθώς με βάση τη βιβλιογραφία χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό σετ αντιδράσεων στις δύο περιπτώσεις. Σε μια προσπάθεια μείωσης του ύψους των στηλών (χαρακτηριστικά για τη συγκεκριμένη μονάδα προκύπτει στήλη απορρόφησης ύψους 8m) χρησιμοποιήθηκε το μίγμα διαλύτη MDEA-PZ, μιας και η PZ προσδίδει μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν ήταν τα αναμένομενα και αυτό οφείλεται στις παραμέτρους που χρησιμοποιεί το AspenPlus για το μίγμα και οι οποίες πρέπει να διορθωθούν.

Τέλος, σε μια τεχνοοικονομική μελέτη της συγκεκριμένης μονάδας καθαρισμού υπολογίστηκαν το πάγιο και λειτουργικό της κόστος και προέκυψε πως η εν λόγω διεργασία για τον καθαρισμό ολόκληρης της

ροής του καυσαερίου που προκύπτει από την εισαγωγή 1 MW<sub>th</sub> υπό κανονικές συνθήκες σε λέβητα έχει ένα κόστος δέσμευσης 155.8  $\in$ /tn CO<sub>2</sub>.

Αντίστοιχα, ανάλογη μελέτη έγινε και για μια εγκατάσταση που λειτουργεί με το 10% της ροής του καυσαερίου (split stream) με σκοπό το scale down σε εργαστηριακή κλίμακα. Με αυτό τον τρόπο προέκυψε ένα ύψος στήλης απορρόφησης ίσο με 3m (από 8m που ήταν στην πλήρη ροή καυσαερίου για μία στήλη) γεγονός που σίγουρα χρήζει βελτίωσης και μαρτυρά την ανάγκη χρήσης μίγματος MDEA-PZ. Σε αυτή την εγκατάσταση μικρότερης κλίμακας προέκυψε ένα κόστος δέσμευσης ίσο με 344.3 €/tn CO<sub>2</sub> που είναι υπερδιπλάσιο της αρχικής εγκατάστασης και μαρτυρά την ύπαρξη οικονομίας κλίμακας.

# Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η απορρόφηση CO<sub>2</sub> είναι μια διεργασία με ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον. Συνοπτικά, οι ακόλουθες ενέργειες μπορούν να γίνουν ως συνέχεια της συγκεκριμένης διπλωματικής:

- Κινητικό μοντέλο και μοντέλο ισορροπίας για τη μελέτη δέσμευσης CO<sub>2</sub> πριν την καύση με χρήση βιοαερίου ως καύσιμο. Εφόσον αποδείχτηκε πως η δέσμευση μετά την καύση στην περίπτωση του βιοαερίου είναι πιο ενεργοβόρα προτείνεται να εξεταστούν άλλες εναλλακτικές σε τεχνικό και οικονομικό επίπεδο.
- Πειραματική μελέτη μιγμάτων άλλων διαλυτών για δέσμευση CO<sub>2</sub>. Αν και υπάρχει πλήθος πειραματικών δεδομένων για την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα με αλκανολαμίνες όπως η MDEA και η MEA δεν ισχύει το ίδιο για τις λοιπές αλκανολαμίνες ή και μίγματα αλκανολαμινών καθώς και ιοντικών υγρών. Το γεγονός αυτό καθιστά τη μελέτη αυτών των περιπτώσεων πολύ ενδιαφέρουσα για μελλοντική εργασία.
- Πειραματική μελέτη μίγματος MDEA-PZ και δημιουργία υπολογιστικού κώδικα που θα δύναται να κάνει προσαρμογή πειραματικών δεδομένων (fitting) με σκοπό την εξαγωγή παραμέτρων για το κινητικό μοντέλο. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να υπολογιστούν οι παράμετροι του μίγματος MDEA-PZ με το CO<sub>2</sub> και να βελτιστοποιηθούν.
- Σύγκλιση του διαγράμματος ροής που παρουσιάστηκε στην εργασία αυτή με χρήση άλλων διαλυτών (MEA, ανθρακικό κάλιο κ.α) και σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις ενεργειακές καταναλώσεις όσο και το κόστος που προκύπτει.

# Βιβλιογραφία

- Almoslh, A., Alobaid, F., Heinze, C., & Epple, B. (2020). Comparison of Equilibrium-Stage and Rate-Based Models of a Packed Column for Tar Absorption Using Vegetable Oil. *Applied Sciences*, *10*(7), 2362. https://doi.org/10.3390/app10072362
- Al-Rashed Q. & Ali S. (2012). Modeling the Solubility of CO2 and H2S in DEA-MDEA alkanolamine solutions using the electrolyte-Uniquac model. 71–83.
- Anaerobic Digestion Community. (n.d.). Biogas Composition. *IPPTS Anaerobic Digestion Community Website*. Retrieved March 12, 2022, from https://anaerobic-digestion.com/biogas-andanaerobic-digestion/biogas-composition/

API Recommended Practice 535. (2012). Burners for Fired Heaters in General Refinery Services (3rd ed.).

- Aromada, S. A., Eldrup, N. H., & Erik Øi, L. (2021). Capital cost estimation of CO2 capture plant using Enhanced Detailed Factor (EDF) method: Installation factors and plant construction characteristic factors. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *110*. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103394
- Aromada S.A, Eldrup N.H, Normann F., & Oi L.E. (2020). Techno-Economic Assessment of Different Heat Exchangers for CO2 Capture. *Energies*, *13*(23), 6315.

Aspen Help. (n.d.). AspenTech.

- Aspen Plus. (2008). *Rate-Based Model of the CO2 Capture Process by MDEA using Aspen Plus*. Aspen Tech.
- Aspen Plus. (2010). *Rate-Based Model of the CO2 Capture Process by Mixed PZ and MDEA Using Aspen Plus*. Aspen Tech.
- Center for Science Education. (n.d.). *Biogeochemical Cycles*. Retrieved March 12, 2022, from https://scied.ucar.edu/learning-zone/earth-system/biogeochemical-cycles

- Chen C.C & Evans L.B. (1986). A Local Composition Model for the Excess Gibss Energy of Aqueous Electrolyte Systems. 444–448.
- Cousins, A., Wardhaugh, L. T., & Feron, P. H. M. (2011). A survey of process flow sheet modifications for energy efficient CO2 capture from flue gases using chemical absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 605–619. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.01.002
- Cybulski A., Moulijn J.A, Sharma M.M, & Sheldon R.A. (2001). *Fine Chemicals Manufacture Technology and Engineering*. Elsevier.
- Data & Statistics—IEA. (n.d.). Retrieved March 12, 2022, from https://www.iea.org/data-andstatistics/data-browser?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySector
- Devries, N. P. (n.d.). CO2 ABSORPTION INTO CONCENTRATED CARBONATE SOLUTIONS WITH PROMOTERS AT ELEVATED TEMPERATURES. 76.
- engineering toolbox. (2021). *Gases—Densities*. https://www.engineeringtoolbox.com/gas-densityd\_158.html
- Esmaeili A., Liu Z., Xiang Y., Yun J., & Shao L. (2020). *Modeling and validation of carbon dioxide* absorption in aqueous solution of piperazine + methyldiethanolamine by PC-SAFT and E-NRTL models in a packed bed pilot plant: Study of kinetics and thermodynamics | Elsevier Enhanced Reader. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.010
- Faramarzi L & Kontogeorgis G.T. (2009). Extended UNIQUAC model for thermodynamic model of CO2 absorption in aqueous alkanolamine solutions. 121–132.
- Gabrielsen, J., Technical University of Denmark. (2007). *CO 2 capture from coal fired power plants*. Technical University of Denmark.

Henry's Law. (2013, October 2). Chemistry LibreTexts.

https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\_and\_Theoretical\_Chemistry\_Textbook\_Maps/

Supplemental\_Modules\_(Physical\_and\_Theoretical\_Chemistry)/Physical\_Properties\_of\_Matter/ Solutions\_and\_Mixtures/Ideal\_Solutions/Dissolving\_Gases\_In\_Liquids%2C\_Henry's\_Law

Industrial Heating. (2014). Achieving Efficient Combustion (part 1) | 2014-04-02 |.

https://www.industrialheating.com/articles/91625-achieving-efficient-combustion-part-1

- Kenarsari, S. D., Yang, D., Jiang, G., Zhang, S., Wang, J., Russell, A. G., Wei, Q., & Fan, M. (2013). Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. *RSC Advances*, 3(45), 22739. https://doi.org/10.1039/c3ra43965h
- Kent R. & Eisenberg B. (1976). Better data for amine treating. 55, 87–90.
- Khan, F. M., Krishnamoorthi, V., & Mahmud, T. (2011). Modelling reactive absorption of CO2 in packed columns for post-combustion carbon capture applications. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1600–1608. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.09.020
- Kreul, L. U., Górak, A., & Barton, P. I. (1999). Modeling of homogeneous reactive separation processes in packed columns. *Chemical Engineering Science*, 54(1), 19–34. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00239-5
- Kucka, L., Müller, I., Kenig, E. Y., & Górak, A. (2003). On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions. *Chemical Engineering Science*, *58*(16), 3571–3578. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00255-0
- Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., & Kuś, T. (2022). Methods and Techniques for CO2 Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies. *Energies*, *15*(3), 887. https://doi.org/10.3390/en15030887
- Martínez, F. R., Martínez, A. R., Velazquez, M. T., Diez, P. Q., Eslava, G. T., & Francis, J. A. (2011). Evaluation of the Gas Turbine Inlet Temperature with Relation to the Excess Air. *Energy and Power Engineering*, *03*(04), 517–524. https://doi.org/10.4236/epe.2011.34063

- Mathisen, A., Sørensen, H., Melaaen, M., & Müller, G.-I. (2013). Investigation into Optimal CO2 Concentration for CO2 Capture from Aluminium Production. *Energy Procedia*, *37*, 7168–7175. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.654
- Mores P., Rodriquez N., Scenna N., & Mussati S. (2012). *CO2 capture in power plants: Minimization of the investment and operating cost of the post-combustion process using MEA aqueous solution.* 148–163.
- nationalgrid. (n.d.). What is biogas? | National Grid Group. Retrieved March 12, 2022, from https://www.nationalgrid.com/stories/energy-explained/what-is-biogas
- Natural Gas Composition and Specifications | FSC 432: Petroleum Refining. (n.d.). Retrieved March 12, 2022, from https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/natural-gas-composition-and-specifications
- Orangi S. (2021). Simulation and Cost Estimation of CO2 Capture Processes using different solvents/blends. University of South-Eastern Norwegian.
- Orangi S., Farsi Madan, Fajferek K.G, Saeter N.T, & Bahri S. (2020). *Process simulation and cost estimation of CO2 capture in Aspen HYSYS using different estimation methods*. University of South-Eastern Norwegian.

Papadopoulos A. & Seferlis P. (2017). Process Systems and Materials for CO2 Capture. Wiley.

Peters M.S, Timmerhaus K.D, & West R.E. (2004). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* (5th ed.). McGraw-Hill Companies.

Plant Cost Index Archives. (n.d.). Chemical Engineering. Retrieved May 31, 2022, from

https://www.chemengonline.com/site/plant-cost-index/

Rochelle G. (2012). *Thermal degradation of amines for CO2 capture*. https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.02.004

- Sadegh, N. (n.d.). Acid Gas Removal from Natural Gas with Alkanolamines: A Modeling and Experimental Study. 279.
- Shirdel S., Valand S., Fazli F., Winther-Sorensen B., Aromada S.A, Karunarathne S., & Oi L.E. (2022). Sensitivity Analysis and Cost Estimation of a CO2 Capture Plant in Aspen HYSYS. *MDPI*, 20.

Sinnott R.K. (2005). Chemical Engineering Design (4th ed.). Butterworth-Heinemann.

Subhasish Mitra. (2015). A technical report on gas sweetening system.

https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2061.9360

- Suleman H, Maulud A, & Man Z. (2015). *Review and selection criteria of classical thermodynamic models* for acid gas absorption in aqueous alkanolamines. 599–639.
- UNFCCC. (n.d.). *The Paris Agreement*. Retrieved March 12, 2022, from https://unfccc.int/process-andmeetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement
- US EPA, O. (2015, December 23). Overview of Greenhouse Gases [Overviews and Factsheets]. https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases
- US EPA, O. (2016, January 12). Understanding Global Warming Potentials [Overviews and Factsheets]. https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials
- Whitman, W. G. (1962). The two film theory of gas absorption. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, *5*(5), 429–433. https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7
- wikipedia. (2020). Ανοξείδωτος χάλυβας. Ιη Βικιπαίδεια.

https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%91%CE%BD%CE%BF%CE%BE%CE%B5%CE%AF %CE%B4%CF%89%CF%84%CE%BF%CF%82\_%CF%87%CE%AC%CE%BB%CF%85%CE%B2%CE%B1 %CF%82&oldid=8001591

wikipedia. (2021). Καύση. Ιη Βικιπαίδεια.

https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%9A%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B7&oldid=8 698491

- *Γ22 Επαγγελματικό | ΔΕΗ*. (n.d.). Retrieved June 1, 2022, from https://www.dei.gr/el/gia-tinepixeirisi/revma/epaggelmaties-epixeiriseis/g22/
- Καρέλλας Σ. (2020). Εκπομπές SOx, CO, NOx, 1ο εξάμηνο, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα <<Παραγωγή και διαχείριση Ενέργειας>>. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Καρώνης Δ. (2015). Καύσιμα και Καύση, 1ο εξάμηνο, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα <<Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας>>. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Καρώνης Δ., Λόης Ε., & Ζαννίκος Φ. (2014). *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, 2ο εξάμηνο, Σχολή Χημικών Μηχανικών*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Κουτσούμπα, Ε. Ι. (2017). Παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου και Μεθανόλης για αποθήκευση ενέργειας. https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/45715
- Νικολαΐδης, Η. Κ. (2014). Προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων.

https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/38718

- Πλακιά, Α. (2021). Thermodynamic modeling and simulation of CO2 and H2S removal processes from natural gas and flue gases [Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών]. https://doi.org/10.12681/eadd/49865
- Πλακιάς, Δ. (2019). Προσομοίωση της διεργασίας απομάκρυνσης όξινων αερίων από φυσικό αέριο και απαέρια καύσης. https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/49149