



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας II: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς

Διπλωματική Εργασία

**Προσομοίωση της διεργασίας απομάκρυνσης υδρόθειου και διοξειδίου του άνθρακα από φυσικό αέριο: Η περίπτωση του κοιτάσματος υδρογονανθράκων «ΠΡΙΝΟΣ»**

Μαυρογιάννη Ειρήνη

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

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022



## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022.

Ολοκληρώνοντας τη συγγραφή της, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για τη συνεχή παρουσία του, την επιστημονική καθοδήγησή του και την ανταπόκρισή του κάθε φορά που χρειαζόμουν την συμβουλή του.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την υποψήφια διδάκτορα Σουλτάνα Τζήμα για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση σε όλα τα στάδια της εργασίας, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την αδιάκοπη ηθική υποστήριξη. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου που μου παρείχαν οτιδήποτε χρειάστηκα.

Ευχαριστώ την οικογένειά μου για την αμέριστη υποστήριξη και τα εφόδια που μου παρείχαν για να ολοκληρώσω επιτυχώς τις σπουδές μου και να αποκομίσω το μέγιστο από αυτές.

Τέλος, ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στις συμφοιτήτριες και φίλες μου, Αφροδίτη και Μυρτώ, για τις αναμνήσεις που δημιουργήσαμε και τα εμπόδια που υπερβήκαμε μαζί.



## Πίνακας Περιεχομένων

|  |    |
|--|----|
| Πρόλογος .....   | 2  |
| Πίνακας Περιεχομένων .....   | 4  |
| Ευρετήριο Εικόνων .....  | 6  |
| Ευρετήριο Πινάκων.....   | 7  |
| Ευρετήριο Διαγραμμάτων .....   | 8  |
| Ευρετήριο Εξισώσεων.....   | 10 |
| Περίληψη .....   | 11 |
| Abstract.....  | 13 |
| Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος.....   | 15 |
| 1.1    Εισαγωγή.....   | 15 |
| 1.2    Τεχνολογίες δέσμευσης όξινων αερίων .....   | 18 |
| 1.3    Χημική απορρόφηση .....   | 20 |
| 1.3.1    Κριτήρια επιλογής διαλύτη.....  | 20 |
| 1.3.2    Αλκανολαμίνες.....  | 21 |
| 1.3.3    Αμίνες σε εμπορικές εφαρμογές .....   | 21 |
| 1.3.4    Περιγραφή διάταξης.....   | 23 |
| 1.3.5    Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....   | 24 |
| 1.3.6    Σύγκριση με τη φυσική απορρόφηση.....   | 26 |
| 1.4    Βιβλιογραφία .....  | 28 |
| Κεφάλαιο 2: Προσομοίωση διεργασίας .....   | 30 |
| 2.1    Θερμοδυναμικά μοντέλα περιγραφής ισορροπίας φάσεων σε συστήματα αμινών .....                    | 31 |
| 2.2 <i>Acid Gas – Chemical Solvents</i> (Aspen HYSYS) .....  | 32 |
| 2.2.1    Μοντέλο συντελεστή ενεργότητας <i>electrolyte NRTL</i> .....                                  | 33 |
| 2.2.2    Καταστατική εξίσωση <i>Peng – Robinson</i> .....  | 38 |
| 2.3    Υπολογισμός θερμοφυσικών ιδιοτήτων.....   | 39 |
| 2.3.1    Τάση ατμών DGA .....  | 39 |
| 2.3.2    Πυκνότητα υδατικού διαλύματος DGA .....   | 41 |
| 2.3.3    Ενθαλπία απορρόφησης όξινων αερίων .....  | 44 |
| 2.3.4    Ισορροπία φάσεων συστήματος CO <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> S – DGA – H <sub>2</sub> O ..... | 46 |
| 2.4    Χημική ισορροπία.....   | 54 |
| 2.5    Λειτουργία μονάδας απορρόφησης του Πρίνου.....  | 56 |
| 2.6    Βιβλιογραφία .....  | 61 |

|  |     |
|--|-----|
| Κεφάλαιο 3: Οικονομική ανάλυση .....                       | 63  |
| 3.1    Ετήσιο κόστος παραγωγής.....                        | 64  |
| 3.1.1    Συνολική ετήσια πάγια επένδυση .....              | 64  |
| 3.1.2    Κόστος εργασίας.....                              | 71  |
| 3.1.3    Κόστος βοηθητικών παροχών.....                    | 71  |
| 3.1.4    Κόστος διαχείρισης αποβλήτων .....                | 73  |
| 3.1.5    Κόστος πρώτων υλών .....                          | 73  |
| 3.2    Αποτελέσματα .....                                  | 74  |
| 3.3    Βιβλιογραφία.....                                   | 79  |
| Κεφάλαιο 4: Παραμετρική ανάλυση & Βελτιστοποίηση.....      | 80  |
| 4.1    Στατιστική ανάλυση.....                             | 81  |
| 4.2    Παραμετρική ανάλυση .....                           | 84  |
| 4.2.1    Μεθοδολογία υπολογισμού αποκρίσεων .....          | 86  |
| 4.2.2    Αποτελέσματα παραμετρικής ανάλυσης.....           | 87  |
| 4.3    Βελτιστοποίηση .....                                | 90  |
| 4.3.1    Αποτελέσματα βελτιστοποίησης.....                 | 90  |
| 4.4    Βιβλιογραφία.....                                   | 95  |
| Κεφάλαιο 5: Αξιολόγηση απορρόφησης με άλλους διαλύτες..... | 96  |
| 5.1    Μίγματα αμινών .....                                | 97  |
| 5.1.1    Μίγμα MDEA/DGA.....                               | 98  |
| 5.1.2    Μίγμα MDEA/MEA.....                               | 98  |
| 5.1.3    Αποτελέσματα.....                                 | 99  |
| 5.2    Φυσικοί διαλύτες.....                               | 103 |
| 5.3    Βιβλιογραφία.....                                   | 105 |
| Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....                              | 106 |
| Κεφάλαιο 7: Προτάσεις για μελλοντική εργασία .....         | 108 |
| Παράρτημα .....  | 109 |
| Λεπτομερή αποτελέσματα παραμετρικής ανάλυσης .....         | 109 |

## Ευρετήριο Εικόνων

|   |    |
|---|----|
| Εικόνα 1: Διάταξη χημικής απορρόφησης με υδατικό διάλυμα αμίνης (Mitra, 2015).....  | 23 |
| Εικόνα 2: Διαθέσιμες αμίνες και μίγματα αμινών του Acid Gas – Chemical Solvents στην έκδοση V11 του HYSYS (AspenTech) ..... | 32 |
| Εικόνα 3: Προσομοίωση μονάδας χημικής απορρόφησης με υδατικό διάλυμα DGA σε Aspen HYSYS.....                                | 56 |
| Εικόνα 4: Γραφική αναπαράσταση του παραγοντικού σχεδιασμού 23 (Minitab, 2022) .....   | 82 |
| Εικόνα 5: Σχεδιασμός “central composite” δύο παραγόντων (Bhattacharya, 2021).....   | 83 |

## Ευρετήριο Πινάκων

|   |     |
|---|-----|
| Πίνακας 1: Ενθαλπία απορρόφησης όξινου αερίου ( $\text{CO}_2$ ή $\text{H}_2\text{S}$ ) σε διάλυμα DGA 60% wt.....                 | 45  |
| Πίνακας 2: Αντιδράσεις χημικής απορρόφησης όξινων αερίων σε υδατικό διάλυμα DGA .....   | 54  |
| Πίνακας 3: Ενδεικτική σύσταση όξινου φυσικού αερίου .....   | 57  |
| Πίνακας 4: Δεδομένα ρευμάτων εισόδου στη στήλη απορρόφησης .....  | 57  |
| Πίνακας 5: Συνθήκες λειτουργίας στηλών και δοχείου εκτόνωσης.....   | 58  |
| Πίνακας 6: % Ανακτήσεις υδρογονανθράκων και όξινων αερίων .....   | 59  |
| Πίνακας 7: % Ανάκτηση συστατικού $\text{C}_{6+}$ για διαφορετικούς υδρογονάνθρακες στις στήλες απορρόφησης και αναγέννησης.....   | 60  |
| Πίνακας 8: Τυπικοί παράγοντες για την εκτίμηση του πάγιου κόστους εγκατάστασης επεξεργασίας ρευστών (Sinnott & Towler, 2020)..... | 66  |
| Πίνακας 9: Παράγοντας κόστους υλικών $f_m$ , με υλικό αναφοράς τον κοινό χάλυβα (Sinnott & Towler, 2020) .....                    | 66  |
| Πίνακας 10: Επιπλέον παράγοντες κόστους .....   | 67  |
| Πίνακας 11: Τιμές του δείκτη CEPCI για την αναγωγή του κόστους εξοπλισμού στο παρόν .....   | 67  |
| Πίνακας 12: Συντελεστές υπολογισμού κόστους αγοράς εξοπλισμού (Sinnott & Towler, 2020) .....                                      | 68  |
| Πίνακας 13: Κόστος πρώτων υλών σε €/tn .....  | 70  |
| Πίνακας 14: Τιμή φυσικού αερίου για βιομηχανική χρήση στην Ελλάδα (Eurostat, 2021) .....  | 72  |
| Πίνακας 15: Τιμή νερού ψύξης για βιομηχανική χρήση στην Ελλάδα (Κόντου, 2021).....  | 72  |
| Πίνακας 16: Τιμή ηλεκτρισμού για βιομηχανική χρήση στην Ελλάδα (Eurostat, 2021) .....   | 73  |
| Πίνακας 17: Κόστος επεξεργασίας αποβλήτων χημικής απορρόφησης σε €/tn .....   | 73  |
| Πίνακας 18: Αποτελέσματα οικονομικής ανάλυσης .....   | 74  |
| Πίνακας 19: Σύγκριση με μονάδα απορρόφησης με διάλυμα DGA 50% wt.....   | 77  |
| Πίνακας 20: Σύγκριση με μονάδα απορρόφησης ίδιας δυναμικότητας με μίγμα MDEA/DEA .....  | 78  |
| Πίνακας 21: Εύρος τιμών παραγόντων της παραμετρικής ανάλυσης .....  | 85  |
| Πίνακας 22: Συντελεστές εκπομπών $\text{CO}_2$ ανά είδος ενέργειας.....   | 87  |
| Πίνακας 23: Ορισμός παραμέτρων βελτιστοποίησης στο Minitab.....   | 90  |
| Πίνακας 24: Σύγκριση αποτελεσμάτων σεναρίου βελτιστοποίησης 1 με το σενάριο 0.....  | 91  |
| Πίνακας 25: Σύγκριση αποτελεσμάτων σεναρίου βελτιστοποίησης 2 με το σενάριο 0.....  | 93  |
| Πίνακας 26: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τα μίγματα MDEA με DGA ή MEA .....   | 99  |
| Πίνακας 27: Κόστος αγοράς αμινών σε €/kg (Νικολαΐδης, 2013; Ochieng et al., n.d.).....  | 99  |
| Πίνακας 28: Σύγκριση μίγματος MDEA/DGA με το σενάριο βελτιστοποίησης 1 της DGA .....  | 100 |
| Πίνακας 29: Σύγκριση DEPG με DGA για την επεξεργασία του φυσικού αερίου του Πρίνου .....  | 103 |



## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

|  |     |
|--|-----|
| Διάγραμμα 1: Πρόβλεψη Acid Gas για την τάση ατμών της DGA στους 30-86 °C.....  | 40  |
| Διάγραμμα 2: Πρόβλεψη Acid Gas για την τάση ατμών της DGA στους 118-178 °C .....   | 41  |
| Διάγραμμα 3: Πυκνότητα διαλύματος DGA ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε διαφορετικές % wt συγκεντρώσεις αμίνης.....                                       | 43  |
| Διάγραμμα 4: Πυκνότητα διαλύματος DGA ως συνάρτηση του κλάσματος αμίνης mol/mol σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....  | 44  |
| Διάγραμμα 5: Μερική πίεση CO <sub>2</sub> στην ισορροπία ως συνάρτηση του loading στους 100°F.....   | 46  |
| Διάγραμμα 6: Μερική πίεση H <sub>2</sub> S στην ισορροπία ως συνάρτηση του loading στους 100°F .....   | 47  |
| Διάγραμμα 7: Μερική πίεση CO <sub>2</sub> στην ισορροπία ως συνάρτηση του loading στους 180°F.....   | 48  |
| Διάγραμμα 8: Μερική πίεση H <sub>2</sub> S στην ισορροπία ως συνάρτηση του loading στους 100°F .....   | 48  |
| Διάγραμμα 9: Μερική πίεση CO <sub>2</sub> στην ισορροπία σε σύστημα DGA-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> στους 50°C .....                                | 49  |
| Διάγραμμα 10: Μερική πίεση H <sub>2</sub> S στην ισορροπία σε σύστημα DGA-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> S στους 50°C.....                              | 50  |
| Διάγραμμα 11: Γραμμομοριακό κλάσμα CO <sub>2</sub> στην ατμώδη φάση στην ισορροπία για το σύστημα DGA-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> στους 50°C.....   | 51  |
| Διάγραμμα 12: Γραμμομοριακό κλάσμα H <sub>2</sub> S στην ατμώδη φάση στην ισορροπία για το σύστημα DGA-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> S στους 50°C..... | 51  |
| Διάγραμμα 13: Μερική πίεση CO <sub>2</sub> στην ισορροπία σε σύστημα DGA-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> στους 100°C.....                               | 52  |
| Διάγραμμα 14: Μερική πίεση H <sub>2</sub> S στην ισορροπία σε σύστημα DGA-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> S στους 100°C .....                            | 52  |
| Διάγραμμα 15: Επίδραση της διαλυτότητας του CH <sub>4</sub> στην υγρή φάση στη μερική πίεση CO <sub>2</sub> στην ισορροπία .....                         | 53  |
| Διάγραμμα 16: Επίδραση της διαλυτότητας του CH <sub>4</sub> στην υγρή φάση στη μερική πίεση H <sub>2</sub> S στην ισορροπία .....                        | 53  |
| Διάγραμμα 17: Ανάλυση ενεργειακών απαιτήσεων μονάδας χημικής απορρόφησης.....  | 59  |
| Διάγραμμα 18: Ανάλυση συνολικής ετήσιας πάγιας επένδυσης TACI .....  | 75  |
| Διάγραμμα 19: Ανάλυση ετήσιου κόστους βοηθητικών παροχών CUIT .....  | 75  |
| Διάγραμμα 20: Μεταβολή κόστους ανά τόνο όξινων αερίων σε σχέση με το έτος κοστολόγησης .....   | 76  |
| Διάγραμμα 21: Επίδραση % wt συκέντρωσης DGA και πίεσης απορρόφησης (kPa) στο ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC (€/yr).....                       | 89  |
| Διάγραμμα 22: Επίδραση λόγου αναρροής στήλης αναγέννησης και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στις ετήσιες εκπομπές CO <sub>2</sub> (tons/yr) .....         | 89  |
| Διάγραμμα 23: Σύγκριση αναγκών ψύξης και θέρμανσης πριν και μετά τη βελτιστοποίηση (σενάριο 1).....  | 92  |
| Διάγραμμα 24: Σύγκριση πάγιου κόστους εγκατάστασης του επιμέρους εξοπλισμού πριν και μετά τη βελτιστοποίηση .....  | 92  |
| Διάγραμμα 25: Σύγκριση αναγκών ψύξης και θέρμανσης πριν και μετά τη βελτιστοποίηση (σενάριο 2).....  | 94  |
| Διάγραμμα 26: Σύγκριση πάγιου κόστους εγκατάστασης του επιμέρους εξοπλισμού πριν και μετά τη βελτιστοποίηση .....  | 94  |
| Διάγραμμα 27: Σύγκριση ενεργειακών απαιτήσεων ψύξης και θέρμανσης DGA και μιγμάτων MDEA..  | 101 |
| Διάγραμμα 28: Κόστη ανά τόνο όξινων αερίων και εκπομπές CO <sub>2</sub> σε φθίνουσα σειρά για την DGA και τα μίγματα MDEA .....                          | 102 |
| Διάγραμμα 29: Επίδραση λόγου αναρροής στήλης αναγέννησης και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στο ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC (€/yr) .....    | 109 |
| Διάγραμμα 30: Επίδραση θερμοκρασίας διαλύματος DGA (°C) και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στο ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC (€/yr).....      | 109 |

|   |     |
|---|-----|
| Διάγραμμα 31: Επίδραση αριθμού βαθμίδων στήλης απορρόφησης και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στο ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC (€/yr) ..... | 110 |
| Διάγραμμα 32: Επίδραση συγκέντρωσης % wt διαλύματος DGA και πίεσης απορρόφησης (kPa) στην ανάκτηση ελαφριών υδρογονανθράκων .....                       | 110 |
| Διάγραμμα 33: Επίδραση % wt συγκέντρωσης DGA και πίεσης απορρόφησης (kPa) στην ανάκτηση ελαφριών υδρογονανθράκων .....                                  | 111 |
| Διάγραμμα 34: Επίδραση % wt συγκέντρωσης DGA και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στις ετήσιες εκπομπές CO <sub>2</sub> .....                              | 111 |

## Ευρετήριο Εξισώσεων

|   |    |
|---|----|
| Εξίσωση 1: Ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων ..... | 63 |
| Εξίσωση 2: Ετήσιο κόστος παραγωγής .....              | 64 |
| Εξίσωση 3: Πάγιο κόστος εξοπλισμού .....              | 66 |
| Εξίσωση 4: Ετήσιες εκπομπές CO <sub>2</sub> .....     | 87 |

## Περίληψη

Η ανάγκη για προστασία του πλανήτη από τις συνέπειες του φαινομένου του θερμοκηπίου, έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην αναζήτηση καθαρότερων πηγών ενέργειας. Στο πλαίσιο αυτό, παρατηρείται στροφή προς το φυσικό αέριο, επειδή παράγει λιγότερους ρύπους σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα. Το φυσικό αέριο δεν χρησιμοποιείται αυτούσιο μετά την εξόρυξη, καθώς περιέχει ενώσεις, βλαβερές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, όπως τα όξινα αέρια, δηλαδή το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα. Το υδρόθειο είναι τοξικό για την ανθρώπινη υγεία και η καύση του οδηγεί στον σχηματισμό διοξειδίου του θείου, που είναι τοξικό για το περιβάλλον, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα είναι το κύριο αέριο το θερμοκηπίου.

Η απομάκρυνση των όξινων αερίων είναι καθιερωμένο στάδιο της επεξεργασίας του φυσικού αερίου. Η πιο συχνά εφαρμοζόμενη τεχνολογία απομάκρυνσης είναι η χημική απορρόφηση με υδατικά διαλύματα αλκαλοαμινών, χάρη στην αυξημένη εκλεκτικότητα σε όξινα αέρια, παρά τη μεγάλη απαίτηση σε θερμότητα για την αναγέννηση τους. Το ανακτημένο υδρόθειο συνήθως μετατρέπεται σε στοιχειακό θείο και διοχετεύεται στην αγορά ως λίπασμα, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται για επανεισπίεση στον ταμιευτήρα του κοιτάσματος, με σκοπό την αύξηση της παραγωγικότητάς του. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την άντληση του αερίου στο εσωτερικό του κοιτάσματος σε υψηλή πίεση, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων του πετρελαίου και την αύξηση της ανάκτησής του (Enhanced Oil Recovery).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετάται η δέσμευση όξινων αερίων από το φυσικό αέριο του κοιτάσματος «Πρίνος», με χημική απορρόφηση σε υδατικό διάλυμα διγλυκολαμίνης (DGA). Ο σκοπός της διεργασίας είναι διττός: η τήρηση των προδιαγραφών του φυσικού αερίου σε όξινα αέρια και η μέγιστη ανάκτηση των όξινων αερίων, ώστε να αξιοποιηθούν με επανεισπίεση στον ταμιευτήρα του κοιτάσματος.

Αρχικά, το σύστημα προσομοιώνεται σε Aspen HYSYS V11, με το πακέτο ιδιοτήτων *Acid Gas - Chemical Solvents*. Οι προβλέψεις του πακέτου για την τάση ατμών και την πυκνότητα της DGA, την ενθαλπία απορρόφησης και την ισορροπία φάσεων, αξιολογούνται με βάση διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας και κρίνονται αξιόπιστες. Η χρήση της DGA αποδεικνύεται καλή επιλογή, καθώς επιτυγχάνει ανάκτηση όξινων αερίων μεγαλύτερη από 99%. Η ενεργειακή ανάλυση της μονάδας φανερώνει ότι σχεδόν 50% της συνολικής ενέργειας καταναλώνεται για την αναγέννηση του διαλύματος DGA και οι εκπομπές CO<sub>2</sub>, από την παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας, ανέρχονται σε 17.3

εκατομμύρια τόνους ετησίως. Η οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας υποδεικνύει ότι απαιτούνται 310€ για την ανάκτηση ενός τόνου όξινων αερίων. Το κόστος αυτό διαμορφώνεται κυρίως από το κόστος των βοηθητικών παροχών και επηρεάζεται σημαντικά από τις διακυμάνσεις των τιμών τους.

Στη συνέχεια, γίνεται παραμετρική ανάλυση και βελτιστοποίηση του συστήματος στο Minitab V.17. Διατηρώντας το επιθυμητό επίπεδο ανάκτησης, το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων μπορεί να μειωθεί κατά 13-16%, με μεγαλύτερο αριθμό βαθμίδων ή με αύξηση κατά 3% της συγκέντρωσης του διαλύματος αμίνης. Έτσι, η μονάδα λειτουργεί σε πιο ήπιες συνθήκες και έχει μειωμένες απαιτήσεις σε βοηθητικές παροχές. Ταυτόχρονα, οι εκπομπές CO<sub>2</sub> μπορούν να μειωθούν έως και 18%.

Τέλος, κρίνεται η απόδοση δύο μιγμάτων αμινών και ενός φυσικού διαλύτη στο σύστημα απορρόφησης του Πρίνου. Ο φυσικός διαλύτης δεν ενδείκνυται για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αερίου, καθώς απαιτεί τετραπλάσιο κόστος από τη DGA για μη ικανοποιητική ανάκτηση. Τα μίγματα αμινών επιτυγχάνουν μέγιστη ανάκτηση με περισσότερες βαθμίδες και υψηλότερο λόγο αναρροής από τη DGA, αλλά η παροχή τους στο σύστημα είναι μικρότερη. Ως αποτέλεσμα, η εφαρμογή τους μπορεί να μειώσει το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων κατά 2-9%, λιγότερο από τη χρήση της DGA στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας.

Λέξεις Κλειδιά: φυσικό αέριο, χημική απορρόφηση, DGA, υδρόθειο, προσομοίωση, HYSYS

## Abstract

The need to protect the planet from the consequences of the greenhouse effect has led the industry to search for cleaner energy sources. In this context, a shift towards natural gas is observed, as it produces less pollutants than other fossil fuels. Natural gas is not used as is after extraction, since it contains substances, harmful to humans and the environment, such as acid gases, i.e. hydrogen sulfide and carbon dioxide. Hydrogen sulfide is toxic to human health and its combustion leads to the formation of sulfur dioxide, which is toxic to the environment, while carbon dioxide is the main greenhouse gas.

Acid gas removal is an established step in natural gas processing. The most applied removal technology is chemical absorption with aqueous solutions of alkanolamines, due to the increased selectivity to acid gases, despite the high heat requirement for their regeneration. The recovered hydrogen sulfide is usually converted to elemental sulfur and sold as fertilizer, while carbon dioxide is used to increase the field's productivity by enhanced oil recovery. This method involves pumping the gas inside the field at high pressure, resulting in the improvement of the oil's rheological properties and the increase of its recovery.

In this thesis, acid gas removal from the natural gas of the "Prinos" field is studied, by chemical absorption in an aqueous solution of diglycolamine (DGA). The purpose of the process is twofold: to meet natural gas specifications in acid gases and to maximize acid gas recovery, so that they can be used for enhanced oil recovery.

First, the system is simulated in Aspen HYSYS V11, with the Acid Gas - Chemical Solvents property package. The package's predictions for DGA vapor pressure and density, enthalpy of absorption, and phase equilibrium are evaluated against available experimental data in the literature and found to be reliable. The use of DGA proves to be a good choice as it achieves more than 99% acid gas recovery. The energy analysis of the plant shows that almost 50% of the total energy is consumed for the regeneration of the DGA solution and CO<sub>2</sub> emissions from the production and consumption of energy amount to 17.3 million tons per year. The economic evaluation of the process indicates that €310 is required to recover one ton of acid gases. This cost is mainly shaped by the cost of utilities and is significantly affected by their price fluctuations.

Parametric analysis and optimization of the system is then conducted in Minitab V.17. While maintaining the desired level of recovery, the cost per ton of acid gases can be reduced by 13-16%, with a larger number of stages or with a 3% increase in the concentration of the amine solution. Thus, the unit operates

in milder conditions and has reduced demands on utilities. At the same time, CO<sub>2</sub> emissions can be reduced by up to 18%.

Finally, the performance of two amine mixtures and a physical solvent is evaluated in the “Prinos” absorption system. The physical solvent is not suitable for this gas feed as it requires four times the cost of DGA for unsatisfactory recovery. Amine mixtures achieve maximum recovery with more stages and a higher reflux ratio than DGA, but they require smaller flowrate. As a result, their application can reduce the cost per ton of acid gases by 2-9%, less than using DGA at the optimum operating point.

Keywords: natural gas, chemical absorption, DGA, hydrogen sulfide, simulation, HYSYS

# Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος

## 1.1 Εισαγωγή

Ταυτόχρονα με τις συνεχόμενα αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις, κρίνεται απαραίτητος ο περιορισμός των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, τα οποία συνεισφέρουν στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το κύριο θερμοκηπικό αέριο που προκύπτει από τη χρήση ορυκτών καυσίμων για μεταφορές, για παραγωγή ενέργειας και για τις ανάγκες της βιομηχανίας (US EPA, 2022). Ήδη έχουν θεσπιστεί στόχοι, όπως αυτοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ενέργεια και το κλίμα (European Commission), που αφορούν τη μείωση των αερίων εκπομπών και την αύξηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό μίγμα. Στο πλαίσιο αυτό, παρατηρείται μια παγκόσμια στροφή τις το φυσικό αέριο, καθώς είναι η καθαρότερη πηγή πρωτογενούς ενέργειας πριν τις ανανεώσιμες μορφές. Συγκριτικά με τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα, παρουσιάζει τις χαμηλότερες εκπομπές ρύπων και έχει υψηλή θερμογόνο δύναμη, με αποτέλεσμα τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου για την παραγωγή ενέργειας. Επομένως, η χρήση του έχει ιδιαίτερη σημασία, αφού μπορεί να αποτελέσει το μεταβατικό καύσιμο από της ορυκτές προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Shimekit & Mukhtar, 2012).

Εκτός από τη χρήση του ως καύσιμο, το φυσικό αέριο αξιοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή λιπασμάτων και πλαστικών. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό. Τα τελευταία χρόνια, βρίσκει εφαρμογή σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αυξάνοντας την απόδοση των μονάδων και μειώνοντας τις εκπομπές άνθρακα ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας. (Speight, 2018)

Πριν από την κατανάλωση, το φυσικό αέριο υπόκειται σε ένα σύνολο διεργασιών, με τις οποίες απομακρύνονται ακαθαρσίες που περιέχει μετά την εξόρυξη. Ορισμένες από αυτές είναι αδρανή αέρια, όπως το άζωτο και το ήλιο, που δρουν ως παράγοντες αραιώσης του μίγματος και βλαβερές ουσίες, όπως ο υδράργυρος και οι θειούχες ενώσεις. Η σύστασή τους διαφέρει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του κοιτάσματος (Faraway et al., 2016).

Οι πιο σημαντικές ακαθαρσίες είναι το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία ονομάζονται όξινα αέρια. Στα περισσότερα διαθέσιμα πεδία εξόρυξης φυσικού αερίου, περιέχονται σημαντικές ποσότητες όξινων αερίων σε ποικίλη σύσταση. Η απομάκρυνσή τους είναι απαραίτητη για λόγους ασφάλειας, προστασίας του περιβάλλοντος και ομαλής διακίνησης του αερίου στο δίκτυο. Το υδρόθειο



είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία λόγω τοξικότητας και με παρουσία νερού μπορεί να προκαλέσει διάβρωση στις σωληνώσεις μεταφοράς του φυσικού αερίου εξαιτίας της δημιουργίας οξειδίων. Το διοξείδιο του άνθρακα δρα ως παράγοντας αραιώσης του αερίου με αποτέλεσμα να μειώνει τη θερμογόνο δύναμη και να αυξάνει το κόστος μεταφοράς του. Στην περίπτωση του υγροποιημένου φυσικού αερίου (LNG), το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να βρεθεί σε στερεή κατάσταση, παρεμποδίζοντας έτσι την μεταφορά του υγρού στις σωληνώσεις (Sadegh, 2013). Συμπερασματικά, οι προδιαγραφές καθαρισμού του φυσικού αερίου μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την εφαρμογή. Γενικά, η συγκέντρωση του υδροθείου δεν υπερβαίνει τα 4 ppmv, ενώ η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα κυμαίνεται από 2-3% vol έως 50 ppmv για την περίπτωση του LNG. (Mitra, 2015)

Η διαδικασία απομάκρυνσης των όξινων αερίων από το φυσικό αέριο ονομάζεται γλύκανση και είναι ευρέως διαδεδομένη στην επεξεργασία υδρογονανθράκων. Είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς η περιεκτικότητα των κοιτασμάτων σε θείο αυξάνεται, ενώ ταυτόχρονα οι προδιαγραφές των καυσίμων γίνονται πιο αυστηρές για την προστασία του περιβάλλοντος (Austgen, 1989; Mitra, 2015). Υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες διεργασίες γλύκανσης με πιο κοινές την απορρόφηση, την προσρόφηση και τον διαχωρισμό με μεμβράνες. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του κοιτάσματος και τη σύσταση του όξινου φυσικού αερίου. (Mitra, 2015)

Το ρεύμα των όξινων αερίων που ανακτάται από τη διεργασία γλύκανσης μπορεί να αξιοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Το υδρόθειο συνήθως μετατρέπεται σε αδρανές στοιχειακό θείο μέσω της διεργασίας Claus, επειδή είναι τοξικό για τον άνθρωπο και επιβλαβές για το περιβάλλον όταν απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή διοξειδίου του θείου. Το στοιχειακό θείο διοχετεύεται στην αγορά με διάφορες εφαρμογές, όπως χρήση για λίπασμα. Το διοξείδιο του άνθρακα συχνά χρησιμοποιείται στην επανεισπίηση σε κοιτάσματα πετρελαίου φθίνουσας παραγωγικότητας, με σκοπό την αύξησή της (Enhanced Oil Recovery). Ουσιαστικά, αντλείται στο εσωτερικό του κοιτάσματος υπό υψηλή πίεση, ώστε να είναι διαλυτό στην υγρή φάση και βελτιώνει τις ρεολογικές ιδιότητες του πετρελαίου, αυξάνοντας την ανάκτησή του (Blunt et al., 1993).

Στην Ελλάδα, οι διαδικασίες εκμετάλλευσης φυσικού αερίου περιορίζονται στο κοιτάσμα του Πρίνου στον κόλπο της Καβάλας (Έρευνα και Εκμετάλλευση Υδρογονανθράκων). Η διαχείριση του κοιτάσματος ανήκει στην εταιρεία Energean, η οποία έχει ισχυρή παρουσία στην άντληση υδρογονανθράκων στη Μεσόγειο. Η παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου από τον Πρίνο ξεκίνησε το 1981 και συνεχίζεται έως σήμερα, ξεπερνώντας την αναμενόμενη παραγωγικότητα. Η εγκατάσταση αποτελείται από μια υπεράκτια πλατφόρμα άντλησης, η οποία συνδέεται μέσω υποθαλάσσιων αγωγών με τη χερσαία

μονάδα επεξεργασίας πετρελαίου και φυσικού αερίου και τις εγκαταστάσεις αποθήκευσης (Energean Prinos Concession).

Το μίγμα υδρογονανθράκων του Πρίνου έχει υψηλή περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά και είναι πλούσιο σε υδρόθειο. Συγκεκριμένα, το φυσικό αέριο έχει συνολικά μεγαλύτερη από 10% mol περιεκτικότητα σε υδρόθειο και διοξείδιο του άνθρακα, εκ των οποίων πάνω από το 90% είναι υδρόθειο. Το γεγονός αυτό καθιστά απαιτητική την επεξεργασία του, ειδικά εφόσον πραγματοποιείται κοντά σε περιοχές υψηλής περιβαλλοντικής ευαισθησίας. Με σκοπό την αύξηση της παραγωγικότητας του κοιτάσματος, εξετάζεται η επανεισπίεση του μίγματος όξινων αερίων στον ταμιευτήρα του Πρίνου (Energean Projects). Με αυτό τον τρόπο, τα όξινα αέρια δεν εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, αλλά αποθηκεύονται στο υπέδαφος.

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η ενεργειακή και οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας απομάκρυνσης των όξινων αερίων από το φυσικό αέριο του Πρίνου. Η τεχνολογία απομάκρυνσης που εφαρμόζεται είναι η χημική απορρόφηση με υδατικό διάλυμα αλκανολαμίνης, στοχεύοντας στη μέγιστη ανάκτηση των όξινων αερίων, ώστε να αξιοποιηθούν για επανεισπίεση στο κοιτάσμα του Πρίνου. Αρχικά, γίνεται προσομοίωση της μονάδας σε Aspen HYSYS V11, χρησιμοποιώντας το κατάλληλο πακέτο ιδιοτήτων. Επίσης, πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση και βελτιστοποίηση του συστήματος, λαμβάνοντας υπόψη την ανάκτηση του όξινου αερίου, το κόστος ανά τόνο όξινου αερίου και τις ισοδύναμες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα της μονάδας. Τέλος, αξιολογείται η χρήση εναλλακτικών διαλυτών και πραγματοποιείται σύγκριση με άλλη τεχνολογία καθαρισμού.

## 1.2 Τεχνολογίες δέσμευσης όξινων αερίων

Η δέσμευση των όξινων αερίων με την εφαρμογή διεργασιών γλύκανσης, είναι ένα σημαντικό και καθιερωμένο βήμα στην επεξεργασία του φυσικού αερίου, που έχει μελετηθεί σε εκτεταμένο βαθμό. Υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης, που εφαρμόζονται ανάλογα με τις ανάγκες της τροφοδοσίας. Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες περιλαμβάνουν διεργασίες απορρόφησης, προσρόφησης, διαχωρισμό με μεμβράνες και υβριδικές διεργασίες.

Χημική απορρόφηση: Ευρέως διαδεδομένη διεργασία καθαρισμού φυσικού αερίου, η οποία επιτυγχάνει πολύ χαμηλή συγκέντρωση όξινων αερίων. Στη χημική απορρόφηση, χρησιμοποιείται ένας διαλύτης, συνήθως ένα υδατικό διάλυμα αλκανολαμίνης, ή μίγμα διαλυτών, που δεσμεύει τα όξινα αέρια στην υγρή φάση μέσω αντιστρεπτών εξώθερμων αντιδράσεων. Η αναγέννηση του διαλύτη πραγματοποιείται με προσθήκη θερμότητας, η οποία καταστρέφει τους χημικούς δεσμούς μεταξύ διαλύτη και όξινων αερίων. Το βασικό μειονέκτημα της είναι η υψηλή απαίτηση σε θερμότητα για την αναγέννηση, η οποία κατά συνέπεια αυξάνει το λειτουργικό κόστος της μονάδας (Sadegh, 2013).

Φυσική απορρόφηση: Βασίζεται στη διαλυτότητα των όξινων αερίων σε έναν οργανικό διαλύτη, απουσία χημικής αντίδρασης. Συνήθως, εφαρμόζεται για τροφοδοσία υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας, όπου παρατηρείται αύξηση της διαλυτότητας των όξινων αερίων. Δεν επιτυγχάνει τον βαθμό απομάκρυνσης της χημικής απορρόφησης, επειδή οι φυσικοί διαλύτες είναι λιγότερο εκλεκτικοί ως προς τα όξινα αέρια. Ως αποτέλεσμα, στη φυσική απορρόφηση αρκετοί υδρογονάνθρακες απομακρύνονται μαζί με τα όξινα αέρια. Βέβαια, η αδύναμη αλληλεπίδραση του διαλύτη και των όξινων αερίων, μειώνει την απαιτούμενη ενέργεια για αναγέννηση (Sadegh, 2013; Shimekit & Mukhtar, 2012).

Προσρόφηση: Τα μόρια των όξινων αερίων προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός μικροπορώδους στερεού όπου συγκρατούνται από ασθενείς ελκτικές δυνάμεις. Αντίστοιχα με την αναγέννηση του διαλύτη στη διεργασία απορρόφησης, τα προσροφημένα αέρια μπορούν να απελευθερωθούν από το στερεό αυξάνοντας τη θερμοκρασία ή μειώνοντας τη μερική τους πίεση στην αέρια φάση. Αποτελεί μια απλή διεργασία που εφαρμόζεται σε εγκαταστάσεις μικρής δυναμικότητας και επιτυγχάνει υψηλή καθαρότητα προϊόντων αλλά με χαμηλή ανάκτηση. (Shimekit & Mukhtar, 2012)

Διαχωρισμός με μεμβράνες: Χρησιμοποιείται κυρίως για λιγότερο εκλεκτική απομάκρυνση όξινου αερίου από τροφοδοσία μεγάλης περιεκτικότητας σε διοξείδιο του άνθρακα (Sadegh, 2013). Η απομάκρυνση των όξινων αερίων πραγματοποιείται με μεταφορά μάζας μέσω της μεμβράνης με κινητήριο δύναμη τη διαφορά πίεσης. Ένα τυπικό σύστημα μεμβρανών έχει χαμηλές ενεργειακές

απαιτήσεις, εκτός αν περιλαμβάνει συμπίεση της τροφοδοσίας ή συμπίεση του αερίου ρεύματος που εξέρχεται από την πρώτη μεμβράνη σε διαχωρισμό δύο σταδίων (Shimekit & Mukhtar, 2012).

Υβριδική διεργασία: Η μέθοδος αυτή δύναται να συνδυάσει τα πλεονεκτήματα των επιμέρους μεθόδων. Παραδείγματα αποτελούν η απορρόφηση με μίγμα φυσικού και χημικού διαλύτη ή ο συνδυασμός συστήματος μεμβρανών για λιγότερο εκλεκτική απομάκρυνση και χημικής απορρόφησης για βαθύτερο καθαρισμό (Sadegh, n.d.; Shimekit & Mukhtar, n.d.).

### 1.3 Χημική απορρόφηση

Στις διεργασίες απορρόφησης, η δέσμευση των όξινων αερίων από τον διαλύτη γίνεται στη στήλη απορρόφησης, όπου το όξινο φυσικό αέριο εισέρχεται στον πυθμένα και ο διαλύτης στην κορυφή. Ο διαλύτης, «πλούσιος» σε όξινα συστατικά, οδηγείται στη στήλη αναγέννησης, όπου με παροχή θερμότητας τα όξινα αέρια απομακρύνονται από την υγρή φάση και εξέρχονται ως αέριο προϊόν. Ο διαλύτης εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης αναγέννησης και οδηγείται ξανά στη στήλη απορρόφησης, για να πραγματοποιηθεί ένας νέος κύκλος απορρόφησης.

#### 1.3.1 Κριτήρια επιλογής διαλύτη

Σε αυτή την ενότητα συνοψίζονται οι πιο σημαντικές ιδιότητες, οι οποίες καθιστούν κατάλληλη τη χρήση ενός διαλύτη ανά περίπτωση (Mitra, 2015).

- **Δραστικότητα:** Αφορά το ρυθμό απορρόφησης των όξινων συστατικών από τον διαλύτη. Η μεγαλύτερη δραστικότητα επιφέρει αύξηση του ρυθμού απορρόφησης. Επομένως, όσο πιο υψηλός είναι ο ρυθμός, τόσο μικρότερη στήλη απορρόφησης χρειάζεται για να επιτευχθεί η επιθυμητή ανάκτηση.
- **Ενθαλπία απορρόφησης:** Η ενθαλπία απορρόφησης εκφράζει την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την απορρόφηση μιας ποσότητας όξινου αερίου. Είναι πολύ σημαντική ιδιότητα, γιατί καθορίζει το απαιτούμενο ποσό θερμότητας για την αναγέννηση του διαλύτη. Ένας διαλύτης με χαμηλή ενθαλπία απορρόφησης χρειάζεται μικρότερη παροχή θερμότητας για αναγέννηση.
- **Πτητικότητα:** Για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους προτιμώνται διαλύτες με χαμηλή τάση ατμών, καθώς με αυτό τον τρόπο περιορίζονται οι απώλειες αλκανολαμίνης κατά την επεξεργασία της.
- **Επιλεκτικότητα:** Διαλύτες εκλεκτικοί ως προς τις ουσίες που χρήζουν απομάκρυνσης επιτυγχάνουν προϊόντα υψηλότερης καθαρότητας με μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης.
- **Κόστος:** Η τιμή ανά μονάδα προϊόντος αποτελεί έναν αρχικό δείκτη για την επιλογή διαλύτη. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να συνυπολογιστεί το συνολικό κόστος της διεργασίας και η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη.
- **Θερμική σταθερότητα:** Η αναγέννηση του διαλύτη πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία, στην οποία μπορεί να υποστεί θερμική διάσπαση. Επομένως, προτιμάται ένας διαλύτης με καλή θερμική σταθερότητα για να μειώνονται οι απώλειες και τα έξοδα αναπλήρωσής του.

- Διαβρωτική ικανότητα: Αποφεύγεται η χρήση διαλυτών που προκαλούν έντονη διάβρωση στον εξοπλισμό.
- Τοξικότητα: Είναι σημαντικό ο διαλύτης να μην προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο φυσικό περιβάλλον.

### 1.3.2 Αλκανολαμίνες

Τα υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών είναι οι πιο διαδεδομένοι χημικοί διαλύτες για την απορρόφηση  $H_2S$  και  $CO_2$  από αέρια ρεύματα (φυσικό αέριο, αέριο σύνθεσης κ.α.). Η δέσμευση των όξινων αερίων πραγματοποιείται μέσω αντιστρεπτών αντιδράσεων, καθιστώντας εφικτή την αναγέννηση τους. Οι αλκανολαμίνες είναι ασθενείς βάσεις που χαρακτηρίζονται ως πρωτοταγείς ( $RNH_2$ ), δευτεροταγείς ( $R_1R_2NH$ ) και τριτοταγείς ( $R_1R_2R_3N$ ), ανάλογα με τον βαθμό υποκατάστασης των ατόμων υδρογόνου από αλκύλια R. Οι λιγότερο υποκατεστημένες αμίνες, δηλαδή οι πρωτοταγείς, είναι οι πιο βασικές. Αυτό το δομικό χαρακτηριστικό παίζει καθοριστικό ρόλο στην απορροφητική τους ικανότητα, καθώς η βασικότητα προωθεί τις αντιδράσεις απορρόφησης των όξινων αερίων. Επιπλέον, διαθέτουν τουλάχιστον μία ομάδα υδροξυλίου, η οποία διασφαλίζει την διαλυτότητα στο νερό και μειώνει την τάση ατμών. (Πλακιάς 2019; Kohl A. & Nielsen R., 1997).

### 1.3.3 Αμίνες σε εμπορικές εφαρμογές

Η ευρεία χρήση των αμινών για την απομάκρυνση όξινων αερίων από διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, καθιστά αναγκαία την παρουσία τους στο εμπόριο με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται οι κύριες εμπορικές αμίνες (Mitra, 2015; Kohl A. & Nielsen R., 1997; Polasek & Bullin, 2006).

**MEA:** Η αιθανολαμίνη (Monoethanolamine,  $HOCH_2CH_2NH_2$ ) είναι πρωτοταγής αμίνη που έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια, σχεδόν αποκλειστικά, στην απομάκρυνση όξινων αερίων από φυσικό αέριο και αέριο σύνθεσης. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι η υψηλή δραστηριότητα και η χαμηλή της τιμή. Λόγω της υψηλής τάσης ατμών, χρησιμοποιείται σε μέγιστη συγκέντρωση 20-30% wt, με σκοπό τον περιορισμό των απωλειών εξάτμισης. Αν και η ίδια η MEA δεν είναι ιδιαίτερα διαβρωτική, τα προϊόντα της αντίδρασής της με οξειδωτικές ενώσεις, όπως  $COS$  και  $CS_2$ , προκαλούν έντονη διάβρωση στον εξοπλισμό και απαιτούν συνεχή απομάκρυνση. Για αυτό τον λόγο, χρησιμοποιείται σε μέγιστο loading 0.3-0.4 moles acid gas/mol MEA, δηλαδή στην υγρή φάση δεσμεύονται το πολύ 0.3-0.4 moles όξινων αερίων ανά mol αμίνης. Τέλος, έχει μεγάλη θερμότητα απορρόφησης, άρα η αναγέννησή της

είναι αρκετά ενεργοβόρα. Εξαιτίας των παραπάνω προβλημάτων, η ΜΕΑ έχει αρχίσει να αντικαθίσταται από πιο αποτελεσματικούς διαλύτες.

DGA: Η διγλυκολαμίνη (Diglycolamine,  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ) είναι πρωτοταγής αμίνη η οποία έχει αρκετά κοινά χαρακτηριστικά με την ΜΕΑ, εκτός από τη χαμηλή τάση ατμών που επιτρέπει τη χρήση της σε υψηλές συγκεντρώσεις, περίπου 50-70% wt. Ως αποτέλεσμα, έχει μικρότερη παροχή και η χρήση της μπορεί να επιφέρει μείωση πάγιου και λειτουργικού κόστους. Χρησιμοποιείται σε loading αντίστοιχο με της ΜΕΑ λόγω υψηλής δραστηριότητας. Γενικά, βρίσκει εφαρμογή σε μεγάλο εύρος πιέσεων και συγκεντρώσεων όξινων αερίων, αλλά έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική στην επεξεργασία φυσικού αερίου χαμηλής πίεσης σε εγκαταστάσεις υψηλής δυναμικότητας. Έχει πολύ καλή θερμική σταθερότητα και μπορεί να ανακτηθεί εύκολα σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα βασικά της μειονεκτήματα είναι η μεγάλη θερμότητα απορρόφησης των όξινων αερίων η οποία ξεπερνά αυτή της ΜΕΑ και το σχετικά υψηλό της κόστος.

DEA: Η διαιθανολαμίνη (Diethanolamine,  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ) είναι δευτεροταγής αμίνη με χαμηλή τάση ατμών που χρησιμοποιείται σε συγκέντρωση 25-35 %wt. Η χαμηλότερη δραστηριότητά της, σε σχέση με τις πρωτοταγείς, δυσχεραίνει την απορρόφηση των όξινων αερίων, αλλά ταυτόχρονα την καθιστά πιο ανθεκτική στη δημιουργία διαβρωτικών παραπροϊόντων. Παρόλο που δεν μπορεί να ανακτηθεί με τις συμβατικές τεχνικές και έχει υψηλότερες απαιτήσεις ανακυκλοφορίας, η DEA έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη δέσμευση όξινων αερίων διότι συνδυάζει τρία βασικά χαρακτηριστικά. Έχει ικανοποιητική δραστηριότητα ώστε να πετυχαίνει τις προδιαγραφές καθαρισμού, χαμηλή διαβρωτική ικανότητα και λογικές ενεργειακές απαιτήσεις.

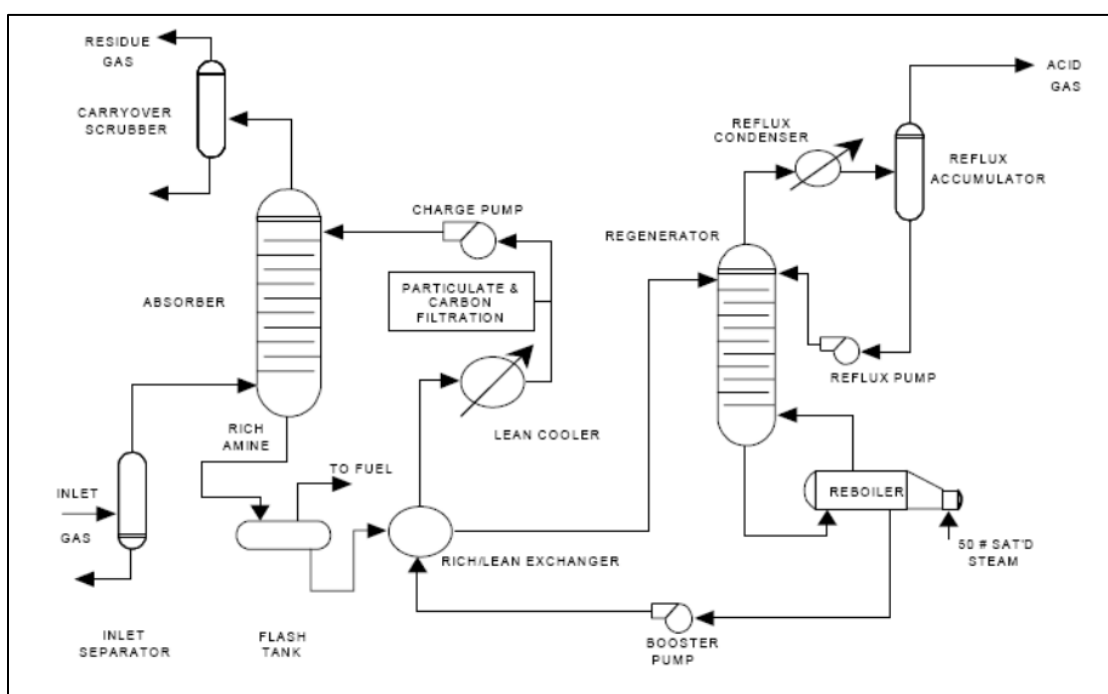
DIPA: Η διισοπροπανολαμίνη (Diisopropanolamine,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}(\text{CH}_3)_2$ ) είναι δευτεροταγής αμίνη η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό αερίων που εκτός από  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{CO}_2$  περιέχουν COS, καθώς και για αέρια με μεγάλη ποσότητα  $\text{H}_2\text{S}$ . Τα διαλύματα DIPA έχουν συνήθως συγκέντρωση 30-40% wt, χαμηλή ενθαλπία απορρόφησης και χαμηλή διαβρωτική ικανότητα.

MDEA: Η μεθυλ- διαιθανολαμίνη (Methyl Diethanolamine,  $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ) είναι τριτοταγής αμίνη με σχετικά υψηλό κόστος. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της MDEA είναι η δυνατότητα επιλεκτικής απορρόφησης  $\text{H}_2\text{S}$  παρουσία  $\text{CO}_2$ , επειδή ο ρυθμός αντίδρασης με το  $\text{H}_2\text{S}$  είναι πιο υψηλός από τον αντίστοιχο ρυθμό αντίδρασης με το  $\text{CO}_2$ . Το  $\text{H}_2\text{S}$  απομακρύνεται πλήρως μαζί με μικρή ποσότητα  $\text{CO}_2$ . Έχει χαμηλή διαβρωτική ικανότητα η οποία επιτρέπει τη χρήση σε υψηλότερο loading και χαμηλή τάση ατμών, η οποία περιορίζει την απώλεια διαλύτη. Επιπλέον, η θερμότητα απορρόφησης με τα όξινα αέρια

είναι πιο μικρή σε σχέση με τις άλλες αμίνες, άρα η χρήση της μπορεί να επιφέρει μείωση στο λειτουργικό κόστος. Η ανάμιξη με πρωτοταγή ή δευτεροταγή αμίνη, έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει το ρυθμό απορρόφησης CO<sub>2</sub> χωρίς να υποβαθμίζει τα πλεονεκτήματα της MDEA.

### 1.3.4 Περιγραφή διάταξης

Τα δύο βασικά τμήματα μιας μονάδας χημικής απορρόφησης είναι η στήλη απορρόφησης (absorber column) και η στήλη αναγέννησης (regenerator column). Στη στήλη απορρόφησης, τα όξινα αέρια δεσμεύονται από το διάλυμα αμίνης μέσω εξώθερμων χημικών αντιδράσεων, οι οποίες αντιστρέφονται στη στήλη αναγέννησης με παροχή θερμότητας ώστε να γίνει ανάκτηση του διαλύτη.



Εικόνα 1: Διάταξη χημικής απορρόφησης με υδατικό διάλυμα αμίνης (Mitra, 2015)

Κατά την είσοδο στη μονάδα απορρόφησης, το όξινο φυσικό αέριο (sour gas) συνήθως διέρχεται από ένα δοχείο εκτόνωσης (inlet separator), ώστε να απομακρυνθούν υγρά που έχουν τυχόν συμπαρασυρθεί. Στη συνέχεια, εισέρχεται στη βάση της στήλης απορρόφησης, όπου έρχεται σε επαφή κατά αντιστροφή με το φτωχό υδατικό διάλυμα αμίνης (lean amine), το οποίο εισάγεται στην κορυφή της στήλης σε υψηλότερη θερμοκρασία. (Austgen, 1989; Sadegh, 2013). Καθώς το διάλυμα αμίνης διέρχεται από τη στήλη, δεσμεύει τα όξινα αέρια και πλέον εξέρχεται από το κάτω μέρος της στήλης πλούσιο σε όξινα συστατικά (rich amine). Η πίεση της στήλης απορρόφησης συνήθως καθορίζεται από την πίεση στην οποία είναι διαθέσιμο το όξινο φυσικό αέριο.



Σε μονάδες όπου χρησιμοποιείται πτητικός διαλύτης όπως η ΜΕΑ, ειδικά σε χαμηλή πίεση, συνήθως υπάρχει ένα τμήμα έκπλυσης με νερό στην κορυφή της στήλης απορρόφησης (carryover scrubber) ώστε να δεσμεύεται η ποσότητα αμίνης που εξέρχεται με το γλυκό φυσικό αέριο (sweet gas) λόγω εξάτμισης. Οι υπόλοιπες αμίνες συνήθως δεν απαιτούν έκπλυση με νερό λόγω χαμηλής τάσης ατμών (Mitra, 2015).

Το γλυκό φυσικό αέριο οδηγείται προς περαιτέρω επεξεργασία, ενώ το πλούσιο διάλυμα αμίνης διέρχεται από ένα ή δύο δοχεία εκτόνωσης (flash tank) με σκοπό την απομάκρυνση διαλυμένων βαρύτερων υδρογονανθράκων, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ιδιοκατανάλωση (Mitra, 2015). Ύστερα, κατευθύνεται προς εναλλάκτη θερμότητας, όπου προθερμαίνεται για να εισέλθει στην κορυφή της στήλης αναγέννησης.

Η αναγέννηση της αμίνης γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, όπου αντιστρέφονται οι εξώθερμες αντιδράσεις της απορρόφησης, με την παροχή θερμότητας από τον αναβραστήρα της στήλης (Austgen, 1989). Στον αναβραστήρα, η απαιτούμενη ενέργεια προσφέρεται μέσω παροχής ατμού. Στην κορυφή της στήλης λειτουργεί μερικός συμπυκνωτήρας, από τον οποίο εξέρχεται το όξινο αέριο (acid gas) και επιστρέφει ρεύμα νερού και αμίνης στη στήλη ως αναρροή. Από τον πυθμένα της στήλης, εξέρχεται ο αναγεννημένος διαλύτης, δηλαδή το φτωχό διάλυμα αμίνης, ο οποίος ψύχεται στον εναλλάκτη θερμότητας (rich/lean exchanger), προσφέροντας θερμότητα στο πλούσιο διάλυμα αμίνης, που οδηγείται στη στήλη αναγέννησης. Κατά το σχεδιασμό και τη λειτουργία της στήλης αναγέννησης, είναι σημαντικός ο έλεγχος της θερμοκρασίας του αναβραστήρα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η απώλεια αμίνης λόγω θερμικής διάσπασης.

Πριν ξεκινήσει ο νέος κύκλος απορρόφησης, το φτωχό διάλυμα αμίνης διέρχεται από έναν ακόμα εναλλάκτη θερμότητας (lean cooler) όπου ψύχεται στη θερμοκρασία απορρόφησης και από μια αντλία (charge pump) η οποία το επαναφέρει στη πίεση απορρόφησης. Συνήθως σε αυτό το σημείο υπάρχει ένα φίλτρο το οποίο συγκρατεί σωματίδια που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση και βαριούς υδρογονάνθρακες που συνεισφέρουν στον αφρισμό. Εάν γίνεται σωστή προ-επεξεργασία στην αέρια τροφοδοσία της μονάδας απορρόφησης, συνήθως είναι αρκετό το φιλτράρισμα του 10-20% της παροχής φτωχού διαλύματος αμίνης.

### 1.3.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η χημική απορρόφηση όξινων αερίων με διαλύματα αμινών είναι μια διεργασία που έχει μελετηθεί εκτενώς. Οι αμίνες μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα διάβρωσης και η αναγέννηση τους είναι αρκετά ενεργοβόρα, όμως μπορούν να αναγεννηθούν σε ένα στάδιο και να επιτύχουν την επιθυμητή

ανάκτηση προϊόντος. Για τον λόγο αυτό, τόσο η συγκεκριμένη διεργασία όσο και οι αμίνες ως διαλύτες χρησιμοποιούνται ακόμα σε μεγάλο βαθμό και γίνεται έρευνα για την βελτίωση των χαρακτηριστικών τους.

Σχετικά με τη σύσταση και την αναλογία των όξινων συστατικών στην αέρια τροφοδοσία, μπορεί να βρεθεί μεγάλη ποικιλία περιπτώσεων στη βιβλιογραφία. Βέβαια, το ενδιαφέρον για τη δέσμευση και αποθήκευση CO<sub>2</sub> σε γεωλογικούς σχηματισμούς (Carbon Capture & Storage, CCS) έχει προσανατολίσει την έρευνα σε αέρια που περιέχουν ως όξινο συστατικό μόνο CO<sub>2</sub> ή κυρίως CO<sub>2</sub> και ελάχιστο H<sub>2</sub>S. Επομένως, είναι περιορισμένες οι μελέτες για την επεξεργασία αερίων που είναι πλούσια σε H<sub>2</sub>S, όπως η περίπτωση του Πρίνου.

Για την απομάκρυνση CO<sub>2</sub>, είτε από φυσικό αέριο είτε από απαέρια καύσης, συνήθως χρησιμοποιείται η ΜΕΑ. Αναφορικά, οι Moiolli et al. (2012) μελέτησαν τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από απαέρια καύσης με διάλυμα ΜΕΑ σε Aspen Plus, με σκοπό την ανάπτυξη της μοντέλου ρυθμού, το οποίο επαληθεύτηκε χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα από πιλοτική μονάδα απορρόφησης. Για τον καθαρισμό μεγάλου όγκου φυσικού αερίου χαμηλής πίεσης στη Σαουδική Αραβία έχει αποδειχθεί αποτελεσματική η πρωτοταγής αμίνη DGA (Kohl A. & Nielsen R., 1997). Η DGA έχει μελετηθεί και σε αέρια τροφοδοσία υψηλής πίεσης. Συγκεκριμένα, οι Zahid et al. (2017) ασχολήθηκαν με την απορρόφηση CO<sub>2</sub> από φυσικό αέριο σε σύσταση 2% mol με διάλυμα DGA:H<sub>2</sub>O 50/50% wt. Η προσομοίωση έγινε σε Aspen HYSYS και ύστερα πραγματοποιήθηκε εκτενής παραμετρική ανάλυση με στόχο τη βελτιστοποίηση της υπό εξέταση μονάδας.

Όσον αφορά τις δευτεροταγείς αμίνες, υπάρχουν αρκετές έρευνες που αφορούν την DEA, η οποία έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στην επεξεργασία φυσικού αερίου υψηλής πίεσης με υψηλή συγκέντρωση όξινων συστατικών. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση της αναπτύχθηκε από την S.N.P.A για τον καθαρισμό φυσικού αερίου υψηλής πίεσης με 16.5% mol H<sub>2</sub>S και 8% mol CO<sub>2</sub> (Kohl A. & Nielsen R., 1997). Έχει, επίσης, μελετηθεί για φυσικό αέριο με 3.5% mol CO<sub>2</sub> από τους Gutierrez et al. (2016), οι οποίοι προσδιόρισαν το βέλτιστο εύρος λειτουργίας της μονάδας απορρόφησης μέσω παραμετρικής ανάλυσης. Η δευτεροταγής αμίνη DIPA έχει χρησιμοποιηθεί από τη Shell για την επιλεκτική απορρόφηση H<sub>2</sub>S από αέρια διυλιστηρίου και από απαέρια της διεργασίας Claus (Kohl A. & Nielsen R., 1997).

Η τριτοταγής αμίνη MDEA έχει προξενήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον επειδή η χρήση της μπορεί να επιφέρει μείωση στις ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας απορρόφησης και περιορισμό των φαινομένων διάβρωσης. Βέβαια, λόγω χαμηλής δραστηριότητας, ενδείκνυται η εφαρμογή της σε μονάδα

υψηλής πίεσης, διαφορετικά η ανάγκη για συμπίεση της τροφοδοσίας μπορεί τελικά να αυξήσει τις ενεργειακές απαιτήσεις και το κόστος. Οι Younas & Banat (2014) μελέτησαν την απορρόφηση όξινων αερίων από φυσικό αέριο υψηλής πίεσης με διάλυμα MDEA στον προσομοιωτή ProMax. Μέσω παραμετρικής ανάλυσης προσδιόρισαν τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας και τη μέγιστη ποσότητα όξινων αερίων στην τροφοδοσία που μπορεί να υποστηρίξει το σύστημα. Επίσης, υπάρχουσα μονάδα γλύκανσης φυσικού αερίου με MDEA έχει μελετηθεί από τους Al-Lagtah et al. (2015) με στόχο την εφαρμογή τροποποιήσεων για την αύξηση της κερδοφορίας και της βιωσιμότητας.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει παρατηρηθεί για τα μίγματα αμινών, και κυρίως της MDEA, με πρωτοταγείς αμίνες, όπως η MEA και η DGA. Τα μείγματά τους συνδυάζουν χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις με υψηλότερη δραστικότητα. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί η έρευνα του Zahid (2020), στην οποία αξιολογεί την εφαρμογή μίγματος MDEA – DGA σε δύο διαφορετικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν ξεχωριστά τις δύο αμίνες.

Τέλος, έχουν δημοσιευτεί αρκετές μελέτες όπου γίνεται σύγκριση μεταξύ αμινών και μιγμάτων αμινών. Παράδειγμα αποτελεί η έρευνα του Sarker (2016) στην οποία εξετάζεται η θεωρητική επίδραση βασικών παραμέτρων στην απόδοση της απορρόφησης για εμπορικές αμίνες και μίγματα αμινών. Άλλο ένα παράδειγμα, το οποίο αφορά τον καθαρισμό φυσικού αερίου συγκεκριμένης σύστασης, είναι η μελέτη των Sharif Dashti et al. (2015) με σκοπό την εύρεση του διαλύματος αμίνης ή αμινών με το χαμηλότερο κόστος.

### 1.3.6 Σύγκριση με τη φυσική απορρόφηση

Η φυσική απορρόφηση έχει αποδειχθεί κατάλληλη για τη δέσμευση όξινων αερίων από αέρια τροφοδοσία μεγάλης δυναμικότητας και βασίζεται στη διαλυτότητά τους στην υγρή φάση. Η Selexol και η Rectisol αποτελούν δύο από τις πιο γνωστές διεργασίες φυσικής απορρόφησης H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub> από το φυσικό αέριο και χρησιμοποιούν ως διαλύτες τη DEPG και τη μεθανόλη αντίστοιχα. Το σύστημα απορρόφησης με φυσικούς διαλύτες εφαρμόζεται κυρίως σε αέρια με υψηλή μερική πίεση όξινων αερίων και σε χαμηλή θερμοκρασία, καθώς σε αυτές τις συνθήκες αυξάνεται το loading τους σε όξινα αέρια. Συνήθως, χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου οι απαιτήσεις σε ανάκτηση όξινων αερίων είναι χαμηλότερες και, σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν είναι δυνατόν να επιτύχει τη χαμηλή προδιαγραφή του CO<sub>2</sub> στο LNG. Ένα σημαντικό πρόβλημα στα συστήματα φυσικής απορρόφησης είναι οι βαριοί υδρογονάνθρακες που παρασύρονται στην υγρή φάση, καθώς η διαλυτότητα τους αυξάνεται όσο μεγαλώνει το μοριακό τους βάρος και, συνεπώς, καταλήγουν στο όξινο αέριο. Βέβαια, ένα θετικό

χαρακτηριστικό της φυσικής απορρόφησης είναι η ασθενής δέσμευση των όξινων αερίων από τον διαλύτη, που μειώνει την απαιτούμενη ενέργεια για αναγέννηση, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί αυξάνοντας την θερμοκρασία, μειώνοντας την πίεση ή και τα δύο.

Στη χημική απορρόφηση τα όξινα αέρια δεσμεύονται στην υγρή φάση μέσω εξώθερμων αντιδράσεων, οι οποίες προωθούνται από την παρουσία ενός βασικού συστατικού, δηλαδή της αμίνης. Μάλιστα, το CO<sub>2</sub> αντιδρά με τις πρωτοταγείς και τις δευτεροταγείς αμίνες με μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση. Η αντιστροφή των αντιδράσεων για την αναγέννηση του διαλύτη απαιτεί μεγάλα ποσά θερμότητας, γεγονός που αποτελεί το βασικό μειονέκτημα της διεργασίας, γιατί αυξάνει το κόστος της. Ωστόσο, η χημική απορρόφηση μπορεί να επιτύχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις όξινων αερίων και η απόδοση της δεν επηρεάζεται από την μερική πίεση τους στην τροφοδοσία. (Mitra, 2015; Sadegh, 2013; Shimekit & Mukhtar, 2012; Kohl A. & Nielsen R., 1997)

Συμπερασματικά, η επιλογή μεταξύ φυσικής και χημικής απορρόφησης εξαρτάται σημαντικά από την πίεση και τη σύσταση της τροφοδοσίας και από την επιθυμητή ανάκτηση όξινων συστατικών. Η φυσική απορρόφηση επιλέγεται για περιπτώσεις υψηλής πίεσης αερίων, καθώς μπορεί σε αυτές τις συνθήκες να έχει χαμηλότερο πάγιο και λειτουργικό κόστος από τη χημική απορρόφηση. Από την άλλη, σε εφαρμογές χαμηλής πίεσης, όπου είναι επιθυμητή η μέγιστη απομάκρυνση όξινων αερίων, η διεργασία που φαίνεται πιο συμφέρουσα είναι η χημική απορρόφηση, παρότι η αναγέννηση του διαλύτη είναι ενεργοβόρα.

Τα πλεονεκτήματα των δύο διεργασιών μπορούν να συνδυαστούν με την χρήση μίγματος φυσικού και χημικού διαλύτη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μελέτη αντικατάστασης της MDEA από τον διαλύτη Sulfinol-M, ο οποίος είναι μίγμα του φυσικού διαλύτη Sulfolane και της MDEA σε νερό, σε μονάδα καθαρισμού φυσικού αερίου (Nejat et al., 2018). Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε δείχνει ικανοποιητική απορρόφηση των όξινων αερίων από τον διαλύτη Sulfinol-M με χαμηλότερη ενέργεια και μικρότερο κόστος από την MDEA.

## 1.4 Βιβλιογραφία

1. Al-Lagtah, N. M. A., Al-Habsi, S., & Onaizi, S. A. (2015). Optimization and performance improvement of Lekhwair natural gas sweetening plant using Aspen HYSYS. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 367–381. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.06.030>
2. Blunt, M., Fayers, F. J., & Orr, F. M. (1993). CARBON DIOXIDE IN ENHANCED OIL RECOVERY. In *Energy Convers. Mgmt* (Vol. 34, Issue I).
3. David Michael Austgen Jr. (1989). *A Model of Vapor - Liquid Equilibria For Acid Gas - Alkanolamine - Water Systems*.
4. “Natural Gas Quality Specification”, Desfa <https://www.desfa.gr/en/regulated-services/transmission/pliоforisimetaforas-page/natural-gas-quality-specification>
5. Energean Prinos Concession. <https://www.energean.com/operations/greece/prinos-concession/>
6. “2030 climate and energy framework”, European Commission [https://ec.europa.eu/clima/eu-action/climate-strategies-targets/2030-climate-energy-framework\\_en](https://ec.europa.eu/clima/eu-action/climate-strategies-targets/2030-climate-energy-framework_en)
7. Faramawy, S., Zaki, T., & Sakr, A. A. E. (2016). Natural gas origin, composition, and processing: A review. In *Journal of Natural Gas Science and Engineering* (Vol. 34, pp. 34–54). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.030>
8. Gutierrez, J. P., Benitez, L. A., Ale Ruiz, E. L., & Erdmann, E. (2016). A sensitivity analysis and a comparison of two simulators performance for the process of natural gas sweetening. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 800–807. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.04.015>
9. Kohl A. & Nielsen R. (1997). *Gas Purification 5<sup>th</sup> Edition*, Gulf Publishing Company, Houston Texas
10. Mitra, S. (2015). *A technical report on gas sweetening system Influence of Turbulent Dispersion on Transition in Multiphase Flows View project A Technical Report on Gas Sweetening by Amines*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2061.9360>
11. Moioli, S., Pellegrini, L. A., & Gamba, S. (2012). Simulation of CO<sub>2</sub> capture by MEA scrubbing with a rate-based model. *Procedia Engineering*, 42, 1651–1661. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.558>
12. Mokhatab, S., Poe, W. A., & Mak, J. Y. (2015). Chapter 3 - Basic Concepts of Natural Gas Processing. In S. Mokhatab, W. A. Poe, & J. Y. Mak (Eds.), *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing* (Third Edition) (pp. 123-135). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801499-8.00003-1>
13. Nejat, T., Movasati, A., Wood, D. A., & Ghanbarabadi, H. (2018). Simulated exergy and energy performance comparison of physical–chemical and chemical solvents in a sour gas treatment plant. *Chemical Engineering Research and Design*, 133, 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.02.040>

14. Polasek, J., & Bullin, J. A. (2006). *Selecting Amines for Sweetening Units*.
15. Sadegh. (2013). General rights Acid Gas Removal from Natural Gas with Alkanolamines A Modeling and Experimental Study. In *Downloaded from orbit.dtu.dk on* (Vol. 14).
16. Sarker, N. K. (2016). Theoretical effect of concentration, circulation rate, stages, pressure and temperature of single amine and amine mixture solvents on gas sweetening performance. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(3), 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.08.004>
17. Sharif Dashti, S., Shariati, A., & Khosravi Nikou, M. R. (2015). Sensitivity analysis for selection of an optimum amine gas sweetening process with minimum cost requirement. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 10(5), 709–715. <https://doi.org/10.1002/apj.1907>
18. Shimekit, B., & Mukhtar, H. (2012). *9 Natural Gas Purification Technologies-Major Advances for CO 2 Separation and Future Directions*. [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
19. Speight, J. (2019). *Natural Gas: A Basic Handbook 2<sup>nd</sup> Edition*, Gulf Professional Publishing, Elsevier Inc.
20. “Overview of Greenhouse Gases”, United States Environmental Protection Agency EPA (May 2022) <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>
21. Younas, O., & Banat, F. (2014). Parametric sensitivity analysis on a GASCO’s acid gas removal plant using ProMax simulator. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 18, 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.03.007>
22. Zahid, U. (2020). Simulation of an acid gas removal unit using a DGA and MDEA blend instead of a single amine. *Chemical Product and Process Modeling*, 15(4). <https://doi.org/10.1515/cppm-2019-0044>
23. Zahid, U., al Rowaili, F. N., Ayodeji, M. K., & Ahmed, U. (2017). Simulation and parametric analysis of CO2 capture from natural gas using diglycolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 57, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.12.016>
24. “Έρευνα και Εκμετάλλευση Υδρογονανθράκων” Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας. <https://ypen.gov.gr/energeia/ydrogonanthrakes/erevna-kai-ekmetallefsi-ydrogonanthr/>
25. “Ολοκληρωμένη διαχείριση όξινου αερίου με επανεισπίεση CO2 στο κοίτασμα του Πρίνου”, Energean Projects <https://www.energean.com/el/home/projects/>
26. Πλακιάς, Δ. (2019) Προσομοίωση διεργασίας απομάκρυνσης όξινων αερίων από φυσικό αέριο και απαέρια καύσης, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

## Κεφάλαιο 2: Προσομοίωση διεργασίας

Η διεργασία που μελετάται είναι η χημική απορρόφηση όξινων αερίων από το φυσικό αέριο του κοιτάσματος «Πρίνος» με υδατικό διάλυμα DGA 61% wt, αξιοποιώντας δεδομένα από την υπάρχουσα μονάδα απορρόφησης της Energean. Η προσομοίωση γίνεται σε Aspen HYSYS V11 χρησιμοποιώντας το πακέτο ιδιοτήτων *Acid Gas – Chemical Solvents*, το οποίο έχει αναπτυχθεί από την AspenTech για την απομάκρυνση όξινων αερίων με αμίνες ή μίγματα αμινών.

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα θερμοδυναμικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη ιδιοτήτων και την περιγραφή της ισορροπίας του συστήματος όξινων αερίων – διαλύματος αμίνης και αναλύεται το θερμοδυναμικό υπόβαθρο του *Acid Gas – Chemical Solvents*. Οι προβλέψεις του εμπορικού πακέτου της AspenTech αξιολογούνται για το σύστημα  $CO_2 - H_2S - DGA - H_2O$ , συγκρίνοντας με πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια, αναφέρονται οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την απορρόφηση και, τέλος, παρουσιάζεται η προσομοίωση της μονάδας με τις απαραίτητες παραδοχές και τα αποτελέσματα.

## 2.1 Θερμοδυναμικά μοντέλα περιγραφής ισορροπίας φάσεων σε συστήματα αμινών

Τα συστήματα όξινων αερίων – αμινών αποτελούνται από πολλά συστατικά, εκ των οποίων μόρια και ιόντα που προκύπτουν από τις αντιδράσεις στην υγρή φάση. Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολη τη μοντελοποίησή τους. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να προβλέπει με ακρίβεια ένα θερμοδυναμικό μοντέλο είναι η συγκέντρωση των χημικών ειδών στην υγρή φάση, η ενθαλπία απορρόφησης και η μερική πίεση των όξινων αερίων στην ισορροπία. Τα υπάρχοντα μοντέλα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

Ημιεμπειρικά μοντέλα: είναι τα πιο απλά μοντέλα, καθώς βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το μοντέλο των Kent & Eisenberg (1975), που θεωρεί ιδανική υγρή και ατμώδη φάση και οι σταθερές των αντιδράσεων προκύπτουν από την παλινδρόμηση πειραματικών δεδομένων. Έχει χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της ισορροπίας σε υδατικά διαλύματα MEA και DEA και παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα για ορισμένα loading (0.2-0.7 moles acid gas/mol amine). Δεν δίνει ακριβή αποτελέσματα για τη διαλυτότητα μίγματος όξινων αερίων, καθώς βασίζεται σε δεδομένα ενός όξινου αερίου (Weiland et al., 1993).

Μοντέλα συντελεστή ενεργότητας (γ-φ προσέγγιση): Αυτά τα μοντέλα υπολογίζουν συντελεστές ενεργότητας με βάση τις εξισώσεις για την περίσσεια ενέργειας Gibbs στην υγρή φάση. Η σύσταση των χημικών ειδών στην υγρή φάση υπολογίζεται με βάση τους συντελεστές ενεργότητας, ενώ οι συντελεστές τάσης διαφυγής στην ατμώδη φάση προσδιορίζονται με βάση μια καταστατική εξίσωση (π.χ. SRK) (Sadegh, 2013). Για ηλεκτρολυτικά συστήματα, το πιο γνωστό μοντέλο είναι η electrolyte – NRTL που έχει αναπτυχθεί από τους Chen & Evans (1986) και έχει εφαρμοστεί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων (Chen & Evans, 1986). Άλλα μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η extended UNIQUAC και η εξίσωση Pitzer (Zhang & Chen, 2011).

Καταστατικές εξισώσεις με περίσσεια ενέργειας Gibbs (φ-φ προσέγγιση): Σε αυτή την προσέγγιση, η σύσταση της υγρής και της αέριας φάσης προβλέπεται από μια καταστατική εξίσωση. Η πιο γνωστή καταστατική εξίσωση για ηλεκτρολυτικά συστήματα είναι των Fürst και Renon (1993), η οποία έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά σε απορρόφηση με MDEA (Sadegh, 2013).



## 2.2 Acid Gas – Chemical Solvents (Aspen HYSYS)

Το συγκεκριμένο πακέτο ιδιοτήτων ανήκει στη λειτουργία *Acid Gas Cleaning* του HYSYS και χρησιμοποιείται για την προσομοίωση διεργασιών απομάκρυνσης CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S και άλλων θειούχων ενώσεων από φυσικό αέριο και συμπυκνώματα φυσικού αερίου (NGL). Εκτός από το πακέτο *Chemical Solvents* που αφορά τους χημικούς διαλύτες, υπάρχει το αντίστοιχο πακέτο *Physical Solvents* για τους φυσικούς διαλύτες, το οποίο στην έκδοση V11 περιλαμβάνει την DEPG και την μεθανόλη. Επίσης, διατίθεται το ειδικό πακέτο *Liquid Treating* για την επεξεργασία ρευμάτων που περιέχουν υγρούς υδρογονάνθρακες, όπως το υγραέριο (LPG) και τα συμπυκνώματα του φυσικού αερίου (NGL) (AspenTech).

Το *Acid Gas – Chemical Solvents* χρησιμοποιεί το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας Electrolyte NRTL (e - NRTL) για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων της υγρής φάσης και την καταστατική εξίσωση Peng – Robinson για την αέρια φάση. Περιλαμβάνει τις παραμέτρους του μοντέλου e – NRTL και παραμέτρους για την πρόβλεψη ιδιοτήτων μεταφοράς, οι οποίες έχουν προκύψει από παλινδρόμηση δεδομένων για υδατικά διαλύματα αμινών. Παλινδρόμηση έχει επίσης πραγματοποιηθεί με δεδομένα ισορροπίας φάσεων και ενθαλπίας απορρόφησης για όλες τις διαθέσιμες αμίνες (AspenTech).

| Supported Amines |  |  |  |  |  |  |
|------------------|--|--|--|--|--|--|
| DEA              |  |  |  |  |  |  |
| DGA              |  |  |  |  |  |  |
| DIPA             |  |  |  |  |  |  |
| MDEA             |  |  |  |  |  |  |
| MEA              |  |  |  |  |  |  |
| PZ               |  |  |  |  |  |  |
| TEA              |  |  |  |  |  |  |

| Supported Amine Blends |          |           |              |         |        |                   |
|------------------------|----------|-----------|--------------|---------|--------|-------------------|
| DEA+DGA                | DGA+DIPA | DIPA+MDEA | MDEA+MEA     | MEA+PZ  | PZ+TEA | Sulfolane+DIPA    |
| DEA+DIPA               | DGA+MDEA | DIPA+MEA  | MDEA+PZ      | MEA+TEA |        | Sulfolane+MDEA    |
| DEA+MDEA               | DGA+MEA  | DIPA+PZ   | MDEA+TEA     |         |        | Sulfolane+MDEA+PZ |
| DEA+MEA                | DGA+PZ   | DIPA+TEA  | MDEA+MEA+DEA |         |        |                   |
| DEA+PZ                 | DGA+TEA  |           |              |         |        |                   |
| DEA+TEA                |          |           |              |         |        |                   |

Εικόνα 2: Διαθέσιμες αμίνες και μίγματα αμινών του Acid Gas – Chemical Solvents στην έκδοση V11 του HYSYS (AspenTech)

Όλες οι πιθανές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην υγρή φάση κατά τη χημική απορρόφηση είναι ενσωματωμένες στο πακέτο με τις απαραίτητες σταθερές για τους υπολογισμούς. Αν και είναι ορατές στον χρήστη, η δυνατότητα επεξεργασίας τους είναι πολύ περιορισμένη.

Όσον αφορά στη μεθοδολογία επίλυσης των στηλών απορρόφησης και αναγέννησης, το Acid Gas δίνει τη δυνατότητα επιλογής μεταξύ του “Advanced Modeling” και του “Efficiency”. Η δεύτερη επιλογή είναι η πιο συνηθισμένη, καθώς χρησιμοποιεί μία απλή και γρήγορη μέθοδο. Ουσιαστικά, υπολογίζει την αποτελεσματικότητα των συστατικών H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub> σε κάθε στάδιο μέσω του τροποποιημένου τύπου του Murphree:

$$E_n = \frac{V_n \cdot y_n - (V_{n+1}) \cdot (y_{n+1})}{V_n \cdot K_n \cdot x_n - (V_{n+1}) \cdot (y_{n+1})} \quad (2.1)$$

όπου  $E_n$  η αποτελεσματικότητα,  $V_n$  η συνολική παροχή ατμού που φεύγει από το στάδιο  $n$ ,  $y$  το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού στην ατμώδη φάση,  $x$  το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού στην υγρή φάση και  $K_n \cdot x_n$  η σύσταση του ατμού που είναι σε ισορροπία με την υγρή φάση (AspenTech). Οι τιμές της αποτελεσματικότητας εισάγονται στους υπολογισμούς ισορροπίας κάθε σταδίου και καθιστούν πιο ρεαλιστικά τα αποτελέσματα, αφού στην πραγματικότητα το σύστημα δεν φθάνει σε ισορροπία σε κάθε δίσκο. Η επιλογή “Advanced Modeling” περιλαμβάνει εξισώσεις ρυθμού μεταφοράς στη διεπιφάνεια υγρού – ατμού κάθε δίσκου, τις οποίες χρησιμοποιεί για την επίλυση των στηλών. Προφανώς, αυτή η μέθοδος δίνει πιο ακριβή αποτελέσματα αλλά είναι αρκετά περίπλοκη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ακρίβεια και η ευκολία της επιλογής “Efficiency” είναι επαρκείς (Chang & Dymont, 2018).

### 2.2.1 Μοντέλο συντελεστή ενεργότητας electrolyte NRTL

Το μοντέλο electrolyte NRTL είναι ένα μοντέλο τοπικής σύστασης που είχε αρχικά αναπτυχθεί για υδατικά ηλεκτρολυτικά συστήματα και ύστερα επεκτάθηκε σε μίγματα διαλυτών. Βασίζεται σε δύο κύριες υποθέσεις:

Άπωση των όμοιων ιόντων: Οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ όμοιων ιόντων είναι τόσο ισχυρές ώστε δεν μπορούν να είναι γειτονικά είδη. Δηλαδή, γύρω από τα κατιόντα η τοπική σύσταση των κατιόντων είναι μηδενική, καθώς οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των κατιόντων είναι πολύ ισχυρές. Το αντίστοιχο ισχύει μεταξύ των ανιοντών. Η υπόθεση αυτή δικαιολογείται αν ληφθεί υπόψη ότι στα κρυσταλλικά πλέγματα κάθε κεντρικό ιόν πάντα περιτριγυρίζεται από ιόντα του αντίθετου φορτίου (AspenTech).

Τοπική ηλεκτροουδετερότητα: Η κατανομή των κατιόντων και των ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό μοριακό είδος είναι τέτοια ώστε το τοπικό ιοντικό φορτίο να είναι μηδενικό (AspenTech).

Για να αναπτυχθεί το μοντέλο είναι αναγκαίο να οριστούν καταστάσεις αναφοράς για τους συντελεστές ενεργότητας των συστατικών του μίγματος. Ο συντελεστής ενεργότητας του διαλύτη θεωρείται ότι τείνει στη μονάδα όταν η σύστασή του στην υγρή φάση προσεγγίζει την μονάδα. Αυτή η κατάσταση αναφοράς ονομάζεται συμμετρική και ισχύει πάντα για το νερό. Η electrolyte NRTL θεωρεί την αλκανολαμίνη ως έναν δεύτερο διαλύτη, οπότε και αυτή έχει συμμετρική κατάσταση αναφοράς. Αντίθετα, ο συντελεστής ενεργότητας των διαλυμένων ουσιών (ιόντα και μόρια) προσεγγίζει τη μονάδα όταν η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα τείνει στο μηδέν. Αυτή η κατάσταση αναφοράς ονομάζεται μη συμμετρική και συμβολίζεται με έναν αστερίσκο (Mark Leon Posey, 1996; Sadegh, 2013).

Οι παραπάνω καταστάσεις αναφοράς για διαλύτες και ιόντα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη μοντελοποίηση ηλεκτρολυτικών συστημάτων με την e-NRTL. Ωστόσο, το πακέτο *Acid Gas – Chemical Solvents* χρησιμοποιεί τη συμμετρική electrolyte NRTL των Song & Chen (2009), οι οποίοι θεωρούν συμμετρική κατάσταση αναφοράς για διαλύτες και διαλυμένες ουσίες. Σύμφωνα με τους ερευνητές, το συμμετρικό μοντέλο e-NRTL διευκολύνει τη μοντελοποίηση μη υδατικών ηλεκτρολυτικών συστημάτων, στα οποία, ως τώρα, μια μικρή συγκέντρωση νερού πρέπει να εισάγεται τεχνητά στην υγρή φάση, ώστε το μη συμμετρικό μοντέλο να υπολογίζει σωστά τους συντελεστές ενεργότητας. Σε αυτή την περίπτωση, η κατάσταση αναφοράς για τους μη ηλεκτρολύτες είναι το καθαρό υγρό και για τους ηλεκτρολύτες είναι τα καθαρά τηγμένα άλατα (Song & Chen, 2009; AspenTech).

Η έκφραση της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs του μοντέλου διαθέτει δύο όρους: τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης απόστασης μεταξύ ιόντων και τις τοπικές αλληλεπιδράσεις. Ο πρώτος όρος  $G^{ex,PDH}$  αναπαρίσταται από το εκτεταμένο συμμετρικό μοντέλο Pitzer-Debye-Hückel, ενώ ο δεύτερος όρος  $G^{ex,lc}$  από την NRTL. Έτσι προκύπτει η σχέση:

$$G^{ex} = G^{ex,lc} + G^{ex,PDH} \quad (2.2)$$

και με παραγωγή προκύπτει η εξίσωση υπολογισμού του συντελεστή ενεργότητας του χημικού είδους  $i$ :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{lc} + \ln \gamma_i^{PDH} \quad (2.3)$$

Όρος NRTL για τις τοπικές αλληλεπιδράσεις:

Στο ηλεκτρολυτικό σύστημα υπάρχουν τα μόρια (διαλύτες)  $m$ , τα κατιόντα  $c$  και τα ανιόντα  $a$  και τρία είδη τοπικών αλληλεπιδράσεων. Το πρώτο αφορά ένα κεντρικό μόριο που περιτριγυρίζεται από ανιόντα και κατιόντα και τα άλλα δύο αφορούν ένα κεντρικό ανιόν ή κατιόν που περιτριγυρίζεται από μόρια και ιόντα του αντίθετου φορτίου. Η έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{G^{ex,lc}}{RT} = \sum_m n_m \left( \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \sum_c z_c n_c \left( \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) + \sum_a z_a n_a \left( \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \quad (2.4)$$

με

$$X_i = C_i x_i = C_i \left( \frac{n_i}{n} \right), i = m, c, a \quad (2.5)$$

$$n = \sum_i n_i = \sum_m n_m + \sum_c n_c + \sum_a n_a \quad (2.6)$$

Ο όρος  $C_i$  είναι ίσος με το φορτίο  $z_i$  για τα ιόντα και ίσος με τη μονάδα για τα μόρια. Η παράμετρος ενεργειακής αλληλεπίδρασης  $\tau$  υπολογίζεται μέσω του παράγοντα μη τυχαίας κατανομής  $\alpha$  της NRTL:

$$\tau = \frac{-\ln G}{\alpha} \quad (2.7)$$

Οι παράμετροι  $\alpha$  και  $G$  υπολογίζονται με έναν απλό κανόνα ανάμιξης για κατιόντα, ανιόντα και μόρια:

$$a_{cm} = a_{mc} = \sum_a Y_a a_{ca,m} \quad (2.8)$$

$$a_{am} = a_{ma} = \sum_c Y_c a_{ca,m} \quad (2.9)$$

$$a_{ca} = \sum_{c'} Y_{c'} a_{ca,c'a} \quad (2.10)$$

$$a_{ac} = \sum_{a'} Y_{a'} a_{ac,a'c} = \sum_{a'} Y_{a'} a_{ca,ca'} \quad (2.11)$$

όπου

$$Y_c = \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (2.12)$$

$$Y_a = \frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (2.13)$$

Αντίστοιχα:

$$G_{cm} = \sum_a Y_a G_{ca,m} \quad (2.14)$$

$$G_{am} = \sum_c Y_c G_{ca,m} \quad (2.15)$$

$$G_{mc} = \sum_a Y_a G_{m,ca} \quad (2.16)$$

$$G_{ma} = \sum_c Y_c G_{m,ca} \quad (2.17)$$

$$G_{ca} = \sum_{c'} Y_{c'} G_{ca,c'a} \quad (2.18)$$

$$G_{ac} = \sum_{a'} Y_{a'} G_{ac,a'c} = \sum_{a'} Y_{a'} G_{ca,ca'} \quad (2.19)$$

Έχοντας υπολογίσει τις παραμέτρους  $\tau$ , ο συμμετρικός συντελεστής ενεργότητας για τα κατίοντα υπολογίζεται ως εξής:

$$\ln \gamma_c^{lc} = \ln \gamma_c^{lc, I_x} - \ln \gamma_c^{lc, I_x^0} \quad (2.20)$$

με

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{lc, I_x} = & \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_i X_i G_{im}} \left( \tau_{cm} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \\ & + \sum_a \frac{X_a G_{ca}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left( \tau_{ca} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\ln \gamma_c^{lc, I_x^0} = \ln \gamma_c^{lc, I_x} (x_m \rightarrow 0) \quad (2.22)$$

Αντίστοιχες σχέσεις ισχύουν για τα ανιόντα.

Εκτεταμένο μοντέλο PDH για αλληλεπιδράσεις μεγάλης απόστασης

Σύμφωνα με το μοντέλο PDH σε σύστημα ενός ηλεκτρολύτη ισχύει ότι:

$$\frac{G^{ex,PDH}}{nRT} = -\frac{4A_\varphi I_x}{\rho} \ln \left[ \frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{1 + \rho (I_x^0)^{1/2}} \right] \quad (2.23)$$

με

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A}{v} \right)^{1/2} \left( \frac{Q_e^2}{\varepsilon k_B T} \right)^{3/2} \quad (2.24)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 x_i = \frac{1}{2} \sum_c z_c^2 x_c + \frac{1}{2} \sum_a z_a^2 x_a, i = m, c, a \quad (2.25)$$

όπου  $n$  ο συνολικός αριθμός moles του διαλύματος,  $A_\varphi$  η παράμετρος Debye – Hückel,  $I_x$  η ιοντική ισχύς,  $\rho$  παράμετρος πλησιέστερης προσέγγισης,  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro,  $Q_e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $k_B$  η σταθερά Boltzmann,  $v$  ο μοριακός όγκος και  $\varepsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη.

Το συμμετρικό μοντέλο θεωρεί το καθαρό τηγμένο άλας ως την κατάσταση αναφοράς του ηλεκτρολύτη. Σε σύστημα ηλεκτρολυτών ισχύει ότι:

$$I_x(x_m \rightarrow 0) = I_x^0 \quad (2.26)$$

όπου

$$I_x^0 = \frac{1}{2} \sum_c z_c^2 x_c^0 + \frac{1}{2} \sum_a z_a^2 x_a^0 \quad (2.27)$$

$$x_c^0 = \frac{x_c}{\sum_{c'} x_{c'} + \sum_a x_a} \quad (2.28)$$

$$x_c^0 = \frac{x_a}{\sum_c x_c + \sum_{a'} x_{a'}} \quad (2.29)$$

Στη περίπτωση των διαλυμάτων αμίνης, όπου υπάρχει μίγμα διαλυτών ισχύει ότι:

$$v = \frac{\sum_s x_s v_s}{\sum_s x_s} \quad (2.30)$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_s x_s M_s \varepsilon_s}{\sum_s x_s M_s} \quad (2.31)$$

### Διόρθωση Born στον συντελεστή ενεργότητας:

Όταν η κατάσταση αναφοράς για τα ιόντα είναι η άπειρη αραιώση σε νερό, χρησιμοποιείται ο όρος Born ως διόρθωση του μοντέλου PDH από μίγμα διαλυτών σε υδατικό διάλυμα:

$$\frac{\Delta G^{Born}}{nRT} = \frac{Q_e^2}{2k_B T} \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (2.32)$$

όπου  $r_i$  η ακτίνα Born του συστατικού  $i$ .

### 2.2.2 Καταστατική εξίσωση Peng – Robinson

Η καταστατική εξίσωση Peng – Robinson (PR) χρησιμοποιείται σε συστήματα υδρογονανθράκων για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων. Το μοντέλο της PR που χρησιμοποιεί το HYSYS, περιέχει εκτεταμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ υδρογονανθράκων και ενώσεων όπως CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O κ.α., ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί και σε ορισμένα μη ιδανικά συστήματα (AspenTech).

Η PR υπολογίζει την πίεση ενός αερίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ειδικού όγκου:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.33)$$

όπου οι παράμετροι  $a$  και  $b$  εξαρτώνται από τις κρίσιμες ιδιότητες του αερίου και τον ακεντρικό παράγοντα  $\omega$ . Οι παράμετροι υπολογίζονται στο HYSYS από τις παρακάτω σχέσεις:

$$b = \sum_{i=1}^N x_i \left( 0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (2.34)$$

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left[ \left( 0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \right) a_i \left( 0.457235 \frac{(RT_{cj})^2}{P_{cj}} \right) a_j \right]^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.35)$$

$$a_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5}) \quad (2.36)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \text{ για } \omega_i < 0.49 \quad (2.37)$$

$$m_i = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3 \text{ για } \omega_i > 0.49 \quad (2.38)$$

## 2.3 Υπολογισμός θερμοφυσικών ιδιοτήτων

Τα αποτελέσματα του *Acid Gas – Chemical Solvents* για τις επιλεχθείσες ιδιότητες του συστήματος όξινων αερίων – διαλύματος DGA, αξιολογούνται με σκοπό τον έλεγχο της αξιοπιστίας του μοντέλου. Η σύγκριση γίνεται με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας και η απόκλιση της υπολογιζόμενης τιμής του HYSYS υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\% \text{ Απόκλιση} = \frac{|\text{πειραματική τιμή} - \text{υπολογιζόμενη τιμή}|}{\text{πειραματική τιμή}} \cdot 100 \quad (2.39)$$

### 2.3.1 Τάση ατμών DGA

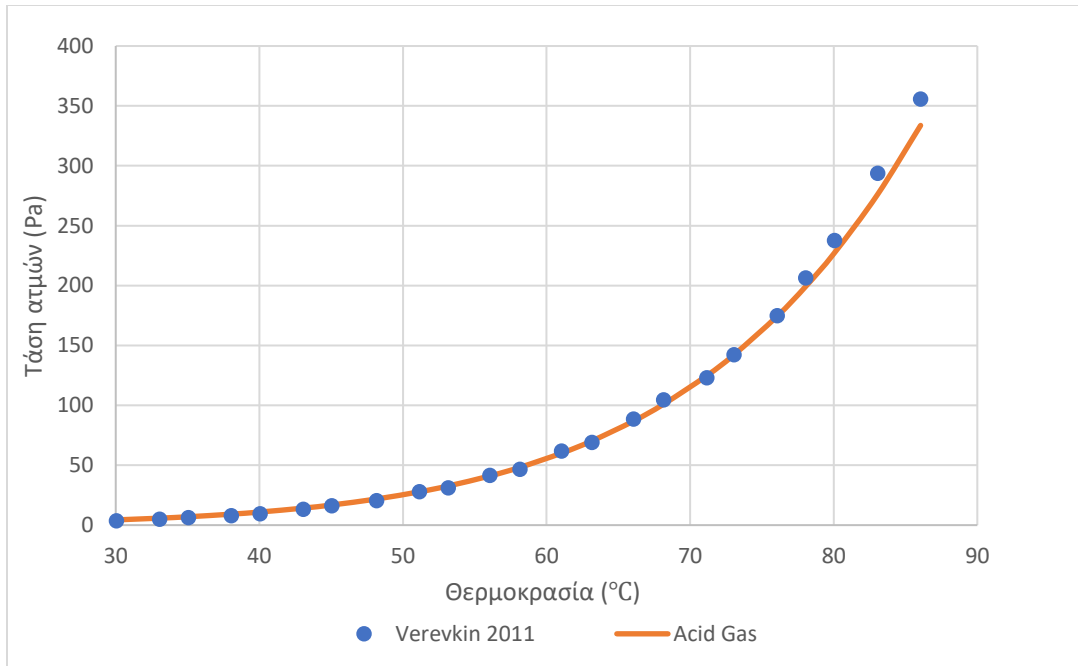
Ο έλεγχος της πρόβλεψης του *Acid Gas* για την τάση ατμών της DGA κρίνεται απαραίτητος, γιατί ως ιδιότητα καθορίζει τις απώλειες αμίνης από το σύστημα απορρόφησης και, συνεπώς, τις ανάγκες αναπλήρωσης. Η εξίσωση που χρησιμοποιεί το HYSYS για τον υπολογισμό είναι η Extended Antoine:

$$P_{DGA}^S = \exp\left(A + \frac{B}{T + C} + D \cdot T + E \cdot \ln T + F \cdot T^G\right) \quad (2.40)$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία σε K και  $A$  έως  $G$  οι παράμετροι της εξίσωσης Antoine για την DGA (Aspen Technology Inc, 2001).

Πειραματικά δεδομένα για την τάση ατμών της DGA σε εύρος θερμοκρασιών που αφορά τη στήλη απορρόφησης (30 – 86 °C), έχουν δημοσιευτεί από τους Verevkin et al. (2011). Η πρόβλεψη του *Acid Gas* στο ίδιο εύρος, συμφωνεί σε ικανοποιητικό βαθμό με τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη απόκλιση σε μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας.

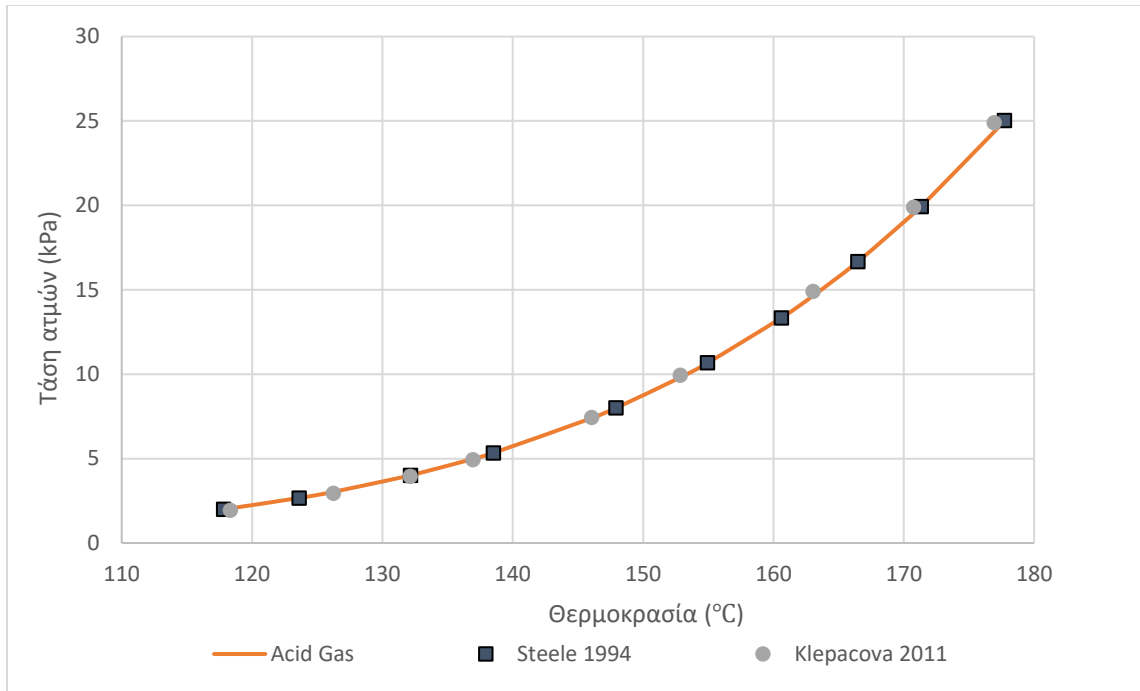




Διάγραμμα 1: Πρόβλεψη Acid Gas για την τάση ατμών της DGA στους 30 – 86 °C

(●): Πειραματικά δεδομένα Verevkin et al., (2011)

Οι υπόλοιπες πηγές δεδομένων αφορούν θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 117 °C, που επικρατούν κυρίως στη στήλη αναγέννησης. Οι Kleráčová et al. (2011) και οι Steele et al., (1994) έκαναν μετρήσεις στους 118 – 178 °C (Vonpiederhausern et al., 2006). Η ανταπόκριση του Acid Gas σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος είναι εξαιρετικά καλή. Για τα δεδομένα των Kleráčová et al., (2011) η υπολογιζόμενη τιμή παρουσιάζει σφάλμα μικρότερο από 6%, ενώ για τα δεδομένα των Steele et al., (1994) μικρότερο από 0.1%.



Διάγραμμα 2: Πρόβλεψη Acid Gas για την τάση ατμών της DGA στους 118 – 178 °C

(●): Πειραματικά δεδομένα Klepacová et al., (2011)

(□): Πειραματικά δεδομένα Steele et al., (1994)

Δεδομένα των *Jefferson Chemical Co.*, (1969) για την τάση ατμών υδατικών διαλυμάτων της DGA, επίσης παρατίθενται από τους Kohl & Nielsen (1997) στη μορφή γραφήματος σε θερμοκρασιακό εύρος 38 – 260 °C. Στο εύρος 90 – 120 °C, όπου δε βρέθηκαν πειραματικά σημεία, γίνεται σύγκριση της πρόβλεψης του Acid Gas με τις τιμές του γραφήματος τάσης ατμών – θερμοκρασίας των *Jefferson Chemical Co.*, (1969). Το Acid Gas ανταποκρίνεται πολύ καλά και σε αυτό το εύρος, με σφάλμα μικρότερο από 7%.

### 2.3.2 Πυκνότητα υδατικού διαλύματος DGA

Η πρόβλεψη της πυκνότητας ενός διαλύματος στο HYSYS βασίζεται στον υπολογισμό του γραμμομοριακού του όγκου. Όταν πρόκειται για μίγματα, πάντα χρησιμοποιείται η τροποποιημένη εξίσωση Rackett, η οποία υπολογίζει τον γραμμομοριακό όγκο της υγρής φάσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$V_m^l = \frac{RT_c (Z_m^{RA})^{1+(1-T_r)^{\frac{2}{7}}}}{P_c} \quad (2.41)$$

με

$$T_c = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{ci} V_{cj} (T_{ci} T_{cj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) / V_{cm}^2 \quad (2.42)$$

$$\frac{T_c}{P_c} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (2.43)$$

$$Z_m^{RA} = \sum_i x_i Z_i^{*,RA} \quad (2.44)$$

$$V_{cm} = \sum_i x_i V_{ci} \quad (2.45)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.46)$$

όπου  $Z_m^{RA}$  ο παράγοντας συμπιεστότητας Rackett του μίγματος, ο οποίος θεωρείται συνάρτηση της θερμοκρασίας και υπολογίζεται από το μοντέλο Campbell-Thodos (AspenTech):

$$Z_m^{RA} = \sum_i x_i [Z_i^{*,RA} + d_i(1 - T_r)] \quad (2.47)$$

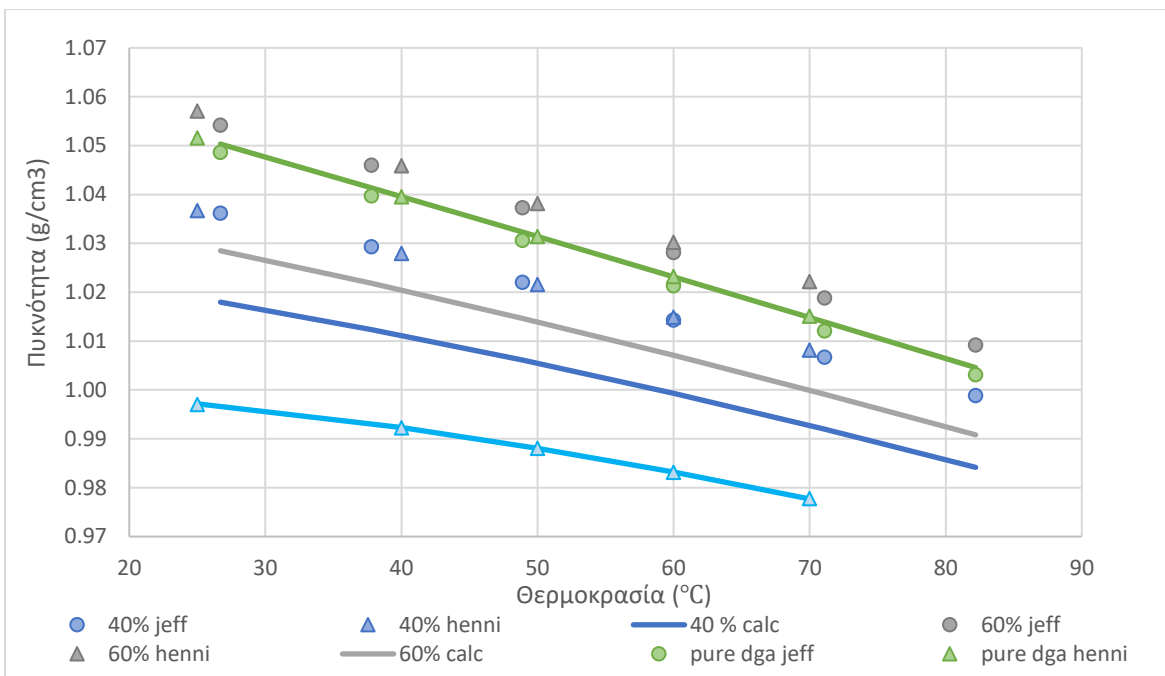
Ο παράγοντας συμπιεστότητας Rackett  $Z_i^{*,RA}$  και η παράμετρος  $d_i$  είναι σταθερές για κάθε συστατικό που έχουν προκύψει από πειραματικά δεδομένα. Για τα καθαρά συστατικά, χρησιμοποιεί την εξίσωση DIPPR (AspenTech):

$$\rho_i^{*,l} = \frac{C_{1i}}{C_{2i}^{1+(1-T/C_{3i})^{C_{4i}}}} \quad (2.48)$$

όπου  $C_{1i} - C_{4i}$  σταθερές του συστατικού  $i$ . Για το νερό χρησιμοποιείται μια συγκεκριμένη μορφή της εξίσωσης DIPPR:

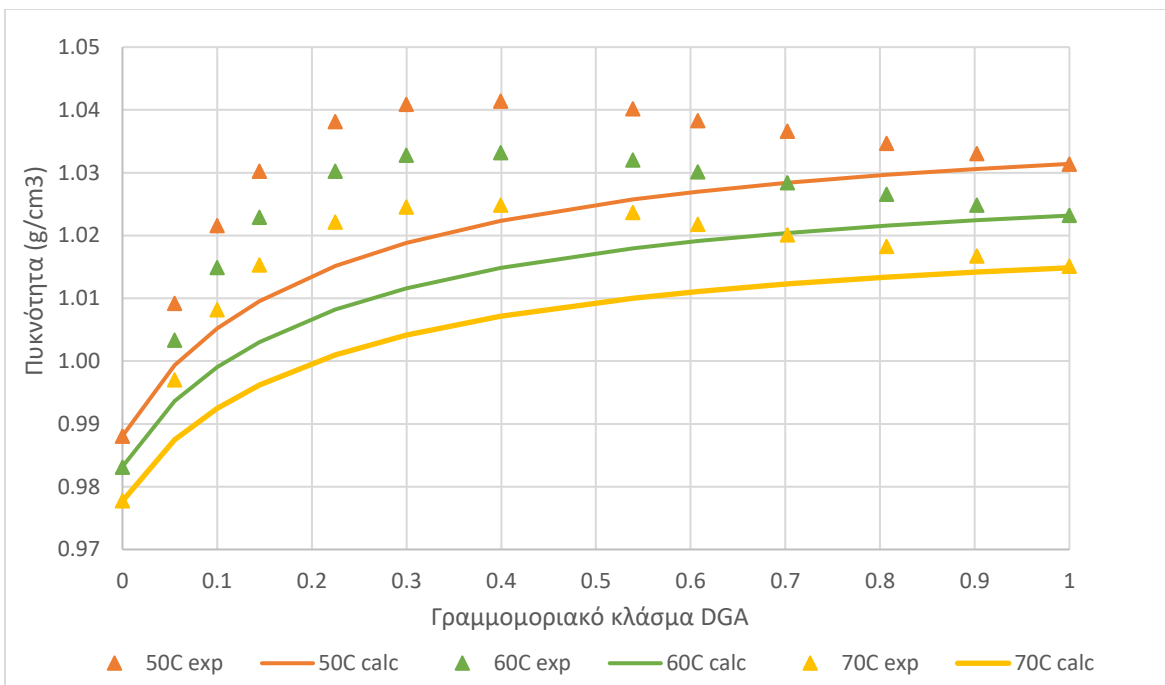
$$\rho_w^{*,l} = C_{1w} + C_{2w}\tau^{0.35} + C_{3w}\tau^{\frac{2}{3}} + C_{4w}\tau + C_{5w}\tau^{\frac{4}{3}} \quad (2.49)$$

με  $\tau = 1 - T/T_c$ . Οι Henni et al., (2001) προσδιόρισαν την πυκνότητα υδατικού διαλύματος DGA συγκέντρωσης 0 – 100% wt στους 25, 40, 50, 60 και 70 °C. Οι Kohl & Nielsen (1997) παραθέτουν διάγραμμα της πυκνότητας υδατικού διαλύματος DGA συναρτήσεως της σύστασης σε θερμοκρασιακό εύρος 30 – 80 °C, των Jefferson Chemical Co. Σύμφωνα με τις δύο πηγές, η πυκνότητα του διαλύματος παρουσιάζει μέγιστο για συγκέντρωση αμίνης 60-70% wt (περίπου 30-40% mol/mol) σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που καλύπτουν.



Διάγραμμα 3: Πυκνότητα διαλύματος DGA ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε διαφορετικές % wt συγκεντρώσεις αμίνης (●: Jefferson Chemical Co., Δ: Henni et al., (2001))

Αρχικά, αξιολογείται η μεταβολή της πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις του διαλύματος. Παρατηρείται ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία η πυκνότητα μειώνεται όπως είναι αναμενόμενο. Η πρόβλεψη για τα καθαρά συστατικά συμπίπτει με τα πειραματικά δεδομένα, ενώ υπάρχει απόκλιση για τις ενδιάμεσες συγκεντρώσεις, η οποία δε ξεπερνά το 3%, όπου το HYSYS υποεκτιμά την πυκνότητα του διαλύματος.



Διάγραμμα 4: Πυκνότητα διαλύματος DGA ως συνάρτηση του κλάσματος αμίνης mol/mol σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Δ: Henni et al., 2001)

Το μοντέλο που χρησιμοποιεί το HYSYS δεν προβλέπει το μέγιστο της πυκνότητας στις ενδιάμεσες συγκεντρώσεις. Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί και σε άλλα διαλύματα αμινών, όπως MEA και MDEA, τα οποία μελέτησαν οι Pinto & Knuitila (2019). Οι συγκεκριμένοι ερευνητές χρησιμοποίησαν την εξίσωση Rackett μόνο για τα καθαρά συστατικά, ενώ για το διάλυμα εξήγαγαν ένα μοντέλο που βασίζεται σε εξισώσεις περίσσειας ενέργειας Gibbs.

Συνεπώς, ενώ η χρήση της εξίσωσης DIPPR δίνει πολύ καλά αποτελέσματα για τα καθαρά συστατικά, η εξίσωση Rackett δεν φαίνεται να περιγράφει σωστά τη συμπεριφορά της πυκνότητας του μίγματος αμίνης – νερού, χωρίς όμως να έχει σημαντική απόκλιση.

### 2.3.3 Ενθαλπία απορρόφησης όξινων αερίων

Η ενθαλπία απορρόφησης ορίζεται ως η θερμότητα που απελευθερώνεται στη στήλη απορρόφησης κατά τη μετάβαση από φτωχό σε πλούσιο διάλυμα αμίνης (Kohl & Nielsen, 1997). Είναι πολύ σημαντική ιδιότητα γιατί καθορίζει τις ενεργειακές απαιτήσεις και το λειτουργικό κόστος της συνολικής μονάδας απορρόφησης.

Γενικά, η ενθαλπία απορρόφησης του H<sub>2</sub>S είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή του CO<sub>2</sub> στο ίδιο διάλυμα αμίνης. Σύμφωνα με τα πειράματα των Christensen et al. (1986) για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας

απορρόφησης του CO<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα DGA (10 έως 60 %wt), η θερμοκρασία και η μερική πίεση του CO<sub>2</sub> δεν έχουν μεγάλη επίδραση στη τιμή της ενθαλπίας. Ο κύριος παράγοντας που την καθορίζει είναι η συγκέντρωση του διαλύματος αμίνης. Επιπλέον, αποτελέσματα ερευνών υποδεικνύουν ότι η ενθαλπία απορρόφησης των όξινων αερίων είναι σταθερή μέχρι το σημείο κορεσμού του διαλύματος για την πλειοψηφία των αμινών (Kohl & Nielsen, 1997).

Τα πειραματικά δεδομένα για την DGA είναι περιορισμένα στη βιβλιογραφία. Οι Kohl & Nielsen (1997) παραθέτουν τιμές για την ενθαλπία απορρόφησης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S σε διάλυμα DGA τυπικής εμπορικής συγκέντρωσης, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τη συνολική θερμότητα που απελευθερώνεται κατά την απορρόφηση από 0  $\frac{\text{moles acid gas}}{\text{mol DGA}}$  έως τελικό loading 0.4  $\frac{\text{moles acid gas}}{\text{mol DGA}}$  στους 100°F. Η σύγκριση με την πρόβλεψη του Acid Gas θα πραγματοποιηθεί με αυτές τις τιμές.

Το HYSYS πραγματοποιεί υπολογισμούς ενθαλπίας στην υγρή φάση με την electrolyte – NRTL:

$$H^l = x_w \cdot H_w^l + x_s \cdot H_s^l + \sum_i x_i \cdot H_i^{\infty, aq} + H^{ex} \quad (2.50)$$

όπου  $x_w, x_s$  και  $x_i$  τα γραμμομοριακά κλάσματα του νερού, της αμίνης και της διαλυμένης ουσίας  $i$  αντίστοιχα,  $H_w^l$  η ενθαλπία του νερού στην υγρή φάση,  $H_s^l$  η ενθαλπία της αμίνης στην υγρή φάση,  $H_i^{\infty, aq}$  η ενθαλπία της διαλυμένης ουσίας  $i$  σε άπειρη αραίωση και  $H^{ex}$  η περίσσεια ενθαλπίας. Για την πρόβλεψη της ενθαλπίας απορρόφησης στο HYSYS, χρησιμοποιείται δοχείο εκτόνωσης με δύο ρεύματα εισόδου: το διάλυμα αμίνης 60% wt και το όξινο αέριο, CO<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>S ξεχωριστά. Οι ροές εισόδου ρυθμίζονται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται loading 0.4  $\frac{\text{mol acid gas}}{\text{mol amine}}$  στους 100°F. Η ενθαλπία απορρόφησης θεωρείται ίση με το κλάσμα της ροής θερμότητας  $Q$  του δοχείου προς την ποσότητα όξινου αερίου που απορροφήθηκε.

Πίνακας 1: Ενθαλπία απορρόφησης όξινου αερίου (CO<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>S) σε διάλυμα DGA 60% wt

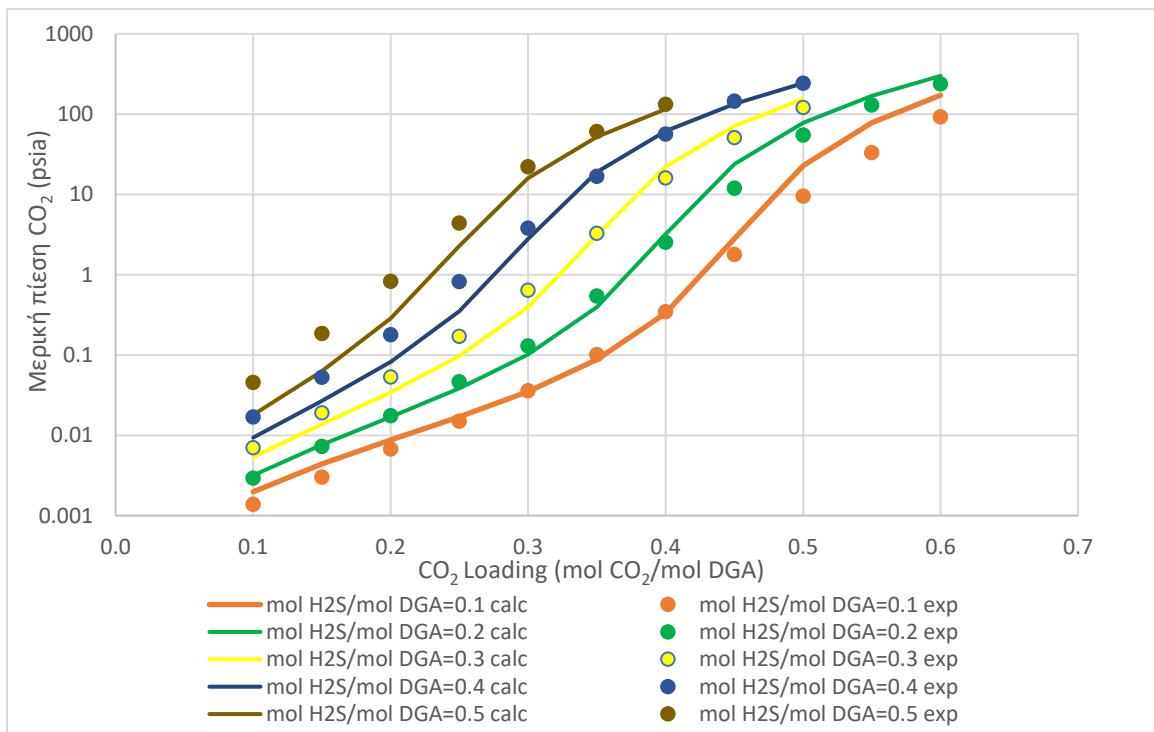
|                  | $\Delta H_{\text{exp}}$ (BTU/lb acid gas) | $\Delta H_{\text{calc}}$ (BTU/lb acid gas) | %  απόκλιση |
|------------------|---|--|-------------|
| CO <sub>2</sub>  | 820                                       | 803  | 2.1         |
| H <sub>2</sub> S | 675                                       | 728  | 7.9         |

Η απόκλιση του μοντέλου από τη βιβλιογραφική τιμή είναι μικρότερη από 8% και για τα δύο αέρια και φανερώνει ικανοποιητική πρόβλεψη, ειδικά για το CO<sub>2</sub>.

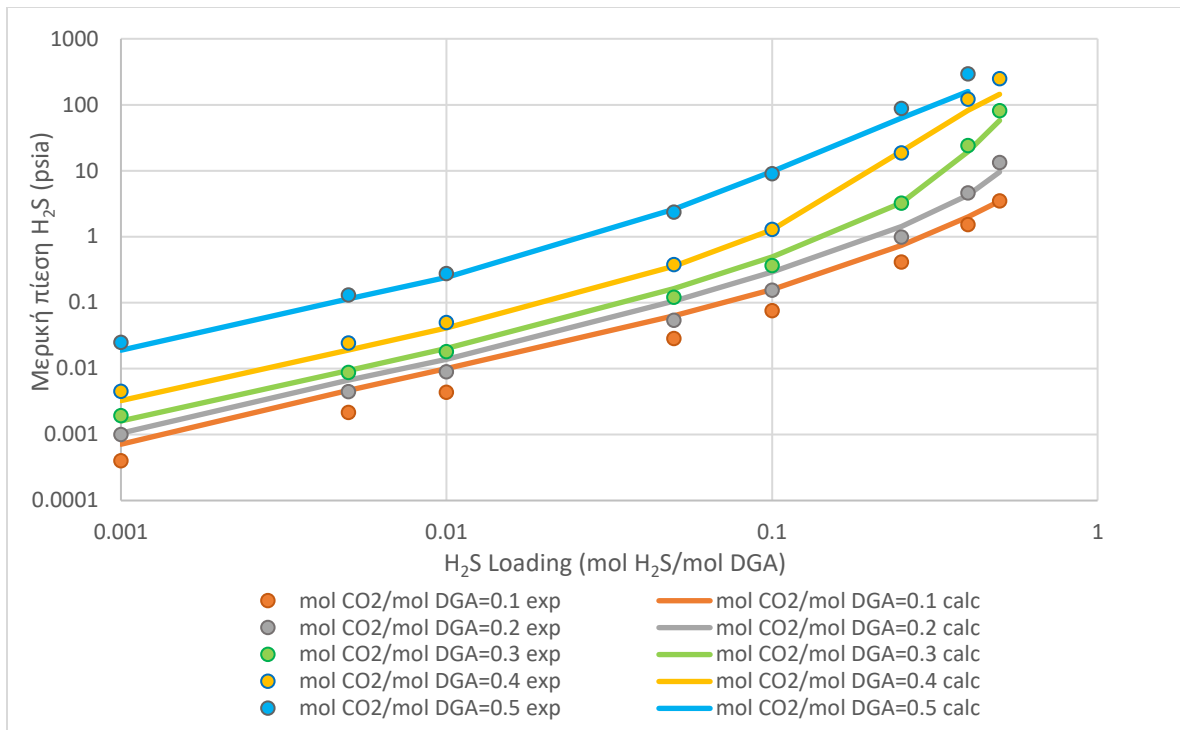
### 2.3.4 Ισορροπία φάσεων συστήματος CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S – DGA – H<sub>2</sub>O

Τα δεδομένα ισορροπίας φάσεων ουσιαστικά αφορούν τη μερική πίεση του όξινου αερίου σε ισορροπία με την υγρή φάση για διαφορετικά loading του διαλύματος αμίνης. Υπάρχουν περιορισμένα δημοσιευμένα πειραματικά δεδομένα για το σύστημα *DGA* – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>S – CO<sub>2</sub>, καθώς τα περισσότερα πειράματα έχουν γίνει σε συστήματα ενός όξινου αερίου. Η μοναδική πηγή που βρέθηκε η οποία αφορά μίγμα όξινων αερίων σε διάλυμα DGA είναι τα διαγράμματα των Dingman et al. (1983), τα οποία παραθέτουν οι Kohl & Nielsen (1997), για συγκέντρωση αμίνης 65% wt και θερμοκρασίες 100°F (~40°C) και 180°F (~80°C). Τα διαγράμματα αναπαριστούν τη μεταβολή της πίεσης του CO<sub>2</sub> ως συνάρτηση του loading του CO<sub>2</sub> στην υγρή φάση για σταθερό loading H<sub>2</sub>S και αντίστροφα.

Στους 100°F η πρόβλεψη του *Acid Gas* περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο τα δεδομένα των Dingman et al. για το μίγμα των όξινων αερίων. Η μεγαλύτερη απόκλιση για την μερική πίεση CO<sub>2</sub> παρατηρείται σε υψηλά loading H<sub>2</sub>S ( $> 0.3 \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol DGA}}$ ), ενώ για το H<sub>2</sub>S σε χαμηλά loading CO<sub>2</sub> ( $< 0.3 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol DGA}}$ ).



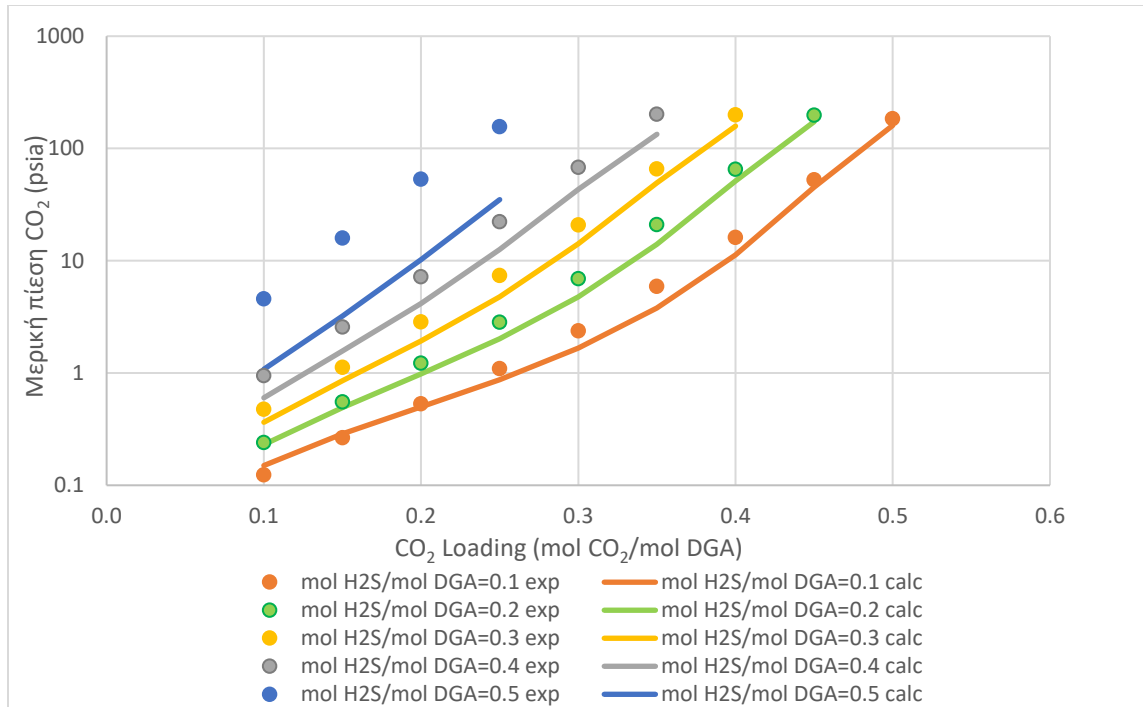
Διάγραμμα 5: Μερική πίεση CO<sub>2</sub> στην ισορροπία ως συνάρτηση του loading στους 100°F



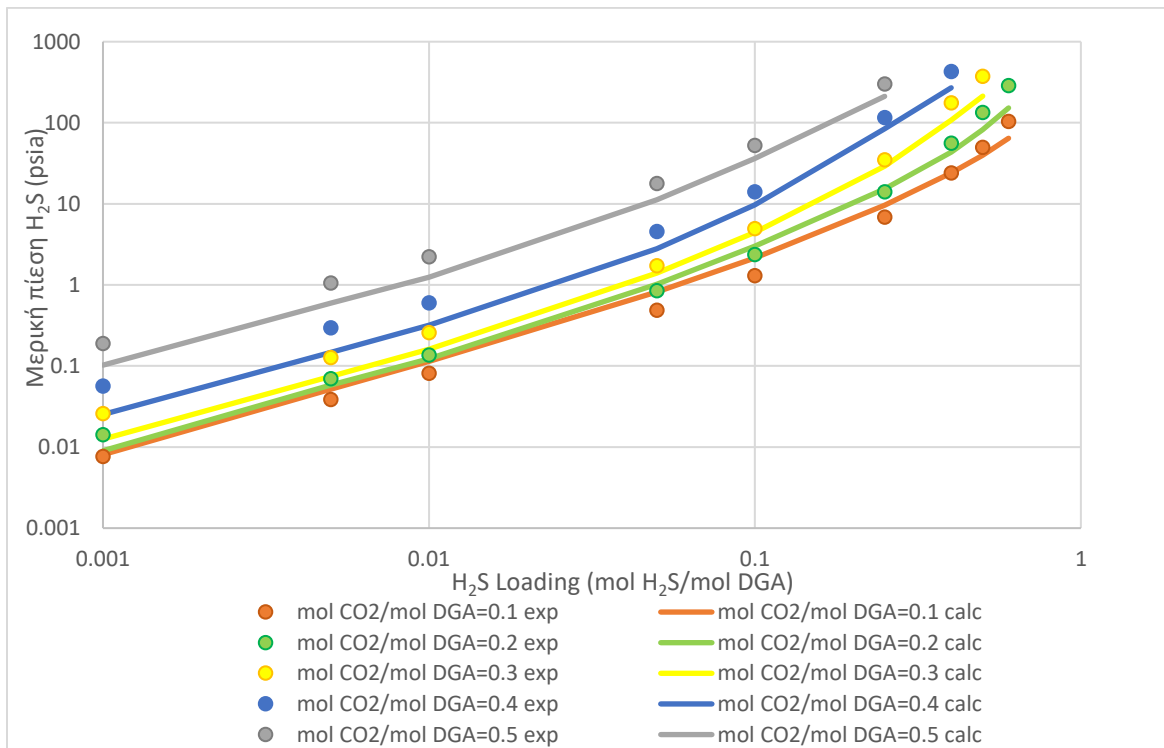
Διάγραμμα 6: Μερική πίεση H<sub>2</sub>S στην ισορροπία ως συνάρτηση του loading στους 100°F

Στην υψηλότερη θερμοκρασία, η πρόβλεψη του μοντέλου δεν είναι τόσο καλή όσο στους 100°F, αλλά είναι ικανοποιητική και για τα δύο όξινα αέρια. Η απόκλιση τείνει να αυξάνεται σε υψηλά loading, όπου το Acid Gas φαίνεται πως υποεκτιμά τη μερική πίεση των αερίων στην ισορροπία.





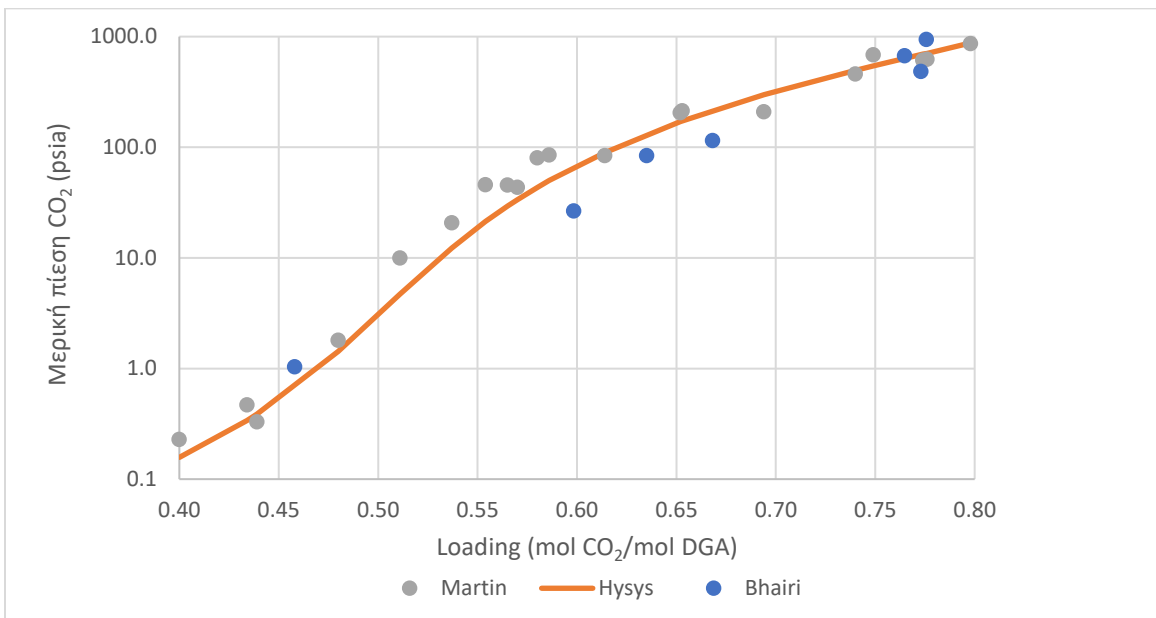
Διάγραμμα 7: Μερική πίεση CO<sub>2</sub> στην ισορροπία ως συνάρτηση του loading στους 180°F



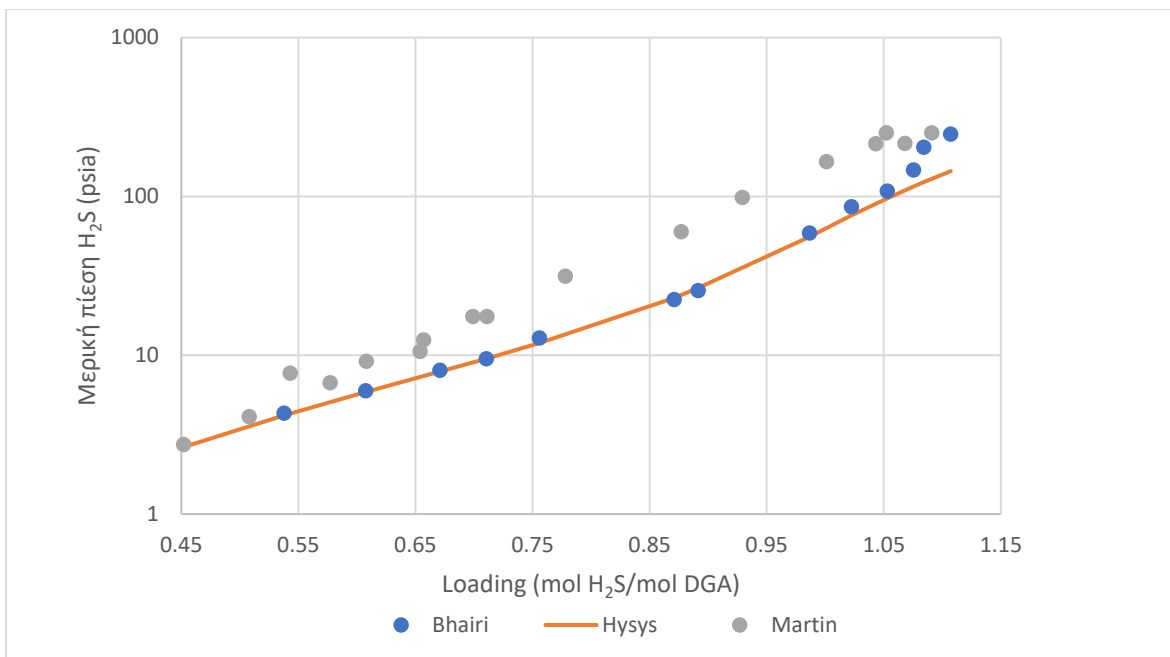
Διάγραμμα 8: Μερική πίεση H<sub>2</sub>S στην ισορροπία ως συνάρτηση του loading στους 100°F

Παρότι το φυσικό αέριο του Πρίνου περιέχει μίγμα  $CO_2$  και  $H_2S$ , λόγω έλλειψης δεδομένων, εξετάζονται ξεχωριστά οι προβλέψεις του *Acid Gas* για συστήματα ενός όξινου αερίου. Οι Martin et al. (1978) εξήγαγαν πειραματικά δεδομένα για τα συστήματα  $DGA - H_2O - CO_2$  και  $DGA - H_2O - H_2S$  σε διάλυμα 60% wt στους 50 και 100 °C (Joel L. Martin et al., 1978). Ο Bhairi (1984) εξήγαγε δεδομένα ισορροπίας για τα συστήματα  $DGA - H_2O - CO_2$  στους 40, 50 και 60 °C και  $DGA - H_2O - H_2S$  στους 40, 50, 60 και 80 °C για διαλύματα 40% και 60% wt (Bhairi, 1984).

Η πρόβλεψη του *Acid Gas* για κάθε σύστημα όξινου αερίου και διαλύματος DGA 60% wt στους 50°C αναπαρίσταται σε κοινό διάγραμμα με τα δεδομένα των δύο ερευνητών.



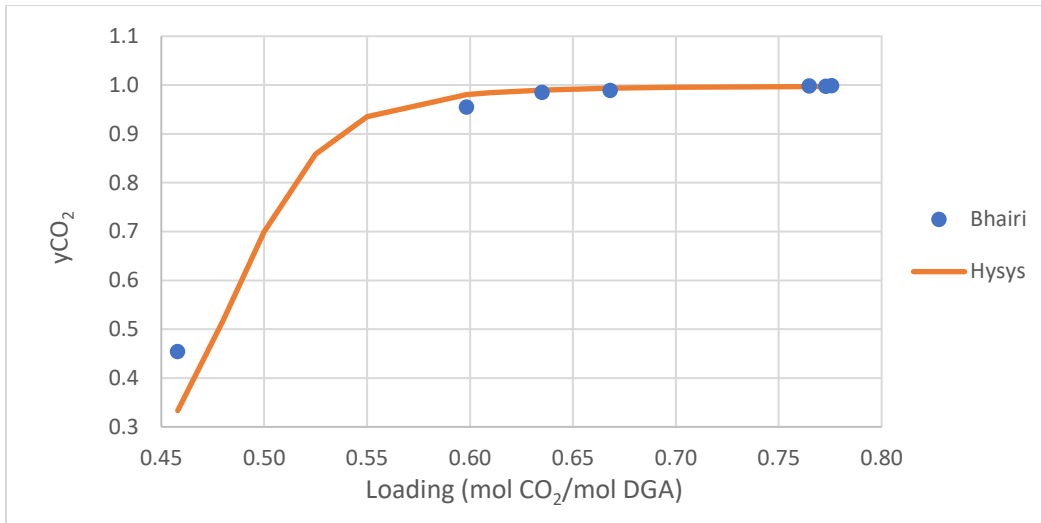
Διάγραμμα 9: Μερική πίεση  $CO_2$  στην ισορροπία σε σύστημα  $DGA - H_2O - CO_2$  στους 50°C



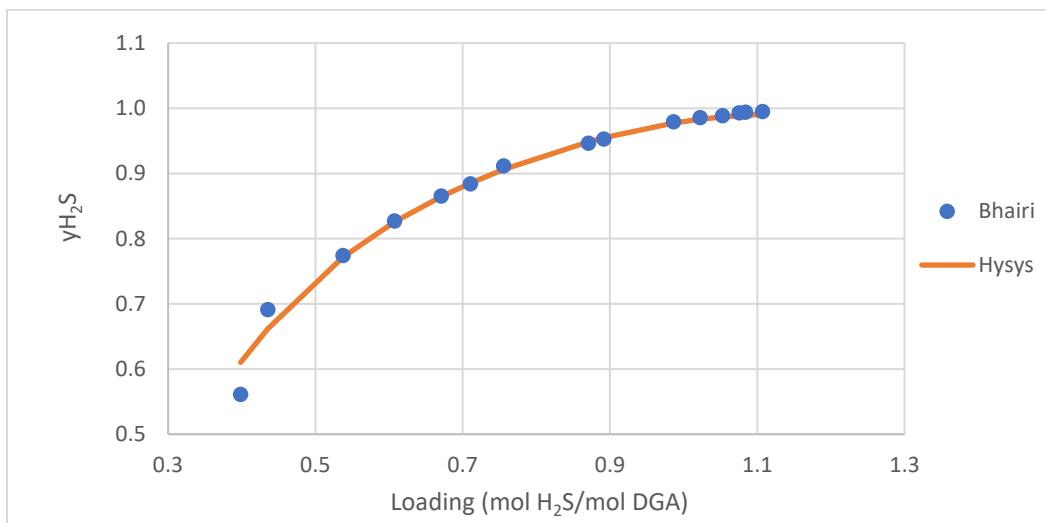
Διάγραμμα 10: Μερική πίεση H<sub>2</sub>S στην ισορροπία σε σύστημα DGA – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>S στους 50°C

Για το CO<sub>2</sub> εξετάστηκε εύρος loading 0.4 – 0.8  $\frac{mol\ CO_2}{mol\ DGA}$ . Η απόκλιση του *Acid Gas* από τα δεδομένα των Martin et al. (1978), κυμαίνεται από 1 έως 20% σε υψηλό loading, ενώ σε χαμηλότερα loading αυξάνεται. Τα δεδομένα του Bhairi, (1984) είναι λιγότερα σε αριθμό και παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόκλιση από την υπολογιζόμενη τιμή (5-87%). Η υπολογιζόμενη μερική πίεση του H<sub>2</sub>S από το *Acid Gas* συμφωνεί με τις πειραματικές τιμές του Bhairi, (1984), κυρίως σε loading έως 1.0  $\frac{mol\ H_2S}{mol\ DGA}$ , με απόκλιση μικρότερη από 15%. Αντίθετα, η απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα των Martin et al. (1978) είναι μεγάλη σε όλο το εύρος loading.

Γνωρίζοντας την ολική πίεση του κάθε συστήματος για τα δεδομένα του Bhairi, (1984) στην ίδια θερμοκρασία, υπολογίζεται το γραμμομοριακό κλάσμα του όξινου αερίου στην ατμώδη φάση και συγκρίνεται με την τιμή του *Acid Gas*. Η πρόβλεψη του μοντέλου είναι πολύ καλή και στα δύο συστήματα με απόκλιση μικρότερη από 5%.

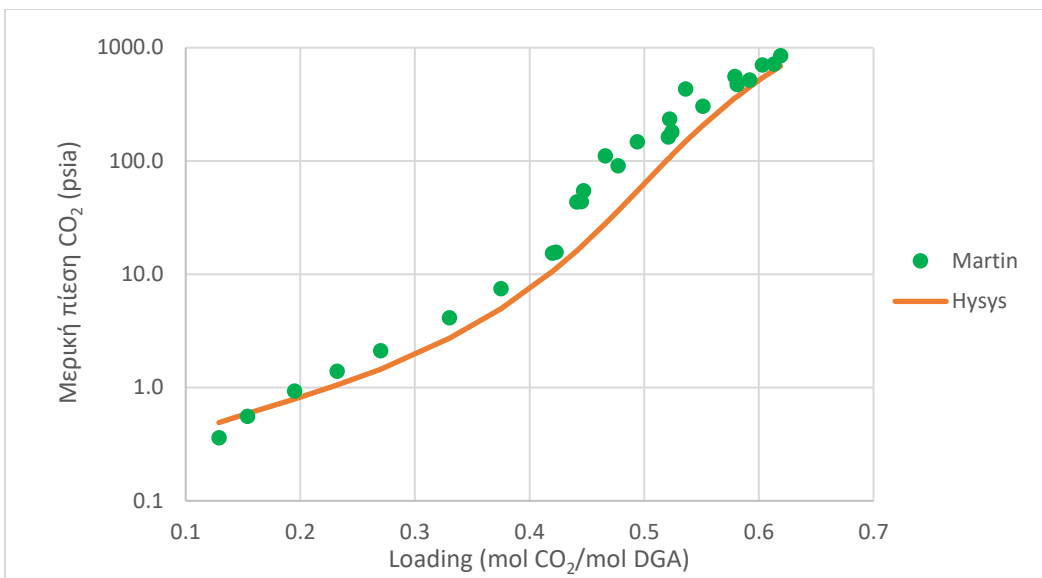


Διάγραμμα 11: Γραμμομοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> στην ατμώδη φάση στην ισορροπία για το σύστημα DGA – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> στους 50°C

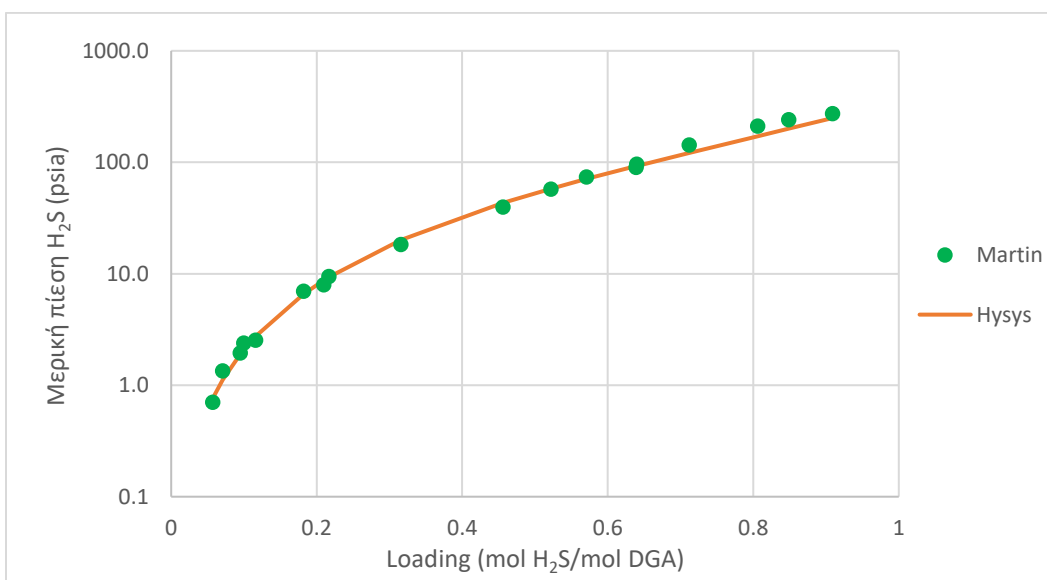


Διάγραμμα 12: Γραμμομοριακό κλάσμα H<sub>2</sub>S στην ατμώδη φάση στην ισορροπία για το σύστημα DGA – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>S στους 50°C

Στους 100°C, η πρόβλεψη του Acid Gas είναι πολύ καλή για το σύστημα του H<sub>2</sub>S και χειρότερη για το σύστημα του CO<sub>2</sub>, στο οποίο υποεκτιμά την μερική πίεση ειδικά σε υψηλό loading.

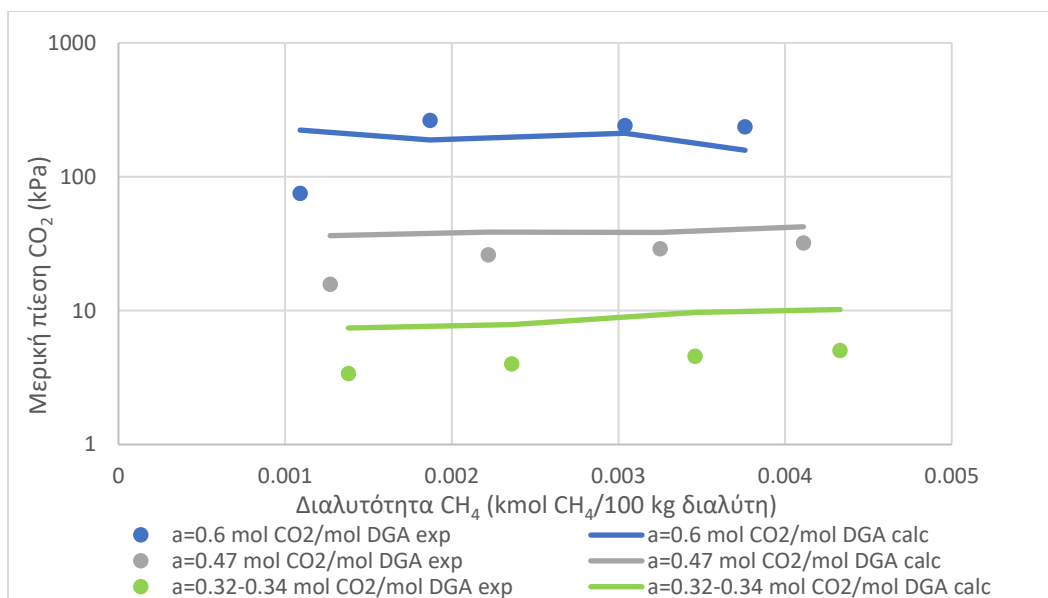


Διάγραμμα 13: Μερική πίεση CO<sub>2</sub> στην ισορροπία σε σύστημα DGA – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> στους 100°C

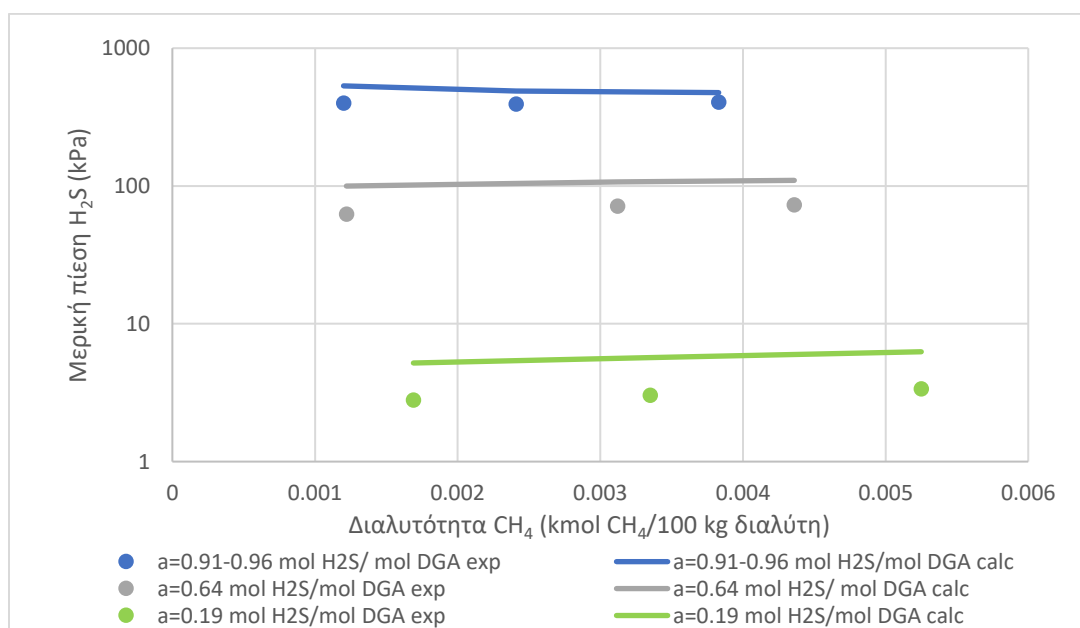


Διάγραμμα 14: Μερική πίεση H<sub>2</sub>S στην ισορροπία σε σύστημα DGA – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>S στους 100°C

Ορισμένα δεδομένα έχουν δημοσιευτεί από τους Jou & Mather (2017) σχετικά με την επίδραση του CH<sub>4</sub> στη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> και του H<sub>2</sub>S ξεχωριστά, σε διάλυμα DGA 30% wt στους 75°C. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η παρουσία του CH<sub>4</sub> στην υγρή φάση φαίνεται πως δεν επηρεάζει τη διαλυτότητα των όξινων αερίων, αφού η μερική πίεση τους τείνει να παραμένει σταθερή τόσο για τις πειραματικές, όσο για τις υπολογιζόμενες τιμές. Με άλλα λόγια, το CH<sub>4</sub> που συμπαρασύρεται στην υγρή φάση κατά την απορρόφηση δεν ωθεί τα όξινα αέρια προς την ατμώδη φάση, κάτι το οποίο δε θα ήταν επιθυμητό.



Διάγραμμα 15: Επίδραση της διαλυτότητας του  $CH_4$  στην υγρή φάση στη μερική πίεση  $CO_2$  στην ισορροπία



Διάγραμμα 16: Επίδραση της διαλυτότητας του  $CH_4$  στην υγρή φάση στη μερική πίεση  $H_2S$  στην ισορροπία

Συνολικά, η συμπεριφορά του *Acid Gas* ακολουθεί την πορεία των πειραματικών δεδομένων προβλέποντας ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις που μελετήθηκαν, φαίνεται πως το μοντέλο υποεκτιμά τη μερική πίεση των όξινων αερίων, δηλαδή προβλέπει ότι μεγαλύτερη ποσότητα τους έχει απορροφηθεί στην υγρή φάση συγκριτικά με τα πειραματικά στοιχεία. Λαμβάνοντας υπόψη όλη την αξιολόγηση που πραγματοποιήθηκε, κρίνεται ότι το μοντέλο *Acid Gas* δίνει αξιόπιστες προβλέψεις για τις σημαντικότερες ιδιότητες του συστήματος απορρόφησης.

## 2.4 Χημική ισορροπία

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση κατά την απορρόφηση CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S σε υδατικό διάλυμα DGA είναι οι εξής (Austgen, 1989):

Πίνακας 2: Αντιδράσεις χημικής απορρόφησης όξινων αερίων σε υδατικό διάλυμα DGA

|  |   |       |
|--|---|-------|
| Ιοντισμός του νερού  | $2 H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_3O^+$              | (i)   |
| Ιοντισμός διαλυμένου H <sub>2</sub> S                                    | $H_2S + H_2O \Leftrightarrow HS^- + H_3O^+$         | (ii)  |
|  | $HS^- + H_2O \Leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$       | (iii) |
| Πρωτονίωση DGA   | $DGAH^+ + H_2O \Leftrightarrow DGA + H_3O^+$        | (iv)  |
| Ιοντισμός διαλυμένου CO <sub>2</sub> (Σχηματισμός διττανθρακικού ιόντος) | $CO_2 + 2 H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$    | (v)   |
|  | $HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$ | (vi)  |
| Μετατροπή καρβαμικού ιόντος σε διττανθρακικό                             | $DGACOO^- + H_2O \Leftrightarrow DGA + HCO_3^-$     | (vii) |

Κατά την απορρόφηση, το H<sub>2</sub>S αντιδρά στιγμιαία με την αμίνη μέσω μιας αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίου, ενώ το CO<sub>2</sub> αντιδρά με δύο τρόπους. Υπάρχει ο αργός μηχανισμός σχηματισμού του διττανθρακικού ιόντος και ο γρήγορος μηχανισμός σχηματισμού του καρβαμικού ιόντος, που συμβαίνει μόνο σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες. Το γεγονός αυτό επηρεάζει τον σχετικό ρυθμό απορρόφησης των δύο αερίων στα διαφορετικά είδη αμινών. Για τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, οι συνολικοί ρυθμοί αντίδρασης των δύο αερίων είναι ισοδύναμοι. Αντίθετα, στις τριτοταγείς αμίνες εμφανίζεται επιλεκτικότητα στο H<sub>2</sub>S, επειδή η απορρόφηση του CO<sub>2</sub> γίνεται αποκλειστικά μέσω του αργού μηχανισμού αντίδρασης.

Η μεγάλη θερμότητα απορρόφησης που χαρακτηρίζει τη διεργασία, κυρίως με πρωτοταγείς αμίνες, όπως η MEA και η DGA, οφείλεται στην εκλυόμενη θερμότητα κατά τον σχηματισμό του καρβαμικού ιόντος. Για αυτό τον λόγο, οι τριτοταγείς αμίνες παρουσιάζουν χαμηλότερη θερμότητα απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης σχηματισμού του καρβαμικού ιόντος υποδεικνύει ότι η χωρητικότητα ή αλλιώς το σημείο κορεσμού του διαλύματος DGA σε CO<sub>2</sub> είναι  $0.5 \frac{mol CO_2}{mol DGA}$ . Υψηλότερο loading μπορεί να επιτευχθεί με την υδρόλυση του καρβαμικού ιόντος σε αμίνη και διττανθρακικά ιόντα, μειώνοντας έτσι την θερμότητα απορρόφησης (Mitra, 2015; Rochelle et al., 2011).

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την απορρόφηση είναι αντιδράσεις ισορροπίας και η καθεμία χαρακτηρίζεται από τη δική της σταθερά ισορροπίας  $K_{eq}$ . Στο πακέτο *Acid Gas – Chemical Solvents*, ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας γίνεται μέσω της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης (AspenTech):

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G_r}{RT} \quad (2.51)$$





Πίνακας 3: Ενδεικτική σύσταση όξινου φυσικού αερίου

| Συστατικό        | % mol (ξηρή βάση) |
|------------------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>  | 1.1               |
| H <sub>2</sub> S | 14                |
| CH <sub>4</sub>  | 56                |
| C <sub>6+</sub>  | 0.87              |

Πίνακας 4: Δεδομένα ρευμάτων εισόδου στη στήλη απορρόφησης

| Όξινο φυσικό αέριο (sour gas)                       |       |
|---|-------|
| Θερμοκρασία (°C)                                    | 21    |
| Πίεση (bar)   | 8.5   |
| Κανονική ογκομετρική παροχή<br>(Nm <sup>3</sup> /h) | 12900 |
| Φτωχό διάλυμα αμίνης (lean DGA)                     |       |
| Θερμοκρασία (°C)                                    | 56    |
| Μαζική παροχή (tonnes/h)                            | 76    |
| Συγκέντρωση αμίνης (% wt)                           | 61    |

Η στήλη απορρόφησης προσομοιώνεται με το μοντέλο Absorber του HYSYS, το δοχείο εκτόνωσης ως απλός Separator και η στήλη αναγέννησης ως Distillation Column, που διαθέτει μερικό συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα. Η απορρόφηση πραγματοποιείται στην πίεση της αέριας τροφοδοσίας και σε loading  $0.2 \frac{\text{moles acid gas}}{\text{mole DGA}}$ . Για να βρεθούν οι θεωρητικές βαθμίδες των στηλών έγινε προσαρμογή στα δεδομένα σύστασης των αερίων προϊόντων.

Πίνακας 5: Συνθήκες λειτουργίας στηλών και δοχείου εκτόνωσης

| Στήλη απορρόφησης (Absorber)  |     |
|-------------------------------|-----|
| Βαθμίδες                      | 13  |
| Πίεση πυθμένα (bar)           | 8.5 |
| Πτώση πίεσης (bar)            | 0.1 |
| Δοχείο εκτόνωσης (Flash Tank) |     |
| Πίεση (bar)                   | 5.2 |
| Στήλη αναγέννησης (Stripper)  |     |
| Βαθμίδες                      | 12  |
| Πίεση πυθμένα (bar)           | 1.8 |
| Πτώση πίεσης (bar)            | 0.1 |
| Λόγος αναρροής (κατά μάζα)    | 1.3 |
| Θερμοκρασία συμπυκνωτήρα (°C) | 36  |

Για την σύγκλιση των στηλών απορρόφησης και αναγέννησης είναι πολύ σημαντικός ο παράγοντας Damping, ο οποίος ελέγχει το βήμα που χρησιμοποιεί ο προσομοιωτής για την προσέγγιση της λύσης. Το HYSYS διαθέτει ως προεπιλογή σταθερό παράγοντα Damping (Fixed), αλλά στην προκειμένη περίπτωση η σύγκλιση επιτεύχθηκε με Adaptive παράγοντα Damping, ο οποίος ρυθμίζεται αυτόματα από το HYSYS έτσι ώστε να συγκλίνει η στήλη.

Ορισμένη ποσότητα διαλύτη διαφεύγει από το σύστημα μαζί με τα αέρια ρεύματα εξόδου. Η αναπλήρωση αμίνης και νερού στο σύστημα γίνεται με την προσθήκη του Makeup Block, το οποίο υπολογίζει τις παροχές αμίνης και νερού αναπλήρωσης, αποφεύγοντας έτσι προβλήματα σύγκλισης. Για να γίνει ο υπολογισμός, χρειάζεται να καθοριστούν η σύσταση και η παροχή του εξερχόμενου ρεύματος αμίνης..

Ολοκληρώνοντας την προσομοίωση, υπολογίζονται οι ανακτήσεις του H<sub>2</sub>S και του CO<sub>2</sub> στο όξινο αέριο και η ανάκτηση των ελαφριών υδρογονανθράκων (μεθάνιο έως και κανονικό βουτάνιο) στο γλυκό αέριο, σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\% \text{ Ελαφριοί υδρογονάνθρακες} = \frac{\sum_i n_{i,sweet\ gas}}{\sum_i n_{i,sour\ gas}} \cdot 100 \quad (2.52)$$

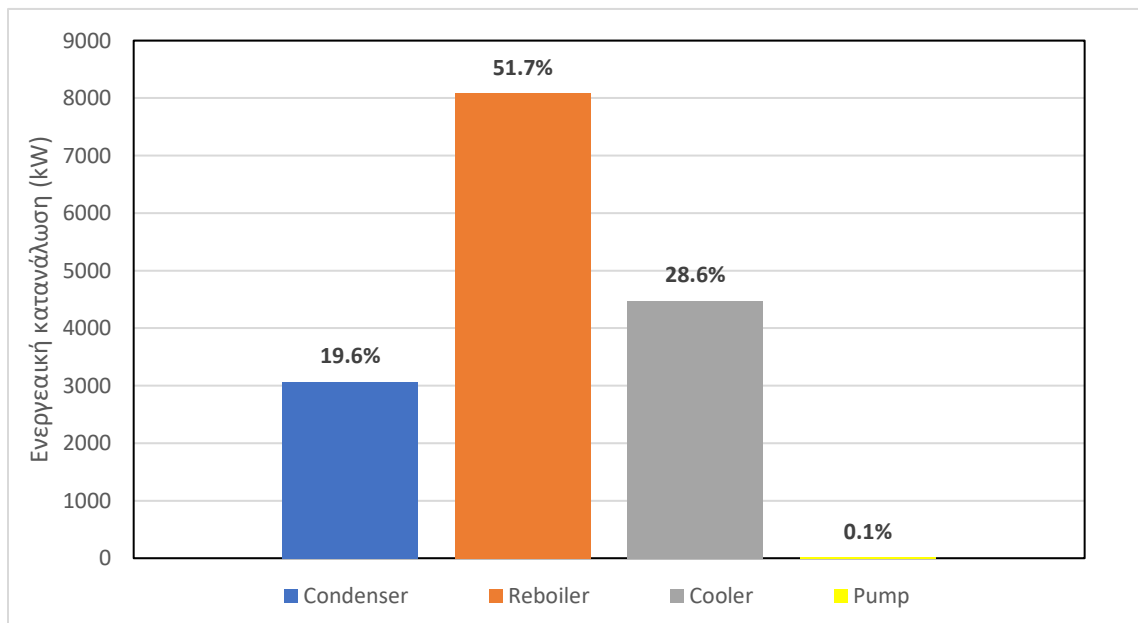
$$\% \text{ CO}_2 = \frac{n_{\text{CO}_2,acid\ gas}}{n_{\text{CO}_2,sour\ gas}} \cdot 100 \quad (2.53)$$

$$\% \text{ H}_2\text{S} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S},acid\ gas}}{n_{\text{H}_2\text{S},sour\ gas}} \cdot 100 \quad (2.54)$$

Πίνακας 6: % Ανακτήσεις υδρογονανθράκων και όξινων αερίων

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| Ελαφριοί υδρογονάνθρακες | 99.65% |
| H <sub>2</sub> S         | 99.98% |
| CO <sub>2</sub>          | 99.93% |

Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι το διάλυμα DGA επιτυγχάνει πολύ υψηλή ανάκτηση όξινων αερίων σε χαμηλή πίεση απορρόφησης, ενώ ταυτόχρονα δεν παρασύρονται ελαφριοί υδρογονάνθρακες στο διάλυμα αμίνης.



Διάγραμμα 17: Ανάλυση ενεργειακών απαιτήσεων μονάδας χημικής απορρόφησης

Στο διάγραμμα 17 φαίνονται οι ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας σε ψύξη, θέρμανση και έργο, καθώς και η συνεισφορά τους στη συνολική ενεργειακή κατανάλωση. Κατά σειρά παρουσιάζονται τα φορτία του συμπυκνωτήρα και του αναβραστήρα της στήλης αναγέννησης, του εναλλάκτη που ψύχει το φτωχό διάλυμα αμίνης στη θερμοκρασία απορρόφησης και της αντλίας που ρυθμίζει την πίεση του φτωχού

διαλύματος αμίνης πριν την απορρόφηση. Το πιο ενεργοβόρο τμήμα της απορρόφησης, όπως είναι αναμενόμενο, είναι ο αναβραστήρας της στήλης αναγέννησης όπου απαιτείται θερμότητα για την αναγέννηση της αμίνης και καλύπτει σχεδόν το 50% της συνολικής κατανάλωσης. Ακολουθεί η ενέργεια που χρειάζεται για ψύξη, ενώ το έργο της αντλίας είναι αμελητέο.

Σε αυτό το σημείο γίνεται έλεγχος της παραδοχής για τους υδρογονάνθρακες που είναι βαρύτεροι από το πεντάνιο. Διατηρώντας σταθερή τη σύστασή αυτού του συστατικού στη τροφοδοσία, προσομοιώνεται ως ένας υδρογονάνθρακας βαρύτερος από το εξάνιο και παρατηρείται πως μεταβάλλεται η κατανομή του στις εξόδους των στηλών αναγέννησης και απορρόφησης.

*Πίνακας 7: % Ανάκτηση συστατικού C<sub>6+</sub> για διαφορετικούς υδρογονάνθρακες στις στήλες απορρόφησης και αναγέννησης*

|                         | Γλυκό αέριο (Sweet gas) | Όξινο αέριο (Acid gas) |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| C <sub>6+</sub> = n-C6  | 99.20%                  | 0.60%                  |
| C <sub>6+</sub> = n-C7  | 98.97%                  | 0.81%                  |
| C <sub>6+</sub> = n-C8  | 98.51%                  | 1.22%                  |
| C <sub>6+</sub> = n-C10 | 98.14%                  | 1.54%                  |
| C <sub>6+</sub> = n-C12 | 98.65%                  | 1.05%                  |

Όσο βαρύτερο θεωρηθεί ότι είναι αυτό το συστατικό, τόσο λιγότερη ποσότητα εξέρχεται με το γλυκό φυσικό αέριο και περισσότερη καταλήγει στο όξινο αέριο. Βέβαια, η μεταβολή στην ανάκτηση είναι αμελητέα, καθώς δε ξεπερνά το 1%, οπότε θεωρείται ότι η παραδοχή που έχει γίνει είναι αποδεκτή.

## 2.6 Βιβλιογραφία

1. Aspen Technology Inc. (2001). *Physical Property Methods and Models 11.1*.
2. AspenTech. (n.d.). Help Hysys.
3. Bhairi, A. M. (1984). *EXPERIMENTAL EQUILIBRIUM BETWEEN ACID GASES AND ETHANOLAMINE SOLUTIONS*.
4. Chang, Y.-T., & Dymont, J. (2018). *Jump Start Guide: Acid Gas Cleaning in Aspen HYSYS® A Brief Tutorial (and supplement to and online documentation)*.
5. Chen, C.-C., & Evans, L. B. (1986). *A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690320311>
6. Christensen, S. P., Christensen, J. J., & Izatt, R. M. (1986). *ENTHALPIES OF SOLUTION OF CARBON DIOXIDE IN AQUEOUS DIGLYCOLAMINE SOLUTIONS*.
7. David Michael Austgen Jr. (1989). *A Model of Vapor - Liquid Equilibria For Acid Gas - Alkanolamine - Water Systems*.
8. Henni, A., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A., & Mather, A. E. (2001). Volumetric properties and viscosities for aqueous diglycolamine solutions from 25°C to 70°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46(1), 56–62. <https://doi.org/10.1021/je000136c>
9. Joel L. Martin, Frederick D. Otto, & Alan E. Mather. (1978). Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in a Diglycolamine Solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23.
10. Jou, F.-Y., & Mather, A. E. (2017). Effect of Methane on the Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in Alkanolamine Solutions. *Journal of Natural Gas Engineering*, 1(2), 141–147. <https://doi.org/10.7569/jnge.2016.692504>
11. Klepáčová, K., Huttenhuis, P. J. G., Derks, P. W. J., & Versteeg, G. F. (2011). Vapor pressures of several commercially used alkanolamines. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(5), 2242–2248. <https://doi.org/10.1021/je101259r>
12. Kohl A. & Nielsen R. (1997). *Gas Purification 5th Edition*, Gulf Publishing Company, Houston Texas
13. Mark Leon Posey. (1996). *Thermodynamic Model for Acid Gas Loaded Aqueous Alkanolamine Solutions*. The University of Texas at Austin.
14. Mitra, S. (2015). *A technical report on gas sweetening system Influence of Turbulent Dispersion on Transition in Multiphase Flows View project A Technical Report on Gas Sweetening by Amines*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2061.9360>

15. Pinto, D. D. D., & Knuutila, H. K. (2019). Density calculations of aqueous amine solutions using an excess Gibbs based model. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36(3), 1075–1087.  
<https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190363s20180588>
16. Rochelle, G. T., Alper, H. S., Bryant, S. L., Korgel, B. A., & Ganesan, V. (2011). *Carbon Dioxide Thermodynamics, Kinetics, and Mass Transfer in Aqueous Piperazine Derivatives and Other Amines Committee*.
17. Sadegh. (2013). General rights Acid Gas Removal from Natural Gas with Alkanolamines A Modeling and Experimental Study. In *Downloaded from orbit.dtu.dk on* (Vol. 14).
18. Song, Y., & Chen, C. C. (2009). Symmetric electrolyte nonrandom two-liquid activity coefficient model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(16), 7788–7797. <https://doi.org/10.1021/ie9004578>
19. Verevkin, S. P., Tong, B., Welz-Biermann, U., & Chernyak, Y. (2011). Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of low-volatile alkanolamines. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(12), 4400–4406. <https://doi.org/10.1021/je2002489>
20. Vonniederhausern, D. M., Wilson, G. M., & Giles, N. F. (2006). Critical point and vapor pressure measurements for 17 compounds by a low residence time flow method. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(6), 1990–1995. <https://doi.org/10.1021/je060269j>
21. Weiland, R. H., Chakravarty, T., & Mather, A. E. (1993). Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines. In *Ind. Eng. Chem. Res* (Vol. 32). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
22. Zhang, Y., & Chen, C. C. (2011). Thermodynamic modeling for CO<sub>2</sub> absorption in aqueous MDEA solution with electrolyte NRTL model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(1), 163–175.  
<https://doi.org/10.1021/ie1006855>

### Κεφάλαιο 3: Οικονομική ανάλυση

Η οικονομική αξιολόγηση της μονάδας βασίζεται στο ετήσιο κόστος ανά μονάδα προϊόντος (*Total Annual Product Cost – TAPC*). Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα εξεταστεί το κόστος της μονάδας ως προς το ανακτώμενο όξινο αέριο, επομένως, υπολογίζεται το απαιτούμενο κόστος για να ανακτηθεί ένας τόνος όξινων αερίων από το φυσικό αέριο, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (Turton, 2012):

$$TAPC \left[ \frac{\text{€}}{\text{tn}} \right] = \frac{COM_d}{\text{παροχή όξινων αερίων}} \quad (3.1)$$

*Εξίσωση 1: Ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων*

όπου  $COM_d$  το συνολικό ετήσιο κόστος παραγωγής, στο οποίο δε λαμβάνονται υπόψη οι αποσβέσεις. Η ετήσια παροχή των όξινων αερίων προκύπτει από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.



### 3.1 Ετήσιο κόστος παραγωγής

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται οι παράγοντες που καθορίζουν το κόστος παραγωγής και οι υπολογισμοί γίνονται με βάση τη μεθοδολογία του Turton (Turton, 2012). Για την εκτίμηση του κόστους, χρειάζονται πληροφορίες για τις συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης, μια εκτίμηση του πάγιου κόστους και του κόστους εργασίας.

Το κόστος παραγωγής προκύπτει από το άθροισμα τριών ειδών κόστους: τα άμεσα κόστη παραγωγής (*DMC, Direct Manufacturing Costs*), που μεταβάλλονται με τη δυναμικότητα της μονάδας, τα σταθερά κόστη (*FMC, Fixed Manufacturing Costs*), τα οποία δεν εξαρτώνται από τη δυναμικότητα και τα γενικά έξοδα (*GE, General Expenses*), που αφορούν τις διοικητικές λειτουργίες.

$$COM_d \left[ \frac{\text{€}}{\text{yr}} \right] = DMC + FMC + GE \quad (3.2)$$

Κάθε κατηγορία κόστους, υπολογίζεται με βάση τις εκτιμήσεις για τα επιμέρους κόστη:

$$DMC = C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 1.3 C_{OL} + 0.069 TACI + 0.03 COM_d \quad (3.3)$$

$$FMC = 0.708 C_{OL} + 0.068 TACI \quad (3.4)$$

$$GE = 0.177 C_{OL} + 0.009 TACI + 0.16 COM_d \quad (3.5)$$

όπου:

- *TACI*: Συνολική ετήσια πάγια επένδυση (Total Annual Capital Investment)
- *C<sub>OL</sub>*: Κόστος εργασίας (Operating Labor)
- *C<sub>UT</sub>*: Κόστος βοηθητικών παροχών (Utilities)
- *C<sub>WT</sub>*: Κόστος διαχείρισης αποβλήτων (Waste Treatment)
- *C<sub>RM</sub>*: Κόστος πρώτων υλών (Raw Materials)

Έτσι, το ετήσιο κόστος παραγωγής προκύπτει από τη σχέση:

$$COM_d = 0.18 TACI + 2.73 C_{OL} + 1.23 (C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (3.6)$$

*Εξίσωση 2: Ετήσιο κόστος παραγωγής*

#### 3.1.1 Συνολική ετήσια πάγια επένδυση

Η συνολική πάγια επένδυση περιλαμβάνει το πάγιο κόστος εγκατάστασης (*FCC, Fixed Capital Cost*) και το κόστος αγοράς του διαλύτη που απαιτείται για να ολοκληρωθεί ένας κύκλος απορρόφησης κατά

την εκκίνηση της μονάδας (*Startup Cost*). Η εκτίμηση της επένδυσης ανάγεται σε ετήσια βάση, θεωρώντας έναν χρονικό ορίζοντα δέκα χρόνων λειτουργίας, χωρίς να ληφθούν υπόψη οι αποσβέσεις.

$$TACI \left[ \frac{\text{€}}{\text{yr}} \right] = \frac{FCC + Startup Cost}{10} \quad (3.7)$$

#### 3.1.1.1 Εκτίμηση πάγιου κόστους εγκατάστασης FCC

Η εκτίμηση του πάγιου κόστους στη χημική βιομηχανία, συνήθως βασίζεται στο κόστος αγοράς του βασικού εξοπλισμού της διεργασίας, ενώ τα κόστη των εργασιών για την κατασκευή της μονάδας προκύπτουν ως παράγοντες του κόστους εξοπλισμού. Η ακρίβεια της εκτίμησης εξαρτάται από την αξιοπιστία των δεδομένων κόστους εξοπλισμού και από το στάδιο στο οποίο βρίσκεται ο σχεδιασμός. Για έναν προκαταρκτικό σχεδιασμό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συσχετίσεις κόστους της βιβλιογραφίας, για τις οποίες χρειάζεται διαστασιολόγηση του εξοπλισμού.

Η κοστολόγηση μιας μονάδας μπορεί επίσης να γίνει με διαθέσιμα εμπορικά λογισμικά, όπως το Aspen Capital Cost Estimator (ACCE) της AspenTech, το οποίο περιλαμβάνεται στα τυπικά πακέτα Aspen HYSYS. Η κοστολόγηση στο ACCE, δεν γίνεται με την παραγοντική μέθοδο, αλλά πραγματοποιείται μια αναλυτική εκτίμηση με βάση το κόστος των υλικών και της εργασίας. Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται έχουν αναπτυχθεί από δεδομένα κατασκευαστών και ανανεώνονται ετησίως.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, το πάγιο κόστος της μονάδας απορρόφησης υπολογίζεται με την παραγοντική μέθοδο των Sinnott & Towler, 2020, η οποία βασίζεται στο κόστος αγοράς του εξοπλισμού. Τα υπόλοιπα κόστη προκύπτουν πολλαπλασιάζοντας το κόστος εξοπλισμού με ένα σύνολο παραγόντων εγκατάστασης. Το κόστος αγοράς του εξοπλισμού υπολογίζεται από συσχετίσεις της βιβλιογραφίας, αφού προηγηθεί διαστασιολόγηση, με τη βοήθεια του HYSYS και των ισοζυγίων ενέργειας, και επιλογή του κατάλληλου υλικού κατασκευής.

Πίνακας 8: Τυπικοί παράγοντες για την εκτίμηση του πάγιου κόστους εγκατάστασης επεξεργασίας ρευστών  
(Sinnott & Towler, 2020)

| Παράγοντας                        | Τιμή |
|-----------------------------------|------|
| Ανέγερση εξοπλισμού $f_{er}$      | 0.3  |
| Σωληνώσεις $f_p$                  | 0.8  |
| Όργανα και έλεγχος $f_i$          | 0.3  |
| Ηλεκτρολογικά $f_{el}$            | 0.2  |
| Εργασία πολιτικού μηχανικού $f_c$ | 0.3  |
| Κτίρια $f_s$                      | 0.2  |
| Μόνωση και βαφή $f_l$             | 0.1  |

Οι παράγοντες που αναγράφονται παραπάνω, αφορούν εγκαταστάσεις που κατασκευάζονται από κοινό χάλυβα (Carbon Steel – CS). Σε περίπτωση που απαιτείται η χρήση άλλου υλικού σε ορισμένα ή σε όλα τα είδη εξοπλισμού, τότε εισάγεται στους υπολογισμούς ο παράγοντας κόστους υλικού  $f_m$ . Τυπικές τιμές για ορισμένα συνήθη κατασκευαστικά υλικά δίνονται στον πίνακα 9. Στην περίπτωση της μονάδας του Πρίνου, όπου είναι έντονη η παρουσία των όξινων αερίων και υπάρχει υψηλός κίνδυνος διάβρωσης του εξοπλισμού, όλος ο εξοπλισμός κατασκευάζεται από ανοξείδωτο χάλυβα (304 Stainless Steel – SS).

Πίνακας 9: Παράγοντας κόστους υλικών  $f_m$ , με υλικό αναφοράς τον κοινό χάλυβα (Sinnott & Towler, 2020)

| Υλικό                              | Παράγοντας |
|------------------------------------|------------|
| Κοινός χάλυβας (CS)                | 1.0        |
| Ανοξείδωτος χάλυβας 304 (304 - SS) | 1.3        |
| Αλουμίνιο και μπρούτζο             | 1.07       |

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, προκύπτει το πάγιο κόστος του εξοπλισμού:

$$C = \sum_i C_{e,i,CS} [(1 + f_p) f_m + (f_{er} + f_{el} + f_i + f_c + f_s + f_l)] \quad (3.8)$$

Εξίσωση 3: Πάγιο κόστος εξοπλισμού

όπου  $C_{e,i,CS}$  το κόστος αγοράς εξοπλισμού από κοινό χάλυβα. Για να υπολογιστεί το πάγιο κόστος της εγκατάστασης (FCC), συμπεριλαμβάνονται επιπλέον κόστη για επέκταση και βελτίωση της υπάρχουσας εγκατάστασης (Offsites), για αναλυτικό σχεδιασμό εξοπλισμού και επίβλεψη (Design & Engineering) και

για τυχόν αποκλίσεις (Contingency). Τα παραπάνω κόστη εκφράζονται ως παράγοντες του κόστους εξοπλισμού.

$$FCC = C (1 + OS)(1 + D\&E + X) \quad (3.9)$$

Πίνακας 10: Επιπλέον παράγοντες κόστους

| Παράγοντας                 | Τιμή |
|----------------------------|------|
| Offsites (OS)              | 0.3  |
| Design & Engineering (D&E) | 0.3  |
| Contingency (X)            | 0.1  |

Τα δεδομένα κοστολόγησης που χρησιμοποιήθηκαν έχουν ως έτος αναφοράς το 2007, οπότε το κόστος που προέκυψε πρέπει να αναχθεί στο παρόν. Η αναγωγή γίνεται με τη βοήθεια του αδιάστατου δείκτη CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index), ο οποίος εκφράζει τη μεταβολή του κόστους που απαιτείται για την ανέγερση μιας χημικής μονάδας στο βάθος του χρόνου. Οι δείκτες που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στον πίνακα 11:

Πίνακας 11: Τιμές του δείκτη CEPCI για την αναγωγή του κόστους εξοπλισμού στο παρόν  
("Cost Indices – Towering Skills.", 2021)

| Έτος            | CEPCI |
|-----------------|-------|
| 2007            | 525.4 |
| 2021            | 708.0 |
| Ιανουάριος 2022 | 797.6 |

Έτσι, το κόστος που υπολογίστηκε ανάγεται στο παρόν, με βάση την παρακάτω σχέση:

$$FCC(@Jan\ 2022) = FCC(@2007) \cdot \frac{CEPCI\ Jan\ 2022}{CEPCI\ 2007} \quad (3.10)$$

Κόστος αγοράς εξοπλισμού

Το κόστος αγοράς εξοπλισμού  $C_e$  υπολογίζεται με βάση το χαρακτηριστικό μέγεθος  $S$ , το οποίο διαφέρει ανάλογα με το είδος του εξοπλισμού (Turton, 2012):

$$C_e = \alpha + b \cdot S^n \quad (3.11)$$

με  $a$  και  $b$  σταθερές κόστους και  $n$  ο εκθέτης κάθε είδους εξοπλισμού. Το χαρακτηριστικό μέγεθος  $S$  έχει ένα εύρος τιμών στο οποίο η εκτίμηση του κόστους θεωρείται αξιόπιστη. Οι τιμές των σταθερών, το εύρος εφαρμογής των εξισώσεων για το μέγεθος  $S$  και η αντιστοίχιση του εξοπλισμού της χημικής απορρόφησης στα είδη εξοπλισμού συνοψίζονται στον πίνακα 12:

Πίνακας 12: Συντελεστές υπολογισμού κόστους αγοράς εξοπλισμού (Sinnott & Towler, 2020)

| Είδος εξοπλισμού                    | Μονάδες S                   | Ελάχιστο S | Μέγιστο S | a      | b     | n    |
|-------------------------------------|-----------------------------|------------|-----------|--------|-------|------|
| Κατακόρυφο δοχείο πίεσης            | Μάζα κελύφους (kg)          | 120        | 250000    | 15000  | 68    | 0.85 |
| Φυγοκεντρικός συμπιεστής            | Ισχύς (kW)                  | 75         | 30000     | 490000 | 16800 | 0.6  |
| Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U | Επιφάνεια (m <sup>2</sup> ) | 10         | 1000      | 24000  | 46    | 1.2  |
| Kettle αναβραστήρας σωλήνων τύπου U | Επιφάνεια (m <sup>2</sup> ) | 10         | 500       | 25000  | 340   | 0.9  |
| Φυγοκεντρική αντλία                 | Ροή (L/s)                   | 0.2        | 126       | 6900   | 206   | 0.9  |
| Δίσκοι στήλης με βαλβίδες           | Διάμετρος (m)               | 0.5        | 5         | 180    | 340   | 1.9  |

#### Διαστασιολόγηση

Η τιμή του χαρακτηριστικού μεγέθους  $S$  στα περισσότερα είδη εξοπλισμού λαμβάνεται κατευθείαν από τα αποτελέσματα του HYSYS. Στην περίπτωση των εναλλακτών θερμότητας, των στηλών και του δοχείου διαχωρισμού χρησιμοποιούνται οι παρακάτω σχέσεις, με ορισμένα στοιχεία που προκύπτουν από τους υπολογισμούς του HYSYS.

#### Εναλλάκτες θερμότητας

Όλοι οι εναλλάκτες που χρησιμοποιούνται στην διεργασία λειτουργούν κατά αντιρροή. Η επιφάνεια τους  $A$  υπολογίζεται εξωτερικά από την παρακάτω σχέση, εξάγοντας τον ολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας  $U$  από το HYSYS:

$$A = \frac{Q}{U \cdot LMTD} \quad (3.12)$$

όπου:

$Q$  το θερμικό φορτίο του εναλλάκτη

και  $LMTD$  η λογαριθμική μέση διαφορά θερμοκρασίας.

Κατακόρυφα δοχεία πίεσης

Οι στήλες έχουν δύο χαρακτηριστικά μεγέθη  $S$ : την διάμετρο  $D$  και τη μάζα του κελύφους τους. Η διάμετρος υπολογίζεται από το HYSYS και η μάζα του κελύφους προκύπτει από την παρακάτω σχέση (Turton, 2012):

$$Shell\ mass = \pi D H t \rho_m \quad (3.13)$$

όπου:

$H$  το ύψος της στήλης,

$t$  το πάχος του τοιχώματος

και  $\rho_m$  η πυκνότητα του υλικού κατασκευής. Το ύψος της στήλης υπολογίζεται από τον αριθμό των πραγματικών δίσκων, θεωρώντας απόδοση δίσκου 50% και την απόσταση  $h$  μεταξύ των δίσκων η οποία δίνεται από το HYSYS.

$$N_{trays} = \frac{N_{stages}}{0.50} \quad (3.14)$$

$$H = N_{trays} h \quad (3.15)$$

Το πάχος του τοιχώματος κατακόρυφου δοχείου  $t$  υπολογίζεται ως εξής:

$$t\ (mm) = \frac{P D}{2 S E - 1.2 P} \quad (3.16)$$

όπου:

$P$  η πίεση σχεδιασμού, η οποία είναι κατά 10% μεγαλύτερη από την πίεση λειτουργίας,

$D$  η διάμετρος της στήλης,

$S$  η μέγιστη επιτρεπτή αντοχή του υλικού σε  $N/mm^2$ ,

και  $E$  η απόδοση των συνδέσμων της στήλης. Για το δοχείο διαχωρισμού η διαστασιολόγηση γίνεται αποκλειστικά με βάση τη μάζα του κελύφους του.

### 3.1.1.2 Εκτίμηση κόστους αγοράς διαλύτη εκκίνησης (Startup Cost)

Υπολογίζεται η μάζα του διαλύματος DGA, που εισάγεται μια φορά στο σύστημα κατά την εκκίνηση της μονάδας, ώστε ολοκληρωθεί ένας κύκλος απορρόφησης του διαλύτη. Η ποσότητα αυτή προσδιορίζεται από τον όγκο που καταλαμβάνει το διάλυμα στο σύστημα σε μόνιμη κατάσταση, δηλαδή στις στήλες, στο δοχείο εκτόνωσης, στον αναβραστήρα και στις σωληνώσεις. Η πυκνότητα  $d$  του διαλύματος λαμβάνεται από το HYSYS, όπως και ο όγκος του αναβραστήρα. Οι όγκοι των στηλών και του δοχείου εκτόνωσης υπολογίζονται από τη παρακάτω σχέση, θεωρώντας 10% επιπλέον κενό χώρο:

$$V_i = 1.1 \cdot \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot H \quad (3.17)$$

όπου:

$D$  η διάμετρος της στήλης

και  $H$  το ύψος της στήλης, που είναι γνωστά από τη διαστασιολόγηση. Για τον υπολογισμό του όγκου του διαλύματος αμίνης λαμβάνεται υπόψη η στάθμη του του υγρού (Liquid Level) στο εκάστοτε είδος εξοπλισμού. Ο όγκος του διαλύματος που κυκλοφορεί στις σωληνώσεις, εκτιμάται ως 10% του συνολικού όγκου διαλύματος στον υπόλοιπο εξοπλισμό.

$$\text{Μάζα διαλύματος DGA} = d \cdot (1 + 0.1) \cdot \sum V_i \cdot LL_i \quad (3.18)$$

Το κόστος αγοράς του διαλύματος διαμορφώνεται από τις τιμές της αμίνης και του νερού διεργασίας, καθώς και την επιθυμητή % wt σύσταση.

Πίνακας 13: Κόστος πρώτων υλών σε €/tn

| Πρώτη ύλη   | Κόστος |
|---|--------|
| DGA (Energean, 2022)                              | 3000   |
| Νερό διεργασίας υψηλής καθαρότητας (Turton, 2012) | 0.067  |

$$\text{Startup Cost} = \text{Μάζα διαλύματος DGA} \cdot (\% \text{ wt DGA} \cdot \text{κόστος DGA} + \% \text{ wt νερό} \cdot \text{κόστος νερού διεργασιών}) \quad (3.19)$$

### 3.1.2 Κόστος εργασίας

Σύμφωνα με τον Turton, οι απαιτήσεις σε εργασία σε χημική βιομηχανία υπολογίζονται από τη σχέση:

$$N_{OL} = \sqrt{6.29 + 31.7P^2 + 0.23N_{np}} \quad (3.20)$$

όπου:

$N_{OL}$  ο αριθμός των χειριστών ανά βάρδια,

$P$  ο αριθμός βημάτων της διεργασίας που αφορούν τη διαχείριση στερεών

και  $N_{np}$  ο αριθμός βημάτων της διεργασίας που δεν αφορούν τη διαχείριση στερεών. Η τελευταία κατηγορία περιλαμβάνει συμπιεστές, στήλες, αντιδραστήρες και εναλλάκτες. Στη χημική απορρόφηση, η τιμή του  $P$  είναι μηδέν. Για μια βιομηχανία η οποία λειτουργεί 24 ώρες την ημέρα, έχει υπολογιστεί ότι προσλαμβάνονται 4.5 χειριστές για κάθε χειριστή που χρειάζεται ανά πάσα στιγμή στην μονάδα παραγωγής. Λαμβάνοντας υπόψη το μισθό κάθε χειριστή (Κούκος 2019), το συνολικό κόστος εργασίας είναι:

$$C_{OL} \left[ \frac{\text{€}}{\text{yr}} \right] = 4.5 \cdot N_{OL} \cdot \text{ετήσιος μισθός} \quad (3.21)$$

### 3.1.3 Κόστος βοηθητικών παροχών

Στη μονάδα απορρόφησης χρησιμοποιούνται τρία είδη βοηθητικών παροχών: ατμός χαμηλής πίεσης, νερό ψύξης και ηλεκτρισμός. Το κόστος κάθε παροχής υπολογίζεται με βάση την ετήσια κατανάλωση, που προκύπτει από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και την τιμή για βιομηχανική χρήση, η οποία βρέθηκε στη βιβλιογραφία για το έτος 2021.

$$C_{ut,i} = \text{utility rate} \cdot \text{price} \quad (3.22)$$

#### Ατμός χαμηλής πίεσης

Για την παροχή θερμότητας στον αναβραστήρα χρησιμοποιείται υπέρθερμος ατμός χαμηλής πίεσης 6 bar στους 160°C, ο οποίος εξέρχεται σε κατάσταση κορεσμένου υγρού. Η απαιτούμενη ετήσια παροχή ατμού υπολογίζεται από το φορτίο του αναβραστήρα  $Q_{reb}$ , θεωρώντας μηδενικές απώλειες θερμότητας, σύμφωνα με την εξίσωση (3.23):



$$LP\ steam \left[ \frac{tn}{yr} \right] = 3.6 \cdot 8760 \cdot \frac{Q_{reb}}{h_v} \quad (3.23)$$

Η παραγωγή του ατμού γίνεται σε λέβητα φυσικού αερίου, όπου το καύσιμο δίνει την απαραίτητη ενέργεια για την προθέρμανση και την εξάτμιση του νερού. Η παρεχόμενη ενέργεια από το καύσιμο υπολογίζεται ως εξής:

$$Q_{fuel} \left[ \frac{kWh}{yr} \right] = 0.28 \cdot LP\ Steam \cdot \frac{(h_v + C_p \cdot (T_{sat} - 20))}{n_b} \quad (3.24)$$

όπου  $h_v$  (kJ/kg) η ενθαλπία εξάτμισης του νερού,  $T_{sat}$  (°C) η θερμοκρασία κορεσμού,  $C_p$  (kJ/kg/K) η θερμοχωρητικότητα του νερού και  $n_b$  ο βαθμός απόδοσης του λέβητα, ο οποίος είναι ίσος με 80%.

Πίνακας 14: Τιμή φυσικού αερίου για βιομηχανική χρήση στην Ελλάδα (Eurostat, 2021)

|  |            |
|--|------------|
| Φυσικό αέριο [2 <sup>nd</sup> half 2021] | 0.05 €/kWh |
|--|------------|

#### Νερό ψύξης

Το νερό ψύξης χρησιμοποιείται ως ψυκτικό μέσο στον συμπυκνωτήρα και στον ψυκτήρα της αμίνης πριν τη στήλη απορρόφησης. Η θερμοκρασία εισόδου στον εκάστοτε εναλλάκτη είναι 15°C και η μεταβολή της θερμοκρασίας  $\Delta T$  ισούται με 10°C.

$$\text{νερό ψύξης} \left[ \frac{tn}{yr} \right] = 3.6 \cdot 8760 \cdot \frac{(Q_{cond} + Q_{cooler})}{C_p \cdot \Delta T} \quad (3.25)$$

Πίνακας 15: Τιμή νερού ψύξης για βιομηχανική χρήση στην Ελλάδα (Κόντου, 2021)

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Νερό ψύξης [ΕΥΔΑΠ] | 0.05 €/ton |
|--------------------|------------|

#### Ηλεκτρική ενέργεια

Η ηλεκτρική ενέργεια είναι απαραίτητη για τη λειτουργία της αντλίας του φτωχού διαλύματος αμίνης και του συμπιεστή της αέριας τροφοδοσίας, στην περίπτωση που εξετάζεται η απορρόφηση σε υψηλότερη πίεση.

$$\text{electricity} \left[ \frac{kWh}{yr} \right] = 8760 \cdot (W_{pump} + W_{comp}) \quad (3.26)$$

Πίνακας 16: Τιμή ηλεκτρισμού για βιομηχανική χρήση στην Ελλάδα (Eurostat, 2021)

|  |            |
|--|------------|
| Ηλεκτρική ενέργεια [2 <sup>nd</sup> half 2021] | 0.22 €/kWh |
|--|------------|

### 3.1.4 Κόστος διαχείρισης αποβλήτων

Παρότι υπάρχει η τάση για μείωση των αποβλήτων από τις χημικές βιομηχανίες, πάντα θα υπάρχει μια μικρή ποσότητα αποβλήτων που χρειάζεται επεξεργασία. Η μονάδα χημικής απορρόφησης που μελετάται, έχει δύο κύρια είδη αποβλήτων: το όξινο νερό που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης αναγέννησης και μία ποσότητα αμίνης που απορρίπτεται λόγω αλλοίωσης, η οποία απαλείφεται στην προσομοίωση, καθώς το σύστημα εξετάζεται σε μόνιμη κατάσταση. Το όξινο νερό επεξεργάζεται σε μονάδα απογύμνωσης (Zahid, 2019), ενώ η αμίνη θεωρείται επικίνδυνο υγρό απόβλητο (Turton, 2012). Τα κόστη επεξεργασίας τους συνοψίζονται στον πίνακα 17:

Πίνακας 17: Κόστος επεξεργασίας αποβλήτων χημικής απορρόφησης σε €/tn

| Είδος επεξεργασίας                  | Κόστος |
|-------------------------------------|--------|
| Απογύμνωση όξινου νερού             | 4      |
| Διάθεση επικίνδυνων υγρών αποβλήτων | 190    |

Το συνολικό κόστος διαχείρισης αποβλήτων προκύπτει πολλαπλασιάζοντας την τιμή επεξεργασίας με την αντίστοιχη παροχή αποβλήτου:

$$C_{WT} \left[ \frac{\text{€}}{\text{yr}} \right] = \sum \text{ετήσια παροχή αποβλήτου} \cdot \text{κόστος επεξεργασίας} \quad (3.27)$$

### 3.1.5 Κόστος πρώτων υλών

Μια μονάδα χημικής απορρόφησης έχει χαμηλό κόστος πρώτων υλών, καθώς το διάλυμα της αμίνης, που είναι η κύρια πρώτη ύλη, ανακυκλώνεται στο σύστημα απορρόφησης. Αυτή η ποσότητα διαλύματος έχει θεωρηθεί τμήμα της πάγιας επένδυσης, επειδή αγοράζεται όταν τεθεί πρώτη φορά σε λειτουργία η μονάδα και κυκλοφορεί συνεχώς στο σύστημα. Ωστόσο, οι απώλειες διαλύτη καθιστούν απαραίτητη την ύπαρξη παροχών αναπλήρωσης νερού διεργασιών και αμίνης στο σύστημα. Αυτές οι παροχές είναι οι κύριες πρώτες ύλες και το κόστος τους προκύπτει από τη σχέση:

$$C_{RM} \left[ \frac{\text{€}}{\text{yr}} \right] = \sum \text{παροχή αναπλήρωσης} \cdot \text{κόστος αγοράς} \quad (3.28)$$

Το κόστος της αμίνης και του νερού διεργασιών παρατίθενται στον πίνακα 13.

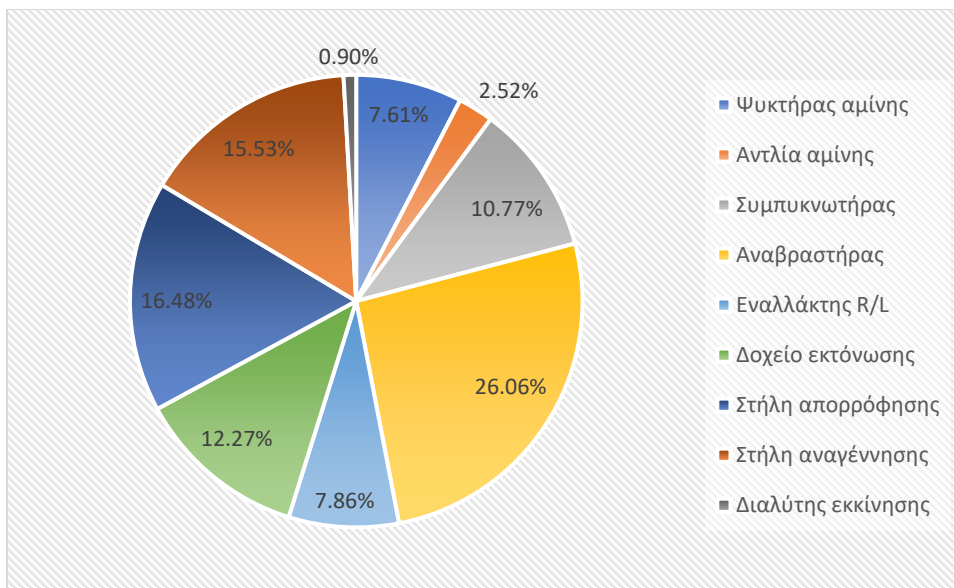
### 3.2 Αποτελέσματα

Η παραπάνω οικονομική ανάλυση πραγματοποιήθηκε για την μονάδα χημικής απορρόφησης του Πρίνου και βρέθηκε ότι απαιτούνται 310 € για την ανάκτηση ενός τόνου όξινων αερίων. Τα επιμέρους κόστη από τα οποία διαμορφώνεται το κόστος παραγωγής παρατίθενται στον πίνακα 18 σε ετήσια βάση. Τα πιο σημαντικά είναι τα κόστη των βοηθητικών παροχών και ακολουθούν το πάγιο κόστος και το κόστος εργασίας.

*Πίνακας 18: Αποτελέσματα οικονομικής ανάλυσης*

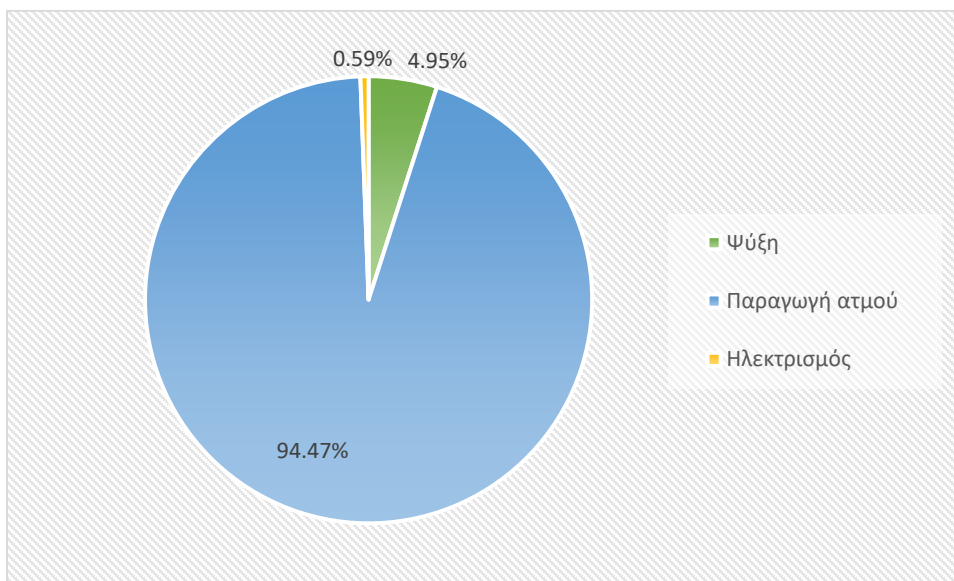
|                           | Κόστος (χιλιάδες €/γρ) |
|---------------------------|------------------------|
| Συνολική πάγια επένδυση   | 392                    |
| Κόστος Εργασίας           | 259                    |
| Βοηθητικές Παροχές        | 5,913                  |
| Διαχείριση αποβλήτων      | 12.1                   |
| Πρώτες ύλες               | 5.36                   |
| Συνολικό κόστος παραγωγής | 8,074                  |

Στο διάγραμμα 18, παρουσιάζεται η συνεισφορά του επιμέρους εξοπλισμού και του κόστους αγοράς του διαλύτη εκκίνησης στη συνολική πάγια επένδυση. Το κόστος αγοράς του διαλύτη αποτελεί σχεδόν το 1% της συνολικής επένδυσης, ενώ από τα διάφορα είδη εξοπλισμού το μεγαλύτερο κόστος έχει ο αναβραστήρας της στήλης αναγέννησης. Ακολουθούν οι στήλες, το δοχείο διαχωρισμού και ο συμπυκνωτήρας της στήλης αναγέννησης.



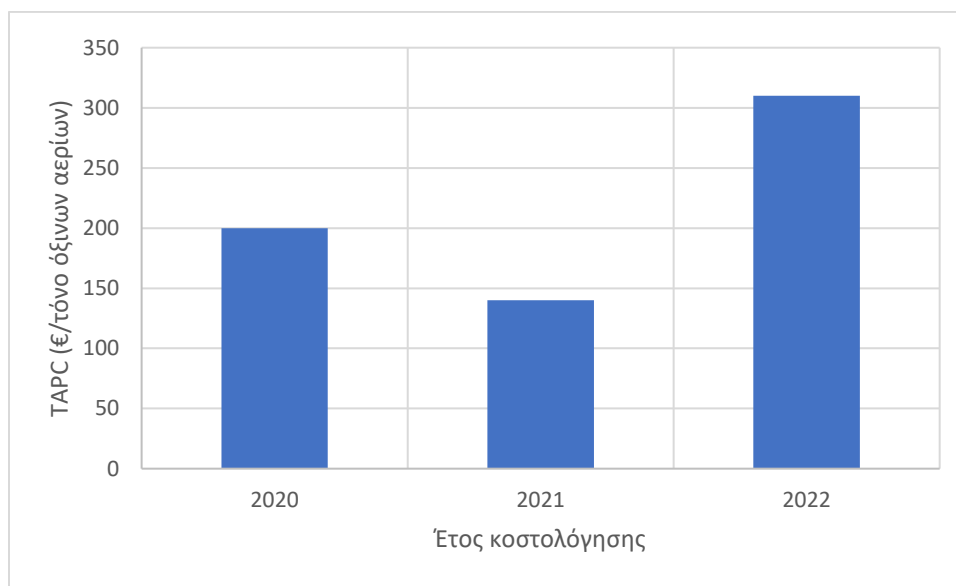
Διάγραμμα 18: Ανάλυση συνολικής ετήσιας πάγιας επένδυσης TACI

Αντίστοιχη ανάλυση πραγματοποιείται για τις βοηθητικές παροχές. Το συνολικό κόστος καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από το κόστος παραγωγής του ατμού για την αναγέννηση του διαλύτη, το οποίο είναι αναμενόμενο για μια διεργασία απορρόφησης λόγω του υψηλού φορτίου στον αναβραστήρα. Βέβαια, το ιδιαίτερα υψηλό κόστος για την παραγωγή ατμού οφείλεται και στην τιμή του καυσίμου, η οποία το 2021 ήταν σχεδόν τριπλάσια από την αντίστοιχη τιμή του 2020.



Διάγραμμα 19: Ανάλυση ετήσιου κόστους βοηθητικών παροχών C<sub>UT</sub>

Πρέπει να σημειωθεί ότι η κοστολόγηση της μονάδας γίνεται σε μια περίοδο μεγάλης οικονομικής αστάθειας και ακρίβειας της ενέργειας, γεγονός που αυξάνει το κόστος παραγωγής και κατά συνέπεια το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων. Ταυτόχρονα, παρατηρείται απότομη αύξηση του δείκτη CEPCI από το 2020 έως και σήμερα, γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι πλέον πολύ κοστοβόρα η ανέγερση μιας χημικής μονάδας. Η μεταβολή του κόστους ανά τόνο με το έτος κοστολόγησης, φαίνεται στο διάγραμμα 20:



Διάγραμμα 20: Μεταβολή κόστους ανά τόνο όξινων αερίων σε σχέση με το έτος κοστολόγησης

Η διακύμανση του κόστους των βοηθητικών παροχών στον χρόνο, επηρεάζει έντονα το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων. Για παράδειγμα, φαίνεται ότι ο τριπλασιασμός στην τιμή του φυσικού αερίου μεταξύ 2021 και 2022, οδήγησε σε διπλασιασμό του κόστους ανά τόνο όξινων αερίων.

Τα αποτελέσματα της οικονομικής ανάλυσης για τη μονάδα απορρόφησης του Πρίνου, συγκρίνονται με αντίστοιχες αναλύσεις της βιβλιογραφίας. Η εγκατάσταση του Πρίνου έχει ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, δηλαδή μικρή δυναμικότητα και τροφοδοσία με υψηλή συγκέντρωση  $H_2S$ , με αποτέλεσμα να μη μπορεί να βρεθεί ανάλυση για αντίστοιχο κοίτασμα στη βιβλιογραφία. Επομένως, γίνεται σύγκριση με αναλύσεις που έχουν κάποια κοινά σημεία με τη μονάδα απορρόφησης του Πρίνου. Για τη σύγκριση χρησιμοποιείται η κοστολόγηση του της μονάδας του Πρίνου για το έτος 2020, καθώς δεν υπάρχουν πιο πρόσφατες αναλύσεις στη βιβλιογραφία και πριν το 2020 η οικονομική κατάσταση ήταν πολύ διαφορετική παγκοσμίως.

Η οικονομική αξιολόγηση στη βιβλιογραφία γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω του Aspen Capital Cost Estimator (ACCE). Οι Zahid et al. (2020) έκαναν οικονομική ανάλυση σε βάθος 30 χρόνων σε μονάδα

χημικής απορρόφησης με διάλυμα DGA 50% wt και δυναμικότητας 250 MMSCFD όξινου φυσικού αερίου πίεσης 13 bar, με 3% mol H<sub>2</sub>S και 4% mol CO<sub>2</sub>. Η ανάκτηση του H<sub>2</sub>S και του CO<sub>2</sub> είναι 99.6% και 99.9% αντίστοιχα (Zahid, 2020). Για να γίνει η σύγκριση, η οικονομική ανάλυση του Πρίνου ανάγεται σε βάθος 30 χρόνων.

Πίνακας 19: Σύγκριση με μονάδα απορρόφησης με διάλυμα DGA 50% wt

|   | Zahid et al. (2020) | Παρούσα εργασία   |
|---|---------------------|-------------------|
| Ετήσιο πάγιο κόστος (€/γρ)                          | $3.01 \cdot 10^5$   | $9.95 \cdot 10^4$ |
| Ετήσιο κόστος βοηθητικών παροχών (€/γρ)             | $1.52 \cdot 10^7$   | $3.01 \cdot 10^6$ |
| Κόστος ανά μονάδα προϊόντος (€/MMSCF όξινων αερίων) | 1900                | 3800              |

Παρότι οι δύο μονάδες πετυχαίνουν την ίδια ανάκτηση όξινων αερίων με την ίδια αμίνη, η δυναμικότητα της μονάδας της βιβλιογραφίας είναι σημαντικά μεγαλύτερη από του Πρίνου (12 MMSCFD). Συνεπώς, δε μπορεί να γίνει απευθείας σύγκριση, διότι η αυξημένη δυναμικότητα μειώνει το κόστος ανά μονάδα προϊόντος. Μια καλύτερη εικόνα για τα αποτελέσματα της ανάλυσης της μονάδας αμινών του Πρίνου μπορεί να αποκτηθεί συγκρίνοντας με μονάδα αντίστοιχης δυναμικότητας. Στη βιβλιογραφία, βρέθηκε οικονομική ανάλυση μονάδας ίδιας δυναμικότητας που επεξεργάζεται όξινο φυσικό αέριο 24 bar με 5% H<sub>2</sub>S και 1.3% CO<sub>2</sub>, χρησιμοποιώντας μίγμα διαλυτών MDEA/DEA 35/5 % wt. Η οικονομική ανάλυση έγινε σε βάθος 10 χρόνων (Kazemi et al., 2014).

Πίνακας 20: Σύγκριση με μονάδα απορρόφησης ίδιας δυναμικότητας με μίγμα MDEA/DEA

|  | Kazemi et al. (2014) | Παρούσα εργασία   |
|--|----------------------|-------------------|
| Ετήσιο πάγιο κόστος<br>(€/yr)  | $5.71 \cdot 10^5$    | $3.00 \cdot 10^5$ |
| Ετήσιο κόστος<br>βοηθητικών παροχών<br>(€/yr)                          | $1.66 \cdot 10^6$    | $2.37 \cdot 10^6$ |
| Κόστος ανά μονάδα<br>τροφοδοσίας<br>(€/MMSCF όξινου<br>φυσικού αερίου) | 530                  | 630               |

Τα δύο κόστη είναι στην ίδια τάξη μεγέθους, άρα η εκτίμηση του κόστους για τη μονάδα του Πρίνου είναι αποδεκτή για μια μονάδα μικρής δυναμικότητας. Η τιμή είναι μεγαλύτερη από αυτή της βιβλιογραφίας, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται στο μειωμένο κόστος βοηθητικών παροχών από τη χρήση διαφορετικού διαλύτη. Το μίγμα MDEA/DEA αποτελείται από μια τριτοταγή και μια δευτεροταγή αμίνη που έχουν χαμηλότερη ενθαλπία απορρόφησης από την DGA και συνεπώς μικρότερη απαίτηση σε ατμό για αναγέννηση.

### 3.3 Βιβλιογραφία

1. “Cost Indices – Towering Skills.” <https://www.toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/> (accessed May 04, 2021).
2. “Electricity price statistics - Statistics Explained.” [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity\\_price\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics) (April, 2022).
3. “Amine plant data”. Energean (2022)
4. Kazemi, A., Malayeri, M., Gharibi kharaji, A., & Shariati, A. (2014). Feasibility study, simulation and economical evaluation of natural gas sweetening processes - Part 1: A case study on a low capacity plant in iran. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 20, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.06.001>
5. “Natural gas price statistics - Statistics Explained.” [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Natural\\_gas\\_price\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Natural_gas_price_statistics) (April, 2022).
6. Sinnott, R., & Towler, G. (2020). Costing and Project Evaluation. In *Chemical Engineering Design* (pp. 275–369). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102599-4.00006-0>
7. Turton, R. (2012). *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, 4<sup>th</sup> Edition. Prentice Hall
8. Zahid, U. (2019). Techno-economic evaluation and design development of sour water stripping system in the refineries. *Journal of Cleaner Production*, 236. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117633>
9. Zahid, U. (2020). Simulation of an acid gas removal unit using a DGA and MDEA blend instead of a single amine. *Chemical Product and Process Modeling*, 15(4). <https://doi.org/10.1515/cppm-2019-0044>
10. Κόντου Α. (2021). Ενεργειακή & Οικονομική αξιολόγηση διεργασιών μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα σε καύσιμα. Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
11. Κούκος, Ι. (2019). Εισαγωγή στον Σχεδιασμό Χημικών Εργοστασίων. Εκδόσεις Τζιόλα



## Κεφάλαιο 4: Παραμετρική ανάλυση & Βελτιστοποίηση

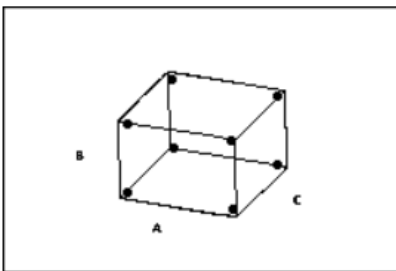
Έχοντας ολοκληρώσει την προσομοίωση, γίνεται παραμετρική ανάλυση για να βρεθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μονάδας απορρόφησης, σε όρους ανάκτησης, κόστους και εκπομπών CO<sub>2</sub>. Η ανάλυση πραγματοποιείται με τη βοήθεια του λογισμικού Minitab V.17 και στοχεύει στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας της μονάδας.

## 4.1 Στατιστική ανάλυση

Η επίδραση ενός συνόλου παραμέτρων σε ένα σύστημα μπορεί να εξεταστεί είτε με συμβατικές μεθόδους είτε με στατιστική μέθοδο ανάλυσης. Κατά τη συμβατική προσέγγιση OFAT (One factor at a time), μια παράμετρος μεταβάλλεται ενώ οι υπόλοιπες είναι σταθερές. Σε ένα σύστημα πολλών παραμέτρων, αυτή η διαδικασία είναι χρονοβόρα και δεν λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Όμως, η χρήση μιας στατιστικής μεθόδου σχεδιασμού πειραμάτων (DOE, Design of Experiments) μπορεί να περιγράψει τη συσχέτιση των παραγόντων και να μειώσει τον απαιτούμενο χρόνο ανάλυσης (Wan Nor Nadyaini Wan Omar, 2015). Ουσιαστικά, πρόκειται για ένα σύνολο πειραμάτων ή δοκιμών, όπου γίνονται ταυτόχρονα αλλαγές στις μεταβλητές εισόδου με συστηματικό τρόπο και καταγράφεται η απόκριση του συστήματος σε αυτές. Τα μεγέθη που πρέπει να οριστούν είναι οι αποκρίσεις του συστήματος, οι παράγοντες που μεταβάλλονται και τα επίπεδά τους, δηλαδή οι διακριτές τιμές που εξετάζονται για κάθε παράγοντα (Minitab, 2022).

Υπάρχουν δύο βασικές μεθοδολογίες σχεδιασμού πειραμάτων: ο παραγοντικός (factorial) σχεδιασμός και ο σχεδιασμός επιφάνειας απόκρισης (response surface). Στον παραγοντικό σχεδιασμό, η αλληλεπίδραση μεταξύ των παραγόντων εξετάζεται μεταβάλλοντας τα επίπεδα τους ταυτόχρονα και τα πειράματα πραγματοποιούνται σε όλους τους πιθανούς συνδυασμούς επιπέδων. Προφανώς, όσο αυξάνεται το πλήθος των παραγόντων και των επιπέδων τους, τόσο πιο περίπλοκος γίνεται ο σχεδιασμός. Συνήθως, χρησιμοποιείται ο  $2^k$  παραγοντικός σχεδιασμός, στον οποίο εξετάζεται  $k$  αριθμός παραγόντων σε δύο επίπεδα και ο αριθμός των πειραμάτων είναι  $2^k$ . Η υπόθεση που γίνεται για τους παράγοντες δύο επιπέδων είναι ότι η απόκριση είναι γραμμική στο εύρος που εξετάζεται. Είναι χρήσιμος στην αρχική φάση του σχεδιασμού ενός συστήματος και συνίσταται για χαμηλό αριθμό παραγόντων, καθώς ο αριθμός των πειραμάτων αυξάνεται εκθετικά (Antony, 2014).

Για παράδειγμα, σε έναν σχεδιασμό  $2^3$  εξετάζονται τρεις παράγοντες A, B και C δύο επιπέδων. Το πεδίο που σχηματίζουν είναι κυβικό και κάθε κορυφή του κύβου αποτελεί έναν μοναδικό συνδυασμό των επιπέδων των παραγόντων.



Εικόνα 4: Γραφική αναπαράσταση του παραγοντικού σχεδιασμού  $2^3$  (Minitab, 2022)

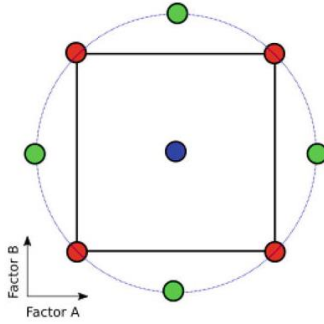
Το μοντέλο απόκρισης που προκύπτει από αυτόν τον σχεδιασμό συναρτήσει των τριών παραγόντων είναι:

$$Y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C$$

Ο σχεδιασμός επιφάνειας απόκρισης είναι ένα σύνολο τεχνικών προηγμένου σχεδιασμού πειραμάτων, που χρησιμεύει στην βελτιστοποίηση της απόκρισης του συστήματος. Αυτή η μεθοδολογία συνήθως εφαρμόζεται αφού προσδιοριστούν οι πιο σημαντικοί παράγοντες και ειδικά όταν υπάρχει η υποψία καμπυλότητας στην επιφάνεια απόκρισης. Η διαφορά με τον παραγοντικό σχεδιασμό είναι η ύπαρξη των τετραγωνικών όρων που επιτρέπουν την μοντελοποίηση της καμπυλότητας στην απόκριση. Συνεπώς, με αυτόν τον σχεδιασμό μπορεί να προσδιοριστεί το επίπεδο των παραγόντων που βελτιστοποιεί μια απόκριση ή που τηρεί τις προδιαγραφές (Minitab, 2022). Το μοντέλο απόκρισης σε αυτόν τον σχεδιασμό είναι ένα πολυώνυμο  $2^{\text{ου}}$  βαθμού:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + \dots + b_kX_k + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + \dots + b_{k-1,k}X_{k-1}X_k + b_{11}X_1^2 + \dots + b_{kk}X_k^2$$

Ο σχεδιασμός “central composite” είναι το πιο συνηθισμένο είδος σχεδιασμού επιφάνειας απόκρισης. Πρόκειται για παραγοντικό σχεδιασμό στον οποίο έχουν προστεθεί κεντρικά και αξονικά σημεία, που επιτρέπουν την εκτίμηση της καμπυλότητας.



Εικόνα 5: Σχεδιασμός “central composite” δύο παραγόντων (Bhattacharya, 2021)

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5, τα κόκκινα σημεία είναι οι κορυφές του παραγοντικού σχεδιασμού, το μπλε είναι το κεντρικό σημείο και τα πράσινα είναι τα αξονικά σημεία. Η απόσταση μεταξύ του κεντρικού και κάθε αξονικού σημείου συμβολίζεται με την παράμετρο  $\alpha$ . Οι κορυφές του κύβου κωδικοποιούνται ως  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ , όπου +1 το υψηλό επίπεδο του κάθε παράγοντα και -1 το χαμηλό επίπεδο. Τα αξονικά σημεία συμβολίζονται ως  $(\pm \alpha, 0, 0)$ ,  $(0, \pm \alpha, 0)$  και  $(0, 0, \pm \alpha)$ , ενώ το κεντρικό σημείο είναι το  $(0, 0, 0)$  (Wan Nor Nadyaini Wan Omar, 2015). Στο κεντρικό σημείο, συνήθως, πραγματοποιούνται πολλαπλά πειράματα (πλήθος  $n_0$ ) με σκοπό να εκτιμηθεί το σφάλμα  $\varepsilon$  των αποκρίσεων. Ο συνολικός αριθμός πειραμάτων  $N$  προκύπτει από τη σχέση:

$$N = 2^k + 2k + n_0$$

Το μοντέλο που εξάγεται για κάθε απόκριση του συστήματος περιέχει όλους τους πιθανούς συνδυασμούς παραγόντων. Σε αυτό το σημείο, πραγματοποιείται μια αξιολόγηση, ώστε να διατηρηθούν μόνο οι στατιστικά σημαντικοί όροι στην εξίσωση. Κάθε όρος διαθέτει μια τιμή σημαντικότητας ( $p$  – value). Εάν η τιμή είναι μικρότερη από το επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha$ , το οποίο καθορίζεται ανά περίπτωση, συνήθως 0.05 ή 0.01, τότε ο όρος είναι στατιστικά σημαντικός και διατηρείται στην εξίσωση. Σε αντίθετη περίπτωση ο όρος μπορεί να απαλειφθεί.

## 4.2 Παραμετρική ανάλυση

Η μεθοδολογία του σχεδιασμού πειραμάτων χρησιμοποιείται για την παραμετρική ανάλυση της μονάδας, ώστε να προσδιοριστούν οι δοκιμές της προσομοίωσης που απαιτούνται. Οι παράγοντες που μεταβάλλονται, καθορίζονται σύμφωνα με αντίστοιχες αναλύσεις της βιβλιογραφίας και επιλέγονται οι αποκρίσεις που θεωρούνται σημαντικές για το σύστημα. Για τη δεδομένη εφαρμογή, χρησιμοποιείται η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης (RSM, Response Surface Methodology) και συγκεκριμένα, “central composite” σχεδιασμός με  $\alpha = 1$ . Η επιλογή αυτή ενδείκνυται για σύστημα πολλών παραγόντων και δίνει τη δυνατότητα βελτιστοποίησης. Σκοπός της ανάλυσης είναι η εύρεση ενός πιθανού βέλτιστου σημείου λειτουργίας της εγκατάστασης κοντά στις συνθήκες λειτουργίας της υπάρχουσας μονάδας.

Οι παράγοντες που επιλέγονται, θεωρούνται σημαντικοί για το σύστημα της χημικής απορρόφησης από άποψη κόστους και ανάκτησης προϊόντος. Συνήθως, αφορούν τα χαρακτηριστικά του διαλύματος αμίνης, δηλαδή την παροχή και τη συγκέντρωση και τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στη στήλη απορρόφησης. Δεδομένου ότι αναζητείται ένα πιθανό βέλτιστο σημείο σε περιοχή τιμών κοντινή της λειτουργίας της μονάδας του Πρίνου, τότε το εύρος τιμών των παραγόντων κυμαίνεται περίπου σε  $\pm 20\%$  των συνθηκών που έχουν αναφερθεί. Φυσικά, το εύρος αυτό έχει ελεγχθεί με αντίστοιχες αναλύσεις της βιβλιογραφίας (Zahid et al., 2017). Οι παράγοντες είναι συνολικά επτά και μεταβάλλονται ταυτόχρονα. Στον πίνακα 21, συνοψίζονται οι παράγοντες και το εύρος τιμών τους:

Πίνακας 21: Εύρος τιμών παραγόντων της παραμετρικής ανάλυσης

| Παράγοντας                             | Συμβολισμός | Μονάδες  | Εύρος Τιμών              |
|--|-------------|--|--------------------------|
| Θερμοκρασία φτωχού διαλύματος DGA      | <i>Temp</i> | °C   | 40-60                    |
| Παροχή φτωχού διαλύματος DGA (Loading) | <i>Flow</i> | $\frac{\text{tonnes/h}}{\left(\frac{\text{moles acid gas}}{\text{mole DGA}}\right)}$ | 61.0-91.5<br>(0.15-0.25) |
| Συγκέντρωση φτωχού διαλύματος DGA      | <i>Conc</i> | % wt   | 50-70                    |
| Πίεση στήλης απορρόφησης               | <i>Pres</i> | bar  | 7.5-10                   |
| Βαθμίδες στήλης απορρόφησης            | <i>Nabs</i> | -  | 10-16                    |
| Βαθμίδες στήλης αναγέννησης            | <i>Nstr</i> | -  | 12-16                    |
| Λόγος αναρροής στήλης αναγέννησης      | <i>RR</i>   | mass/mass  | 1.0-1.6                  |

Η παροχή του φτωχού διαλύματος αμίνης, για δεδομένη τροφοδοσία όξινων αερίων, καθορίζει το loading στο οποίο λειτουργεί η απορρόφηση. Για αυτό τον λόγο, στον πίνακα αναφέρεται το εύρος loading που προκύπτει για τις τιμές της παροχής. Σημειώνεται ότι αυξάνοντας την ποσότητα αμίνης που κυκλοφορεί στο σύστημα, το loading μειώνεται και αντίστροφα.

Η συμπεριφορά του συστήματος στις μεταβολές των παραγόντων εξετάζεται με την μορφή τριών ειδών αποκρίσεων *R*: ανάκτησης, κόστους και περιβαλλοντικού αντίκτυπου. Συγκεκριμένα, ορίζονται οι ανακτήσεις του H<sub>2</sub>S και του CO<sub>2</sub> ξεχωριστά στο όξινο αέριο και η ανάκτηση των ελαφριών υδρογονανθράκων στο γλυκό φυσικό αέριο.

$$R_1 = LHCs = \frac{\sum_i n_{i,sweet\ gas}}{\sum_i n_{i,sour\ gas}} \quad (4.1)$$

$$R_2 = H_2S = \frac{n_{H_2S,acid\ gas}}{n_{H_2S,sour\ gas}} \quad (4.2)$$

$$R_3 = CO_2 = \frac{n_{CO_2,acid\ gas}}{n_{CO_2,sour\ gas}} \quad (4.3)$$

Η επίδραση των παραγόντων στο κόστος της διεργασίας αξιολογείται με βάση το συνολικό ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων *TAPC* (Total Annual Product Cost):

$$R_4 = TAPC$$

Η τελευταία απόκριση που ορίζεται είναι η ετήσια εκπεμπόμενη ποσότητα CO<sub>2</sub>, *ACDE* (Annual Carbon Dioxide Emissions), κατά την παραγωγή της θερμότητας και του ηλεκτρισμού που απαιτούνται στη διεργασία. Χρησιμοποιώντας αυτή την απόκριση, εκφράζονται με ισοδύναμο τρόπο οι διαφορετικές μορφές ενέργειας που απαιτούνται και ταυτόχρονα δημιουργείται μια εικόνα για τον αντίκτυπο της διεργασίας στο περιβάλλον.

$$R_5 = ACDE = CO_{2em,electricity} + CO_{2em,NG\ combustion}$$

#### 4.2.1 Μεθοδολογία υπολογισμού αποκρίσεων

##### 4.2.1.1 Κόστος ανά τόνο όξινων αερίων

Στο κεφάλαιο 3, το *TAPC* ορίζεται ως προς το συνολικό κόστος παραγωγής *COM<sub>a</sub>*, το οποίο περιλαμβάνει πολλούς αναλυτικούς υπολογισμούς. Για να διεξαχθεί με μεγαλύτερη ευκολία η παραμετρική ανάλυση, στους υπολογισμούς συμπεριλαμβάνονται μόνο τα κύρια είδη κόστους που επηρεάζουν το κόστος παραγωγής, δηλαδή το κόστος των βοηθητικών παροχών και το πάγιο κόστος της εγκατάστασης. Επομένως, στο πλαίσιο της παραμετρικής ανάλυσης, το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων ορίζεται ως εξής:

$$TAPC = \frac{FACC + AUC}{\text{παροχή όξινων αερίων}} \quad (4.4)$$

όπου *FACC* (*Fixed Annual Capital Cost*) το ετήσιο πάγιο κόστος εγκατάστασης και *AUC* (*Annual Utility Cost*) το ετήσιο κόστος βοηθητικών παροχών.

##### 4.2.1.2 Εκπομπές CO<sub>2</sub>

Η επιβάρυνση που προκαλεί η λειτουργία μιας βιομηχανικής μονάδας στο περιβάλλον, πρέπει πλέον να εξετάζεται σε επίπεδο σχεδιασμού και να επιδιώκεται η ελαχιστοποίησή της. Σε αυτό το πλαίσιο

υπολογίζονται οι εκπομπές CO<sub>2</sub>, που είναι το κύριο αέριο του θερμοκηπίου, που προκύπτουν από την κατανάλωση και την παραγωγή των διαφορετικών ειδών ενέργειας για τη λειτουργία της μονάδας απορρόφησης. Συγκεκριμένα, λαμβάνονται υπόψη οι ετήσιες εκπομπές CO<sub>2</sub> (Annual Carbon Dioxide Emissions – ACDE), που προκύπτουν από την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας σε αντλίες και συμπιεστές και από την καύση φυσικού αερίου για την παραγωγή ατμού. Οι υπολογισμοί βασίζονται σε συντελεστές εκπομπών του US Environmental Protection Agency, οι οποίοι αντιπροσωπεύουν την ποσότητα CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται ανά kWh καταναλισκόμενης ή παραγόμενης ενέργειας (US EPA, 2022).

$$ACDE = f_{el} \cdot (W_{comp} + W_{pump}) + f_{NG} \cdot Q_{fuel} \quad (4.5)$$

*Εξίσωση 4: Ετήσιες εκπομπές CO<sub>2</sub>*

Πίνακας 22: Συντελεστές εκπομπών CO<sub>2</sub> ανά είδος ενέργειας

|  |                      |
|--|----------------------|
| Συντελεστής καταναλισκόμενης ηλεκτρικής ενέργειας $f_{el}$ (tons CO <sub>2</sub> /kWh)               | $4.33 \cdot 10^{-4}$ |
| Συντελεστής παραγόμενης ενέργειας κατά την καύση φυσικού αερίου $f_{NG}$ (tons CO <sub>2</sub> /kWh) | $1.55 \cdot 10^{-1}$ |

#### 4.2.2 Αποτελέσματα παραμετρικής ανάλυσης

Για κάθε απόκριση προκύπτει ένα μοντέλο συναρτήσεως των παραγόντων που ορίστηκαν στην αρχή της ανάλυσης. Όλα τα μοντέλα που εξάγονται από έναν σχεδιασμό επιφάνειας απόκρισης είναι ιεραρχημένα, δηλαδή περιλαμβάνουν όρους χαμηλότερης και υψηλότερης τάξης. Σε ένα ιεραρχημένο μοντέλο εμφανίζονται πάντα όλοι οι όροι χαμηλότερης τάξης, οι οποίοι περιλαμβάνονται στους όρους υψηλότερης τάξης. Για παράδειγμα, ένα μοντέλο που περιλαμβάνει το γινόμενο τριών παραγόντων (όρος υψηλής τάξης), είναι ιεραρχημένο εάν περιλαμβάνει κάθε παράγοντα ξεχωριστά και όλα τα πιθανά γινόμενα μεταξύ δύο παραγόντων (όροι χαμηλής τάξης) (Minitab, 2022). Για κάθε μοντέλο προκύπτει μια σταθερά  $R^2$ , με βάση την οποία αξιολογείται κατά πόσο οι μεταβολές των αποκρίσεων εξηγούνται από τις μεταβολές των παραγόντων.



$$\begin{aligned}
LHCs = & 0.999 + 3.80 \cdot 10^{-4}Temp - 3.80 \cdot 10^{-6}Pres - 6.30 \cdot 10^{-5}Conc \\
& - 4.20 \cdot 10^{-8}Flow - 3.30 \cdot 10^{-6}Temp^2 - 9.20 \\
& \cdot 10^{-7}Temp \cdot Flow
\end{aligned}
\quad R^2 = 96.44\% \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned}
H_2S = & 1.00694 - 1.55 \cdot 10^{-3}Nstr - 1.97 \cdot 10^{-4}Conc + 1.85 \cdot 10^{-4}Nabs \\
& - 3.9 \cdot 10^{-5}Temp + 2.00 \cdot 10^{-6}Pres + 5.80 \cdot 10^{-5}Nstr^2 \\
& + 2.00 \cdot 10^{-6}Conc^2 + 1.00 \cdot 10^{-6}Temp \cdot Nabs - 4.00 \\
& \cdot 10^{-6}Nstr \cdot Nabs - 2.00 \cdot 10^{-6}Conc \cdot Nstr
\end{aligned}
\quad R^2 = 18.88\% \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned}
CO_2 = & 0.2167 + 0.230RR + 2.17 \cdot 10^{-2}Nabs + 5.17 \cdot 10^{-3}Conc + 6.57 \\
& \cdot 10^{-3}Temp + 2.62 \cdot 10^{-4}Pres - 8.93 \cdot 10^{-1}RR^2 - 1.64 \\
& \cdot 10^{-4}Temp \cdot Nabs - 1.19 \cdot 10^{-4}Conc \cdot Nabs - 3.70 \\
& \cdot 10^{-5}Temp \cdot Conc - 5.00 \cdot 10^{-6}Pres \cdot Nabs - 2.00 \\
& \cdot 10^{-6}Temp \cdot Pres - 1.00 \cdot 10^{-6}Conc \cdot Pres
\end{aligned}
\quad R^2 = 90.40\% \quad (4.8)$$

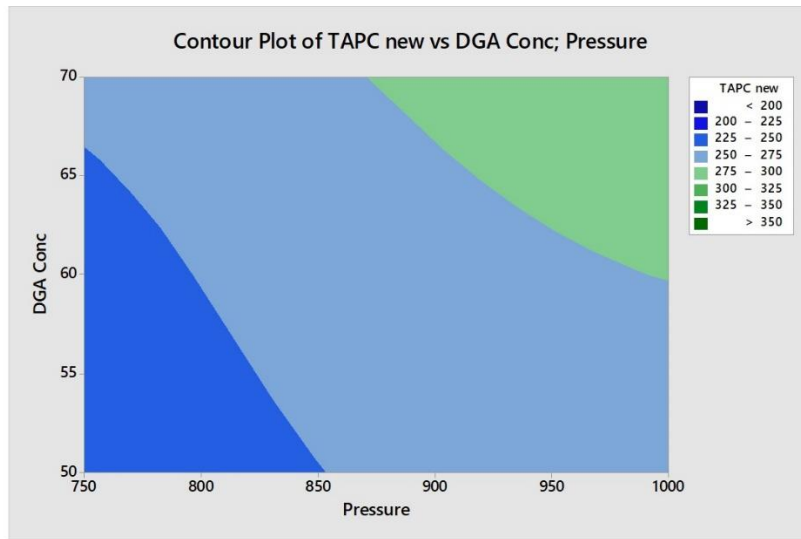
$$\begin{aligned}
TAPC = & 13.3 + 1.67 \cdot 10^1RR - 3.31 \cdot 10^{-1}Conc - 2.38 \cdot 10^{-1}Temp \\
& + 1.42 \cdot 10^{-1}Pres - 3.80 \cdot 10^{-5}Flow + 2.45 \cdot 10^{-1}Conc \\
& \cdot RR + 4.73 \cdot 10^{-4}Flow \cdot RR + 1.60 \cdot 10^{-5}Flow \cdot Conc
\end{aligned}
\quad R^2 = 99.21\% \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned}
ACDE = & 1.92 \cdot 10^7 + 1.36 \cdot 10^6RR - 2.57 \cdot 10^4Conc - 1.71 \cdot 10^4Temp \\
& + 4.74 \cdot 10^2Pres - 3.12 \cdot 10^2Flow + 2.04 \cdot 10^{-3}Flow^2 \\
& + 1.75 \cdot 10^4Conc \cdot RR + 3.52 \cdot 10^1Flow \cdot RR + 1.18Flow \\
& \cdot Conc
\end{aligned}
\quad R^2 = 99.14\% \quad (4.10)$$

Για την πλειοψηφία των μοντέλων η τιμή του συντελεστή  $R^2$  είναι ικανοποιητική, εκτός από το μοντέλο ανάκτησης του υδρόθειου, για το οποίο είναι πολύ χαμηλή. Σε όλες τις δοκιμές, η τιμή της ανάκτησης είναι μεγαλύτερη από 99%, δηλαδή παρουσιάζει μεταβολή στο πρώτο ή στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Οι μεταβολές αυτές είναι τόσο μικρές, ώστε ο βαθμός στον οποίο καθορίζονται από τις μεταβολές των παραγόντων να είναι πολύ μικρός, στο εύρος τιμών που εξετάστηκε.

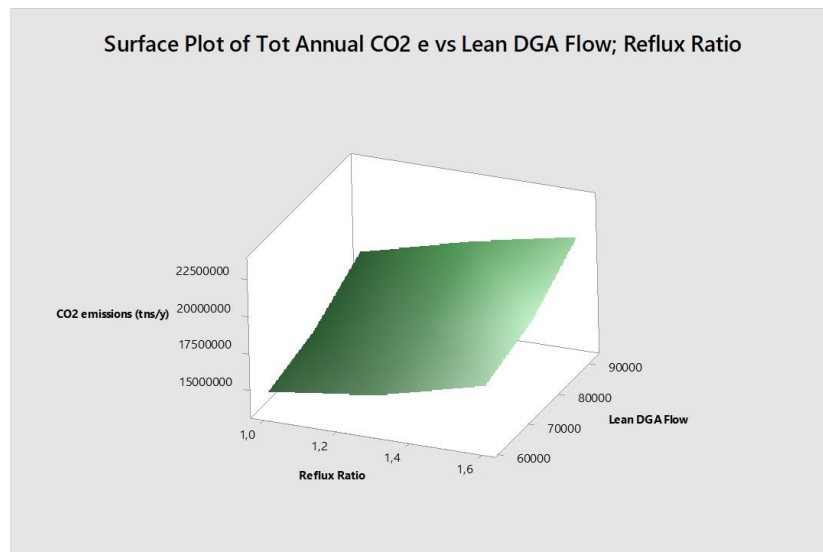
Οι μεταβολές των αποκρίσεων αναπαρίστανται στο Minitab με 2D και 3D διαγράμματα ανά ζεύγη παραμέτρων, με σκοπό τη βαθύτερη κατανόηση των μοντέλων. Ορισμένα από αυτά παρατίθενται ενδεικτικά, ενώ περισσότερα μπορούν να βρεθούν στο παράρτημα. Στο διάγραμμα 21, παρουσιάζεται η

επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος DGA και της πίεσης απορρόφησης στο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC. Το συγκεκριμένο ζεύγος παραγόντων δημιουργεί τρεις περιοχές κόστους, το οποίο αυξάνεται όταν χρησιμοποιείται πυκνότερο διάλυμα αμίνης και όταν η πίεση γίνεται σε υψηλή απορρόφηση.



Διάγραμμα 21: Επίδραση % wt συγκέντρωσης DGA και πίεσης απορρόφησης (kPa) στο ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC (€/yr)

Σε μορφή 3D διαγράμματος παρουσιάζεται η μεταβολή των εκπομπών CO<sub>2</sub> ως προς το λόγο αναρροής της στήλης αναγέννησης και την παροχή διαλύματος αμίνης.



Διάγραμμα 22: Επίδραση λόγου αναρροής στήλης αναγέννησης και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στις ετήσιες εκπομπές CO<sub>2</sub> (tns/yr)

### 4.3 Βελτιστοποίηση

Σκοπός της βελτιστοποίησης είναι να βρεθεί ο συνδυασμός των παραγόντων που βελτιστοποιεί το σύνολο των αποκρίσεων. Για κάθε απόκριση ορίζεται ο στόχος της βελτιστοποίησης (μεγιστοποίηση ή ελαχιστοποίηση) και η σημαντικότητα της σε μία κλίμακα 0.1-10, δηλαδή η σχετική σημασία της ως προς τις άλλες αποκρίσεις κατά την εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού παραγόντων (Minitab, 2022). Στη συγκεκριμένη ανάλυση, η σειρά σημαντικότητας των αποκρίσεων είναι:

$$TAPC > ACDE > LHCs = H_2S = CO_2$$

Πίνακας 23: Ορισμός παραμέτρων βελτιστοποίησης στο Minitab

| Απόκριση                                    | Στόχος         | Σημαντικότητα |
|---|----------------|---------------|
| Ανάκτηση ελαφριών υδρογονανθράκων ( $R_1$ ) | Μεγιστοποίηση  | 1             |
| Ανάκτηση υδρόθειου ( $R_2$ )                | Μεγιστοποίηση  | 1             |
| Ανάκτηση διοξειδίου του άνθρακα ( $R_3$ )   | Μεγιστοποίηση  | 1             |
| Κόστος ανά τόνο όξινων αερίων ( $R_4$ )     | Ελαχιστοποίηση | 10            |
| Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ( $R_5$ )   | Ελαχιστοποίηση | 5             |

Συνολικά, εξετάζονται δύο σενάρια βελτιστοποίησης. Στο σενάριο 1, η ανάλυση αποσκοπεί στον βέλτιστο σχεδιασμό μιας εγκατάστασης, που διαχειρίζεται τροφοδοσία αντίστοιχης του Πρίνου σε σύσταση και δυναμικότητα. Στο σενάριο 2, η ανάλυση αφορά συγκεκριμένα τη μονάδα του Πρίνου, γιατί στοχεύει στην εύρεση ενός βέλτιστου σημείου λειτουργίας, διατηρώντας τις υπάρχουσες στήλες. Επομένως, η διαφορά των δύο σεναρίων είναι ότι στο σενάριο 1 μεταβάλλονται όλοι οι παράγοντες, ενώ στο σενάριο 2 διατηρείται σταθερός ο αριθμός των βαθμίδων των δύο στηλών και μεταβάλλονται μόνο οι υπόλοιποι πέντε παράγοντες. Ως σενάριο 0, αναφέρεται η λειτουργία της μονάδας απορρόφησης, με βάση την οποία πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση πριν τη βελτιστοποίηση.

#### 4.3.1 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, στα βέλτιστα σημεία γίνεται ολοκληρωμένη οικονομική αξιολόγηση, δηλαδή το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων υπολογίζεται από την εξίσωση (3.1) ως προς το κόστος παραγωγής  $COM_d$ .

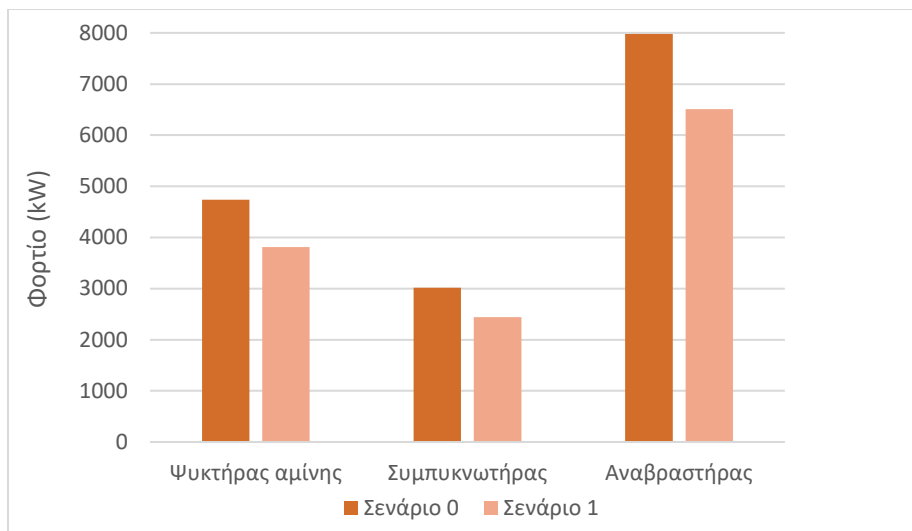
Σενάριο 1

Πίνακας 24: Σύγκριση αποτελεσμάτων σεναρίου βελτιστοποίησης 1 με το σενάριο 0

|  | Σενάριο 0 | Σενάριο 1 |
|--|-----------|-----------|
| <b>Παράγοντες</b>                        |           |           |
| Θερμοκρασία φτωχού διαλύματος DGA (°C)   | 56        | 45        |
| Παροχή φτωχού διαλύματος DGA (tns/h)     | 76        | 61        |
| Συγκέντρωση φτωχού διαλύματος DGA (% wt) | 61        | 50        |
| Πίεση στήλης απορρόφησης (bar)           | 8.5       | 7.5       |
| Βαθμίδες στήλης απορρόφησης              | 13        | 16        |
| Βαθμίδες στήλης αναγέννησης              | 12        | 16        |
| Λόγος αναρροής στήλης αναγέννησης        | 1.3       | 1.0       |
| <b>Αποκρίσεις</b>                        |           |           |
| % LHCs                                   | 99.65     | 99.80     |
| %H <sub>2</sub> S                        | 99.98     | 99.99     |
| %CO <sub>2</sub>                         | 99.93     | 99.17     |
| TAPC (€/tn)                              | 310       | 260       |
| ACDE (Mtns/yr)                           | 17.3      | 14.2      |

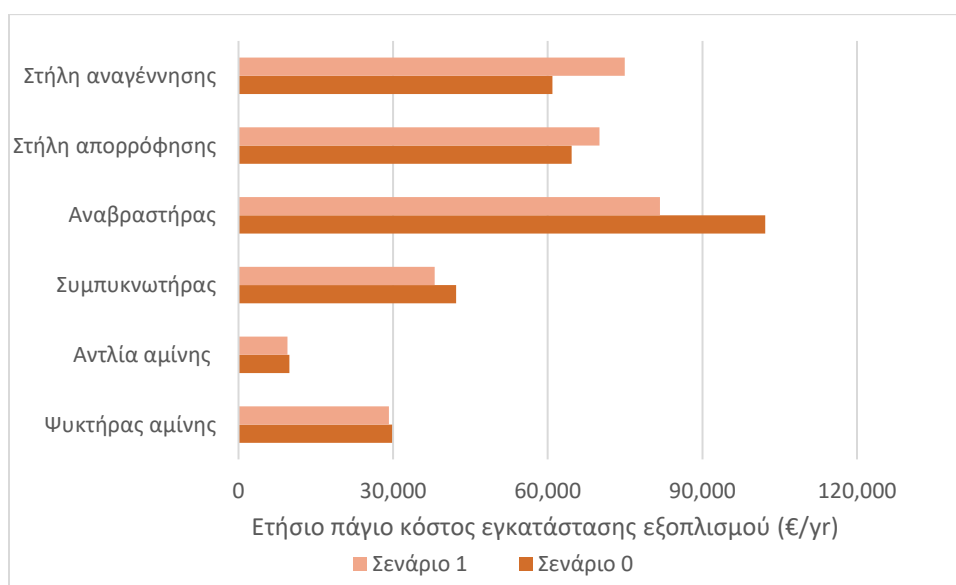
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για το σενάριο 1, φαίνεται ότι επενδύοντας σε στήλες με περισσότερες βαθμίδες, μπορεί να μειωθεί το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων κατά 16%. Αυτό συμβαίνει γιατί η μονάδα λειτουργεί σε πιο ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και το διάλυμα αμίνης έχει χαμηλότερη παροχή και συγκέντρωση. Ως αποτέλεσμα, το κόστος των βοηθητικών παροχών, που επηρεάζει σημαντικά το συνολικό κόστος, μειώνεται. Ταυτόχρονα, οι ανακτήσεις παραμένουν στο επιθυμητό επίπεδο (> 99%) και οι εκπομπές CO<sub>2</sub> μπορούν να μειωθούν κατά 18%.

Στο διάγραμμα 23, παρουσιάζονται οι ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας σε ψύξη και θέρμανση πριν και μετά τη βελτιστοποίηση.



Διάγραμμα 23: Σύγκριση αναγκών ψύξης και θέρμανσης πριν και μετά τη βελτιστοποίηση (σενάριο 1)

Το σενάριο λειτουργίας 1 προβλέπει χαμηλότερες απαιτήσεις σε ψύξη και θέρμανση συγκριτικά με το σενάριο 0, περίπου κατά 20% σε κάθε εναλλάκτη. Η μείωση των φορτίων συνεπάγεται όχι μόνο μείωση του κόστους παροχών, αλλά και μείωση της απαιτούμενης επιφάνειας εναλλαγής, άρα και του κόστους αγοράς και εγκατάστασης. Δεδομένου ότι ο αναβραστήρας και ο συμπυκνωτήρας αποτελούν συνολικά πάνω από το 35% του πάγιου κόστους εγκατάστασης, η μείωση του κόστους τους αντισταθμίζει την αύξηση του κόστους των στηλών. Επομένως, η ετήσια πάγια επένδυση αυξάνεται ελάχιστα, περίπου 2%. Μια ανάλυση του ετήσιου πάγιου κόστους εγκατάστασης εξοπλισμού παρουσιάζεται στο διάγραμμα 24.



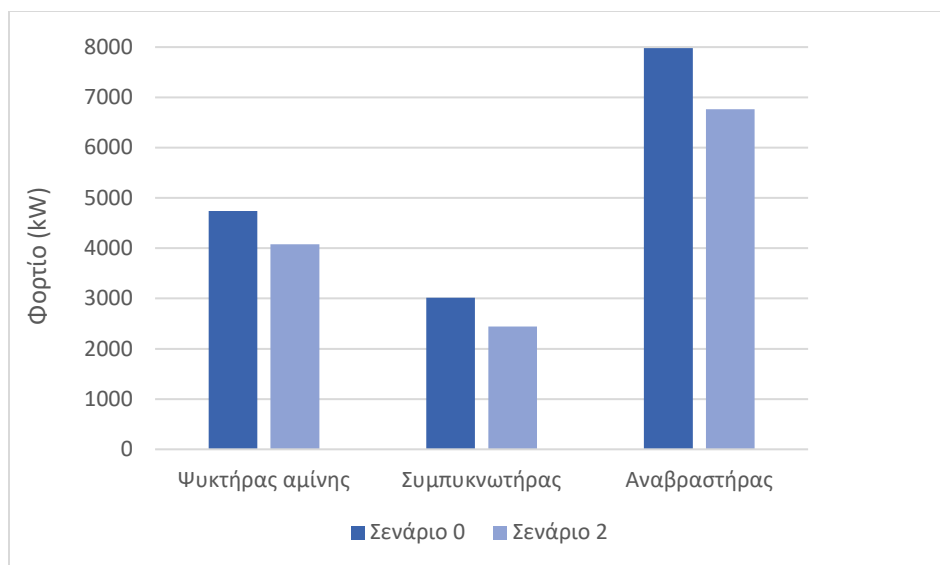
Διάγραμμα 24: Σύγκριση πάγιου κόστους εγκατάστασης του επιμέρους εξοπλισμού πριν και μετά τη βελτιστοποίηση

Σενάριο 2

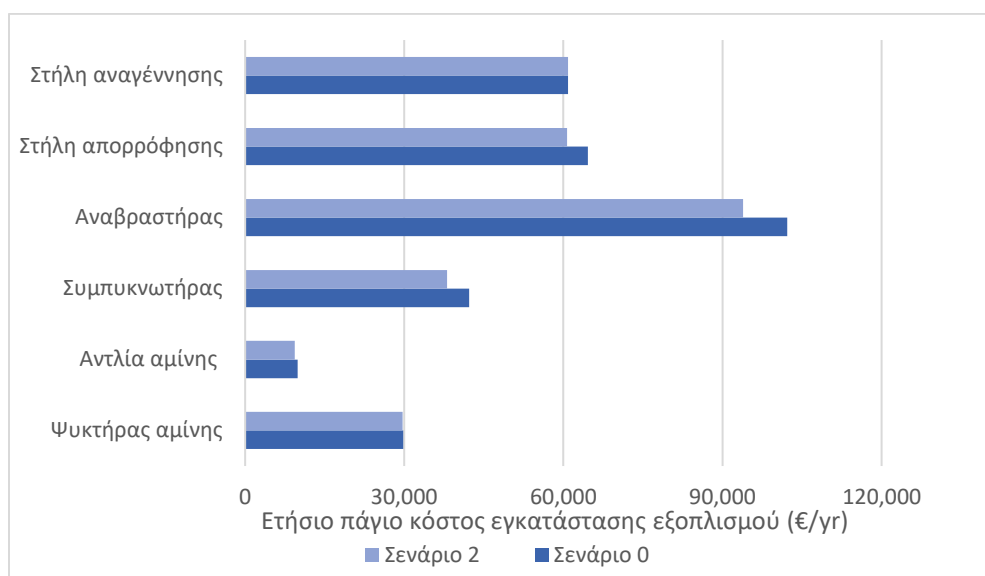
Πίνακας 25: Σύγκριση αποτελεσμάτων σεναρίου βελτιστοποίησης 2 με το σενάριο 0

|  | Σενάριο 0 | Σενάριο 2 |
|--|-----------|-----------|
| <b>Παράγοντες</b>                        |           |           |
| Θερμοκρασία φτωχού διαλύματος DGA (°C)   | 56        | 45        |
| Παροχή φτωχού διαλύματος DGA (tns/h)     | 76        | 61        |
| Συγκέντρωση φτωχού διαλύματος DGA (% wt) | 61        | 63        |
| Πίεση στήλης απορρόφησης (bar)           | 8.5       | 7.5       |
| Λόγος αναρροής στήλης αναγέννησης        | 1.3       | 1.0       |
| <b>Αποκρίσεις</b>                        |           |           |
| % LHCs                                   | 99.65     | 99.73     |
| %H <sub>2</sub> S                        | 99.98     | 99.97     |
| %CO <sub>2</sub>                         | 99.93     | 99.29     |
| TAPC (€/tn)                              | 310       | 270       |
| ACDE (Mtns/yr)                           | 17.3      | 14.7      |

Διατηρώντας τον ίδιο αριθμό βαθμίδων στις στήλες απορρόφησης και αναγέννησης, υπάρχει περιθώριο μείωσης του κόστους ανά τόνο όξινων αερίων κατά 13%. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας πυκνότερο διάλυμα αμίνης, με αποτέλεσμα τη μείωση της απαιτούμενης παροχής και άρα τη μείωση των φορτίων ψύξης και θέρμανσης κατά 15%. Έτσι, μειώνεται το κόστος των βοηθητικών παροχών και κατά συνέπεια το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων.



Διάγραμμα 25: Σύγκριση αναγκών ψύξης και θέρμανσης πριν και μετά τη βελτιστοποίηση (σενάριο 2)



Διάγραμμα 26: Σύγκριση πάγιου κόστους εγκατάστασης του επιμέρους εξοπλισμού πριν και μετά τη βελτιστοποίηση (σενάριο 2)

Όσον αφορά στο πάγιο κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού, σε αυτό το σενάριο για όλα τα είδη του εξοπλισμού παρουσιάζεται μια μικρή μείωση, κυρίως στον αναβραστήρα της στήλης αναγέννησης. Το συνολικό ετήσιο πάγιο κόστος είναι κατά 4% μικρότερο σε σχέση με το σενάριο 0.

#### 4.4 Βιβλιογραφία

1. Antony, J. (2014). Full Factorial Designs. In *Design of Experiments for Engineers and Scientists* (pp. 63–85). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099417-8.00006-7>
2. “Greenhouse Gases Equivalencies Calculator – Calculations and References”, United States Environmental Protection Agency EPA (June 2022). <https://www.epa.gov/energy/greenhouse-gases-equivalencies-calculator-calculations-and-references>
3. Minitab 21 Support. (2022). Help. <https://support.minitab.com/en-us/minitab/21/>
4. Sankha Bhattacharya (2021). Central Composite Design for Response Surface Methodology and Its Application in Pharmacy, *Response Surface Methodology in Engineering Science*. DOI:10.5772/intechopen.95835
5. Wan Nor Nadyaini Wan Omar. (2015). *Design Of Experiment (DOE) & Response Surface Methodology (RSM)*.
6. Younas, O., & Banat, F. (2014). Parametric sensitivity analysis on a GASCO’s acid gas removal plant using ProMax simulator. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 18, 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.03.007>
7. Zahid, U., al Rowaili, F. N., Ayodeji, M. K., & Ahmed, U. (2017). Simulation and parametric analysis of CO2 capture from natural gas using diglycolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 57, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.12.016>



## Κεφάλαιο 5: Αξιολόγηση απορρόφησης με άλλους διαλύτες

Η απορρόφηση των όξινων αερίων από το φυσικό αέριο μπορεί να γίνει με χημικούς, με φυσικούς διαλύτες ή με έναν συνδυασμό τους. Σε αυτό το κεφάλαιο, αξιολογείται η χρήση εναλλακτικών διαλυτών στη μονάδα απορρόφησης ΟΑ του Πρίνου. Συγκεκριμένα, μελετώνται δύο μίγματα αμινών και ένας φυσικός διαλύτης. Τα δεδομένα για τον φυσικό διαλύτη, λαμβάνονται από αντίστοιχη διπλωματική εργασία, που αφορά την απομάκρυνση των όξινων αερίων από το φυσικό αέριο του Πρίνου με τη μέθοδο της φυσικής απορρόφησης (Scelfo, 2022).

## 5.1 Μίγματα αμινών

Παρότι οι πρωτοταγείς αμίνες, όπως η DGA, πετυχαίνουν υψηλή ανάκτηση όξινων αερίων, έχουν μεγάλη ενθαλπία απορρόφησης και υψηλή διαβρωτική ικανότητα (Mitra, 2015). Σε μια προσπάθεια να μειωθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις των μονάδων απορρόφησης, παρατηρείται μια στροφή προς τις τριτοταγείς αμίνες, κυρίως την MDEA, η οποία έχει χαμηλή ενθαλπία απορρόφησης και είναι λιγότερο διαβρωτική. Ωστόσο, έχει χαμηλή δραστηριότητα, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνει τις προδιαγραφές καθαρισμού, αλλά όχι τη μέγιστη ανάκτηση όξινων αερίων. Επίσης, είναι επιλεκτική στο  $H_2S$ , επομένως δεν μπορεί να επιτύχει τη μέγιστη ανάκτηση  $CO_2$ . Για τους παραπάνω λόγους, χρησιμοποιείται σε μίγμα με μια ποσότητα πρωτοταγούς ή δευτεροταγούς αμίνης, ώστε να συνδυαστούν τα θετικά και τα αρνητικά τους χαρακτηριστικά (Polasek & Bullin, 2006).

Τα μίγματα αμινών που μελετώνται συνήθως, είναι μίγματα MDEA με MEA ή DEA και χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την απομάκρυνση  $CO_2$ . Η αναλογία των αμινών στο μίγμα καθορίζει την ανάκτηση του  $CO_2$  στο ρεύμα όξινων αερίων, ενώ η ποσότητα του  $H_2S$  στο γλυκό φυσικό αέριο καθορίζεται από λειτουργικές παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία του διαλύτη, αφού διαμορφωθεί η σύσταση του μίγματος (Tork & Weiss, 2003). Η MDEA είναι η βασική αμίνη, ενώ η πρωτοταγής ή δευτεροταγής αμίνη, που αποτελεί συνήθως το 20% mol της συνολικής ποσότητας αμίνης, ενεργοποιεί τη γρήγορη αντίδραση σχηματισμού του καρβαμικού ιόντος με το  $CO_2$  (Polasek & Bullin, 2006).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μίξη MDEA με μια πιο δραστική αμίνη είναι πιο συμφέρουσα από την αποκλειστική χρήση μιας πιο δραστικής αμίνης, καθώς ο αναβραστήρας θα έχει χαμηλότερο φορτίο. Η απόδοση της απορρόφησης αυξάνεται προσθέτοντας την δραστικότερη αμίνη στο μίγμα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η παροχή του διαλύτη και κατά συνέπεια το λειτουργικό και πάγιο κόστος. Τα μίγματα της MDEA είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στην επεξεργασία αερίων χαμηλής πίεσης, όπου η MDEA έχει χαμηλή απορροφητική ικανότητα. Αντίθετα, σε εφαρμογές υψηλής πίεσης, η χρήση μίγματος έχει ελάχιστο όφελος συγκριτικά με τη καθαρή MDEA (Tork & Weiss, 2003).

Η εφαρμογή μίγματος MDEA στη μονάδα απορρόφησης του Πρίνου, παρουσιάζει ορισμένες προκλήσεις. Αρχικά, είναι επιθυμητό να διατηρηθεί η λειτουργία σε χαμηλή πίεση, για να αποφευχθεί το υψηλό κόστος συμπίεσης της τροφοδοσίας και η αύξηση του κόστους εξοπλισμού. Σε αυτές τις συνθήκες, η MDEA δε μπορεί να πετύχει τη μέγιστη ανάκτηση των όξινων αερίων, ειδικά στην προκειμένη περίπτωση, που η συγκέντρωσή τους στη τροφοδοσία είναι πολύ υψηλή. Επομένως, πρέπει να βρεθεί το είδος του

μίγματος και η κατάλληλη αναλογία, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση σε χαμηλή πίεση, δηλαδή στις ίδιες συνθήκες με το διάλυμα DGA.

Η MDEA συνήθως χρησιμοποιείται αυτούσια σε συγκεντρώσεις 30 – 50% wt (Sarker, 2016). Επειδή η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>S στην τροφοδοσία είναι υψηλή και η πίεση λειτουργίας χαμηλή, γίνονται δοκιμές με υψηλές συγκεντρώσεις MDEA (> 40% wt). Η συγκέντρωση της πρωτοταγούς αμίνης μεταβάλλεται από 5 έως 20% wt, ώσπου να επιτευχθεί η επιθυμητή ανάκτηση.

#### 5.1.1 Μίγμα MDEA/DGA

Η χρήση της DGA για την επεξεργασία του φυσικού αερίου του Πρίνου, φάνηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς πετυχαίνει πολύ υψηλή ανάκτηση και των δύο όξινων αερίων (> 99%) σε χαμηλή πίεση. Για αυτό το λόγο, συνδυάζεται με την MDEA, ώστε να εξεταστεί η πιθανότητα μείωσης της απαιτούμενης ενέργειας και του κόστους, πετυχαίνοντας την ίδια ανάκτηση. Το συγκεκριμένο μίγμα δεν έχει μελετηθεί ευρέως στη βιβλιογραφία. Η πιο πρόσφατη έρευνα είναι του Zahid (2020), στην οποία εξετάστηκε η εφαρμογή μίγματος MDEA/DGA, όπου η MDEA είναι η βασική αμίνη, στην επεξεργασία όξινου φυσικού αερίου υψηλής πίεσης με 2% mol H<sub>2</sub>S και 8% mol CO<sub>2</sub>, με στόχο την επίτευξη των προδιαγραφών για το γλυκό φυσικό αέριο. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση του φορτίου στον αναβραστήρα ανά τόνο όξινων αερίων κατά 34%, σε σχέση με την MDEA. Η βέλτιστη σύσταση του μίγματος βρέθηκε ίση με 45 – 5% wt MDEA/DGA (Zahid, 2020).

#### 5.1.2 Μίγμα MDEA/MEA

Η πρωτοταγής αμίνη MEA έχει ορισμένα καλά χαρακτηριστικά, όπως η υψηλή χωρητικότητα σε όξινα αέρια και το χαμηλό κόστος, τα οποία ακόμα την καθιστούν ανταγωνιστική μεταξύ των εμπορικών αμινών. Χρησιμοποιείται σε χαμηλές πιέσεις, όταν απαιτείται η μέγιστη απομάκρυνση όξινων αερίων, αλλά σε χαμηλή συγκέντρωση λόγω της υψηλής διαβρωτικής ικανότητας (Kohl A. & Nielsen R., 1997). Το μίγμα της MEA με MDEA, έχει προταθεί για την απορρόφηση CO<sub>2</sub>, επειδή συνδυάζει τις χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και τη σταθερότητα της MDEA με τον υψηλό ρυθμό απορρόφησης της MEA (Kumar, 2013).

### 5.1.3 Αποτελέσματα

Στον πίνακα 26, φαίνεται η τελική σύσταση των μιγμάτων και οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων της διεργασίας, όπως διαμορφώθηκαν μετά τις δοκιμές. Το κόστος αγοράς του εκάστοτε μίγματος διαμορφώνεται με βάση την εξίσωση (3.19) και τις τιμές αγοράς των αμινών.

Πίνακας 26: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τα μίγματα MDEA με DGA ή MEA

|  | MDEA/DGA | MDEA/MEA |
|--|----------|----------|
| <b>Συνθήκες λειτουργίας</b>                |          |          |
| Συγκέντρωση MDEA (% wt)                    | 40       | 45       |
| Συγκέντρωση DGA (% wt)                     | 20       | -        |
| Συγκέντρωση MEA (% wt)                     | -        | 5        |
| Πίεση στήλης απορρόφησης (bar)             | 8.5      |          |
| Παροχή διαλύματος (tns/h)                  | 50       | 46       |
| Θερμοκρασία φτωχού διαλύματος (°C)         | 49       | 43       |
| Βαθμίδες στήλης απορρόφησης                | 16       | 22       |
| Βαθμίδες στήλης αναγέννησης                | 16       | 23       |
| Λόγος αναρροής στήλης αναγέννησης          | 1.6      | 2.0      |
| <b>Αποτελέσματα</b>                        |          |          |
| % LHCs                                     | 99.85    | 99.86    |
| %H <sub>2</sub> S                          | 99.99    | 99.96    |
| %CO <sub>2</sub>                           | 99.19    | 99.15    |
| TAPC (€/tn)                                | 280      | 305      |
| Ετήσιο πάγιο κόστος εγκατάστασης (χιλ€/yr) | 220      | 249      |
| Ετήσιο κόστος βοηθητικών παροχών (χιλ€/yr) | 5,270    | 5,830    |
| ACDE (Mtns/yr)                             | 15.5     | 17.1     |

Πίνακας 27: Κόστος αγοράς αμινών σε €/kg (Νικολαΐδης, 2013; Ochieng et al., n.d.)

| Αμίνη | Κόστος αγοράς |
|-------|---------------|
| MEA   | 1.2           |
| MDEA  | 2.0           |

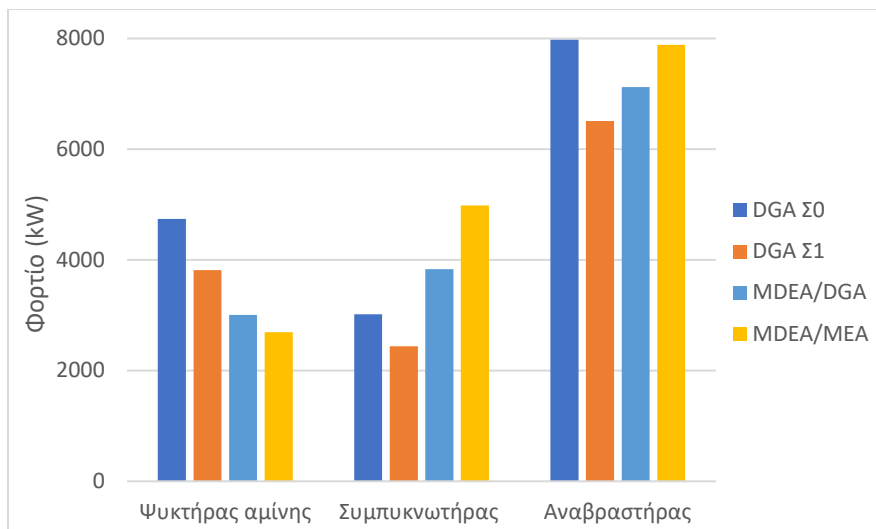
Όπως έχει αναφερθεί, η χρήση μιγμάτων μειώνει την ποσότητα διαλύτη που κυκλοφορεί στο σύστημα. Το μίγμα MDEA/MEA δε φαίνεται ιδανική επιλογή για αέρια τροφοδοσία με πολύ υδρόθειο, γιατί απαιτούνται πολλές βαθμίδες και μεγάλος λόγος αναρροής στις στήλες, για την ίδια ανάκτηση. Αντίθετα, ο συνδυασμός MDEA/DGA έχει λιγότερες απαιτήσεις σε δίσκους και αναρροή, με αποτέλεσμα το μειωμένο πάγιο κόστος. Παρόλο που η MEA έχει χαμηλότερη σύσταση στο μίγμα συγκριτικά με τη DGA, το μίγμα MDEA/MEA έχει υψηλότερο κόστος βοηθητικών παροχών, το οποίο τελικά αυξάνει το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον αυξημένο λόγο αναρροής του μίγματος MDEA/MEA στη στήλη αναγέννησης, που προκαλεί αύξηση στα φορτία των εναλλακτών της στήλης και κατά σειρά στο κόστος βοηθητικών παροχών.

Το μίγμα MDEA/DGA συγκρίνεται με το σενάριο 1 του διαλύματος DGA, επειδή οι στήλες απορρόφησης έχουν τον ίδιο αριθμό βαθμίδων, άρα αξιολογείται η χρήση τους στον ίδιο εξοπλισμό. Ομοίως, ο αυξημένος λόγος αναρροής, που χρειάζεται το μίγμα για να επιτευχθεί υψηλή ανάκτηση, δεν καθιστά συμφέρουσα τη χρήση του. Το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων είναι κατά 7% μεγαλύτερο.

Πίνακας 28: Σύγκριση μίγματος MDEA/DGA με το σενάριο βελτιστοποίησης 1 της DGA

|                                    | DGA  | MDEA / DGA |
|------------------------------------|------|------------|
| <b>Συνθήκες λειτουργίας</b>        |      |            |
| Συγκέντρωση αμίνης (% wt)          | 61   | 40/20      |
| Πίεση στήλης απορρόφησης (bar)     | 7.5  | 8.5        |
| Παροχή διαλύματος (tns/h)          | 61   | 50         |
| Θερμοκρασία φτωχού διαλύματος (°C) | 45   | 49         |
| Λόγος αναρροής στήλης αναγέννησης  | 1.0  | 1.6        |
| <b>Αποτελέσματα</b>                |      |            |
| TAPC (€/tn)                        | 260  | 280        |
| ACDE (Mtns/yr)                     | 14.2 | 15.5       |

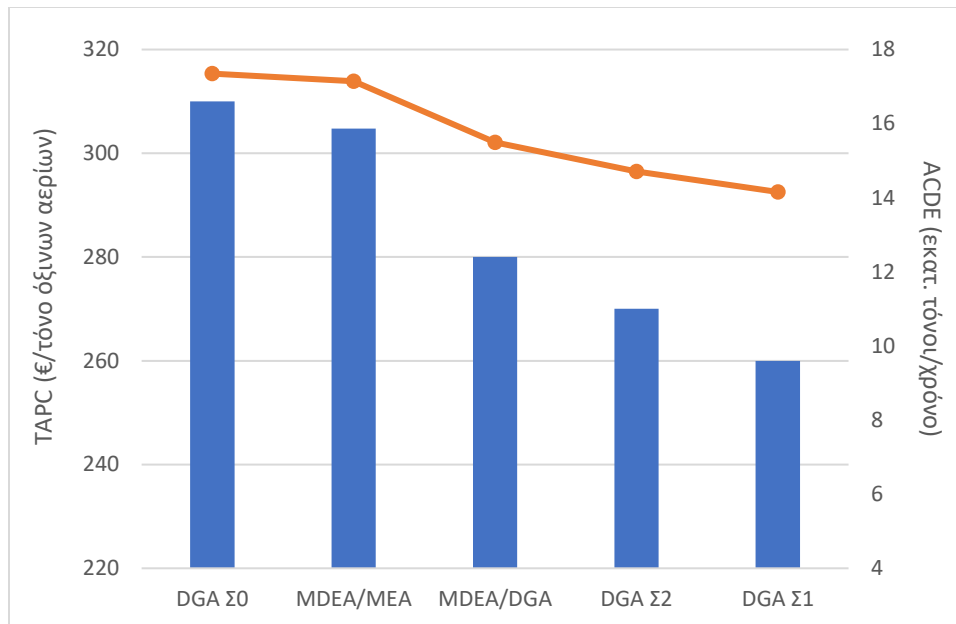
Οι ενεργειακές απαιτήσεις σε ψύξη και θέρμανση για τα σενάρια 0 και 1 της DGA και των μιγμάτων συνοψίζονται στο διάγραμμα 27:



Διάγραμμα 27: Σύγκριση ενεργειακών απαιτήσεων ψύξης και θέρμανσης DGA και μιγμάτων MDEA

Μειώνοντας την παροχή του διαλύτη στο σύστημα με τη χρήση μίγματος, η ενέργεια που απαιτείται για ψύξη του διαλύτη στη θερμοκρασία απορρόφησης μειώνεται. Ωστόσο, τα φορτία του συμπυκνωτήρα και του αναβραστήρα εξαρτώνται σημαντικά και από το λόγο αναρροής της στήλης αναγέννησης. Για παράδειγμα, το σενάριο 0 της DGA, όπου κυκλοφορούν στο σύστημα 76 τόνοι DGA/ώρα και ο λόγος αναρροής είναι 1.3, έχει σχεδόν ίδιο φορτίο αναβραστήρα με το μίγμα MDEA/MEA, στο οποίο κυκλοφορούν 46 τόνοι DGA/ώρα, αλλά ο λόγος αναρροής είναι 2.0. Επομένως, όταν απαιτείται η μέγιστη ανάκτηση των όξινων αερίων, ο μεγάλος λόγος αναρροής αναιρεί σε σημαντικό βαθμό τη χρήση μίγματος τριτοταγούς αμίνης με χαμηλή ενθαλπία απορρόφησης και μειωμένη παροχή.

Τέλος, παρουσιάζονται σε κοινό διάγραμμα τα κόστη ανά τόνο όξινων αερίων για όλα τα σενάρια και τα μίγματα που μελετήθηκαν, με τις αντίστοιχες εκπομπές CO<sub>2</sub>.



Διάγραμμα 28: Κόστη ανά τόνο οξίνων αερίων και εκπομπές CO<sub>2</sub> σε φθίνουσα σειρά για την DGA και τα μίγματα MDEA

Το σενάριο 0 της DGA είναι το πιο δαπανηρό και έχει τις μεγαλύτερες εκπομπές CO<sub>2</sub>. Από τα μίγματα, ο συνδυασμός MDEA/DGA μπορεί να οδηγήσει σε μία αξιόλογη μείωση του κόστους και των εκπομπών. Όμως, η εφαρμογή των σεναρίων 1 και 2, που προέκυψαν από τη βελτιστοποίησή του, συμφέρουν περισσότερο οικονομικά από τη χρήση μίγματος MDEA και έχουν χαμηλότερες εκπομπές.

## 5.2 Φυσικοί διαλύτες

Η μονάδα φυσικής απορρόφησης για την επεξεργασία του όξινου φυσικού αερίου του Πρίνου, έχει μελετηθεί με υδατικό διάλυμα DEPG 98% wt (Scelfo, 2022). Δεδομένου ότι η τροφοδοσία είναι σε χαμηλή πίεση, ενώ η φυσική απορρόφηση γίνεται σε υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία, αναμένεται οι ανάγκες σε συμπίεση και ψύξη να είναι υψηλές. Τα βασικά αποτελέσματα για τους δύο διαλύτες παρουσιάζονται στον πίνακα 29.

Πίνακας 29: Σύγκριση DEPG με DGA για την επεξεργασία του φυσικού αερίου του Πρίνου

|                             | DEPG  | DGA   |
|-----------------------------|-------|-------|
| % Ανάκτηση H <sub>2</sub> S | 99.68 | 99.98 |
| % Ανάκτηση CO <sub>2</sub>  | 7.12  | 99.93 |
| Έργο αντλιών (kW)           | 80    | 18    |
| Έργο συμπίεστών (kW)        | 1513  | 0     |
| Νερό ψύξης (tons/h)         | 547   | 668   |
| Ψυκτικό (GJ/h)              | 6.8   | 0     |
| Ατμός χαμηλής πίεσης (GJ/h) | 4.49  | 28.7  |
| Ατμός μέσης πίεσης (GJ/h)   | 15.6  | 0     |
| TAPC (€/tn)                 | 1275  | 310   |

Οι δύο διαλύτες πετυχαίνουν ισοδύναμη ανάκτηση H<sub>2</sub>S, ωστόσο η ανάκτηση του CO<sub>2</sub> είναι πολύ μικρή με την DEPG, γιατί οι φυσικοί διαλύτες έχουν χαμηλή εκλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> σε σχέση με τους χημικούς. Προσπαθώντας να αυξηθεί η ανάκτησή του, παρατηρήθηκαν μεγάλες απώλειες υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα να χάνεται η ουσία του διαχωρισμού.

Οι ενεργειακές απαιτήσεις για τη φυσική απορρόφηση είναι πολύ υψηλές, με αποτέλεσμα να τριπλασιάζεται το κόστος ανά τόνο όξινων αερίων. Συγκριτικά με τη μονάδα χημικής απορρόφησης, έχει μεγάλο έργο συμπίεσης, χρειάζεται επιπλέον ψύξη και δύο είδη ατμού, χαμηλής και μέσης πίεσης.

Η χρήση φυσικών διαλυτών σε εφαρμογές χαμηλής πίεσης με μεγάλη ποσότητα H<sub>2</sub>S, δεν είναι κατάλληλη για την επίτευξη υψηλής ανάκτησης. Ακόμα και αν είναι επιθυμητή μόνο η επίτευξη των προδιαγραφών



για το φυσικό αέριο, η χρήση χημικού διαλύτη είναι καλύτερη επιλογή για τη συγκεκριμένη τροφοδοσία, από ενεργειακή και οικονομική άποψη.

### 5.3 Βιβλιογραφία

1. Kumar, G. (2013). *Vapour-liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Newly Proposed Blends of Alkanolamines Chemical Engineering*. National Institute of Technology.
2. Mitra, S. (2015). *A technical report on gas sweetening system Influence of Turbulent Dispersion on Transition in Multiphase Flows View project A Technical Report on Gas Sweetening by Amines*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2061.9360>
3. Ochieng, R., Berrouk, A. S., Peters, J., & Slagle, J. (n.d.). *Amine-based gas-sweetening processes prove economically more viable than the Benfield HiPure process*.
4. Polasek, J., & Bullin, J. A. (2006). *Selecting Amines for Sweetening Units*.
5. Sarker, N. K. (2016). Theoretical effect of concentration, circulation rate, stages, pressure and temperature of single amine and amine mixture solvents on gas sweetening performance. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(3), 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.08.004>
6. Tork, T., & Weiss, M. M. (2003). Natural gas sweetening. In *Hydrocarbon Engineering* (Vol. 8, Issue 5, pp. 41–46). Palladian Publications. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386914-2.00007-8>
7. Zahid, U. (2020). Simulation of an acid gas removal unit using a DGA and MDEA blend instead of a single amine. *Chemical Product and Process Modeling*, 15(4). <https://doi.org/10.1515/cppm-2019-0044>

## Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, έγινε ενεργειακή και οικονομική αξιολόγηση της απομάκρυνσης όξινων αερίων από το φυσικό αέριο του Πρίνου. Ο σκοπός της διεργασίας είναι διττός: η διασφάλιση των προδιαγραφών για το γλυκό φυσικό αέριο και η επίτευξη υψηλής ανάκτησης όξινων αερίων, για την επανεισπίεση τους στον ταμειυτήρα του Πρίνου.

Αρχικά, έγινε προσομοίωση του συστήματος σε Aspen HYSYS V11, με το μοντέλο *Acid Gas – Chemical Solvents*, το οποίο αξιολογήθηκε για τις προβλέψεις του σε σχέση με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, για συστήματα  $H_2S - CO_2 - DGA - H_2O$ . Εξαιτίας των λιγοστών δημοσιευμένων δεδομένων ισορροπίας για το μικτό σύστημα όξινων αερίων, μελετήθηκαν και τα συστήματα  $H_2S - DGA - H_2O$  και  $CO_2 - DGA - H_2O$  ξεχωριστά. Συνολικά, το μοντέλο κρίνεται αξιόπιστο για την πρόβλεψη των πιο σημαντικών ιδιοτήτων του συστήματος σε συγκέντρωση DGA 50 – 60% wt, στις θερμοκρασίες που εμφανίζονται στη διεργασία απορρόφησης.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, η χρήση της DGA φάνηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική σε χαμηλή πίεση, καθώς επιτυγχάνει υψηλή ανάκτηση όξινου αερίου (> 99%) από τροφοδοσία υψηλής συγκέντρωσης σε υδρόθειο. Με βάση το ενεργειακό προφίλ της διεργασίας, το πιο ενεργοβόρο τμήμα είναι ο αναβραστήρας της στήλης αναγέννησης, όπως αναμένεται για μια πρωτοταγή αμίνη με υψηλή ενθαλπία απορρόφησης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε οικονομική ανάλυση σε βάθος 10 χρόνων λειτουργίας της μονάδας, με σκοπό την εξαγωγή του κόστους ανά τόνο όξινων αερίων που ανακτώνται. Η τιμή του κόστους διαμορφώνεται κυρίως από το κόστος των βοηθητικών παροχών και το πάγιο κόστος εγκατάστασης. Οι μεταβολές στις τιμές των βοηθητικών παροχών μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές διακυμάνσεις στην τιμή του κόστους. Το πιο δαπανηρό τμήμα της μονάδας είναι ο αναβραστήρας της στήλης αναγέννησης και το κόστος παραγωγής του ατμού για θέρμανση. Βέβαια, το κόστος αυτό αντισταθμίζεται από το αμελητέο κόστος συμπίεσης, αφού η DGA πετυχαίνει υψηλή ανάκτηση σε χαμηλή πίεση. Συμπερασματικά, η χρήση μιας πρωτοταγούς αμίνης υψηλής δραστηριότητας για αέρια τροφοδοσία χαμηλής πίεσης, όπως η DGA, συμφέρει οικονομικά σε σχέση με μια αμίνη χαμηλότερης δραστηριότητας, η οποία θα έχει χαμηλότερο κόστος θέρμανσης και υψηλό κόστος συμπίεσης για την ίδια ανάκτηση.

Έχοντας μια αρχική εικόνα για το σύστημα, έγινε παραμετρική ανάλυση με τη βοήθεια του εργαλείου σχεδιασμού πειραμάτων του Minitab V.17, εξετάζοντας ένα σύνολο επτά παραγόντων και την επίδρασή τους στην ανάκτηση, στο κόστος και στις εκπομπές CO<sub>2</sub>. Τα μοντέλα των αποκρίσεων χρησιμοποιήθηκαν

έπειτα για τη βελτιστοποίηση της μονάδας. Σε μια μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου σε χαμηλή πίεση, αξίζει να γίνει μια αρχική επένδυση σε πιο ακριβές στήλες με πολλούς δίσκους, ώστε να λειτουργεί σε πιο ήπιες συνθήκες. Στην υπάρχουσα μονάδα του Πρίνου, μπορεί να επιτευχθεί μείωση του κόστους κατά 13% και των εκπομπών CO<sub>2</sub> κατά 17%, με αύξηση της συγκέντρωσης DGA στο διάλυμα από 61 σε 63 %wt. Και στις δύο περιπτώσεις, η ανάκτηση των όξινων αερίων παραμένει στο επιθυμητό επίπεδο, δηλαδή μεγαλύτερη από 99%.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της DGA με την απόδοση άλλων διαλυτών, χημικών και φυσικών, για την απομάκρυνση των όξινων αερίων από το φυσικό αέριο του Πρίνου. Οι χημικοί διαλύτες που αξιολογήθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι τα μίγματα MDEA/DGA και MDEA/MEA, ενώ ο φυσικός διαλύτης είναι η DEPG. Τα μίγματα της τριτοταγούς αμίνης MDEA, μπορούν να μειώσουν τις ενεργειακές απαιτήσεις και το κόστος κατά 2-9% με μεγαλύτερες στήλες από τη DGA και όχι στον ίδιο βαθμό με την εφαρμογή της DGA στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας. Η φυσική απορρόφηση με DEPG δεν είναι συμφέρουσα σε σχέση με τους χημικούς διαλύτες, λόγω της χαμηλής ανάκτησης CO<sub>2</sub> με τετραπλάσιο κόστος από τη DGA. Συνεπώς, όταν το ζητούμενο είναι η υψηλή ανάκτηση για ένα αέριο χαμηλής πίεσης με πολύ υδρόθειο, η DGA είναι η πιο κατάλληλη αμίνη να χρησιμοποιηθεί λόγω της υψηλής της δραστηριότητας. Τα μίγματα αμινών θα μπορούσαν να επιφέρουν σημαντικότερη μείωση στις ενεργειακές απαιτήσεις και στο κόστος, εάν ο στόχος ήταν απλώς η επίτευξη των προδιαγραφών του φυσικού αερίου.

## Κεφάλαιο 7: Προτάσεις για μελλοντική εργασία

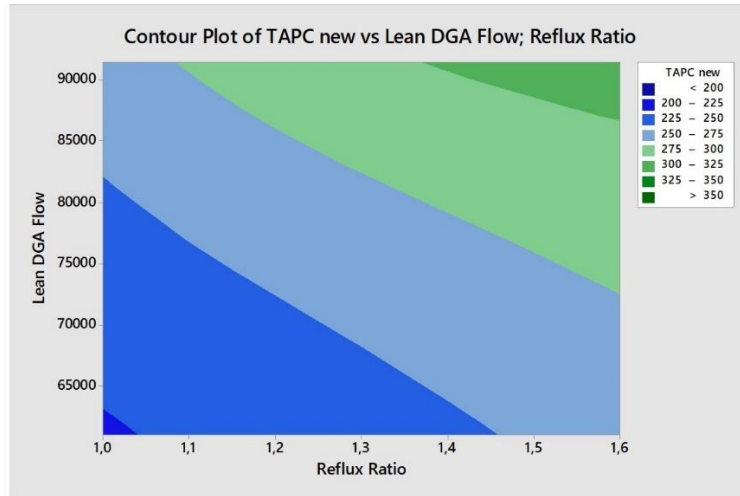
Μετά το πέρας της συγκεκριμένης μελέτης, θα μπορούσε να διεξαχθεί μια πιο λεπτομερής έρευνα σχετικά με τους εναλλακτικούς διαλύτες απορρόφησης:

- Παρότι τα μίγματα MDEA εφαρμόζονται για τη μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων, δεν έχουν την ίδια αποτελεσματικότητα σε όλα τα συστήματα, όπως αποδείχθηκε στην περίπτωση του φυσικού αερίου του Πρίνου. Συνεπώς, θα μπορούσε να δοκιμαστεί το μίγμα μιας δευτεροταγούς αμίνης με την DGA, το οποίο θα έχει υψηλότερη δραστηριότητα.
- Μια ακόμα προοπτική είναι η εφαρμογή μίγματος φυσικού και χημικού διαλύτη, που θα συνδυάζει την καλή εκλεκτικότητα του χημικού διαλύτη σε όξινα αέρια και τις χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις του φυσικού διαλύτη, ώστε να εξεταστεί αν συμφέρει περισσότερο ενεργειακά και οικονομικά.
- Έχοντας μια αρχική εικόνα για τη συμπεριφορά των μιγμάτων, οι σημαντικοί παράγοντες μπορούν να καθοριστούν μέσω παραμετρικής ανάλυσης. Θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί και η κατανομή των υδρογονανθράκων στο σύστημα, ανάλογα με το μίγμα και τα χαρακτηριστικά του.
- Τέλος, η πειραματική μελέτη των συστημάτων όξινων αερίων με μίγματα διαλυτών, θα ήταν πολύ βοηθητική για την κατανόηση τους και για την εξαγωγή δεδομένων ισορροπίας, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για σύγκριση με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

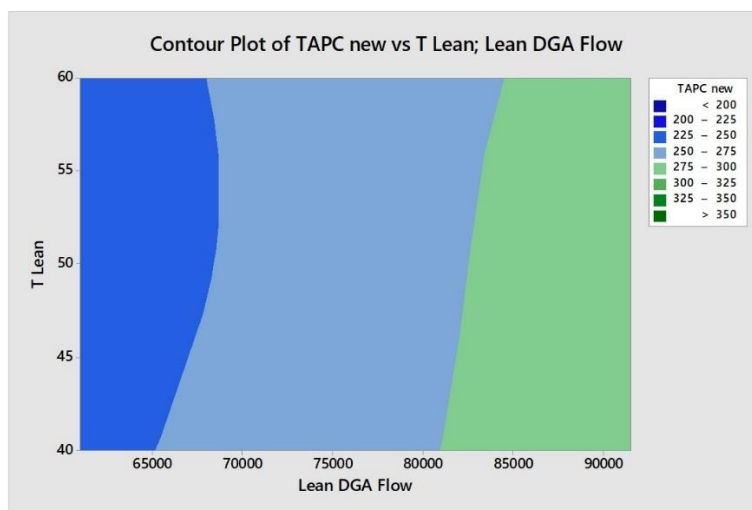
## Παράρτημα

### Λεπτομερή αποτελέσματα παραμετρικής ανάλυσης

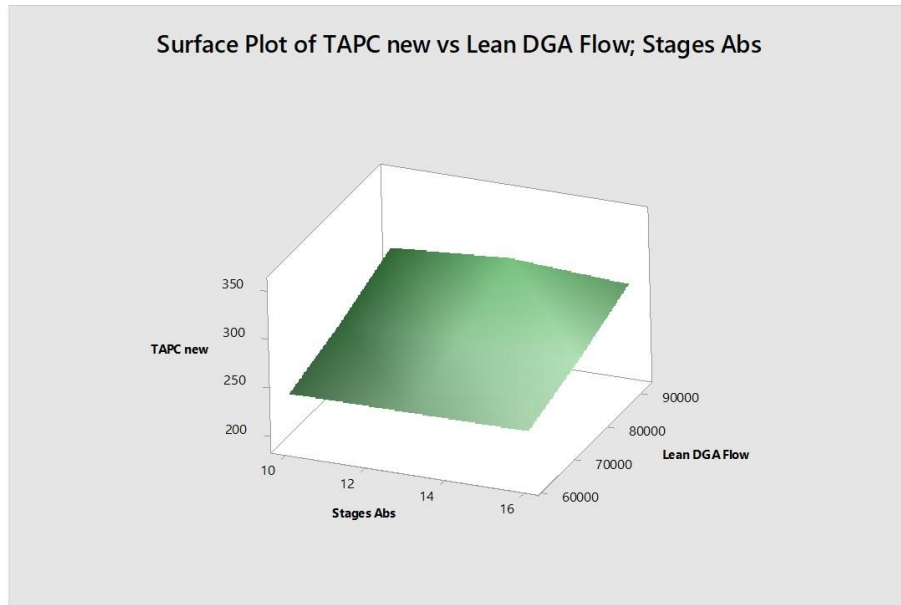
Η μεταβολή του κόστους ανά τόνο όξινων αερίων, των εκπομπών CO<sub>2</sub> και της ανάκτησης των ελαφριών υδρογονανθράκων στο γλυκό φυσικό αέριο παρουσιάζονται στα διαγράμματα 29 έως 34, για διαφορετικά ζεύγη παραγόντων.



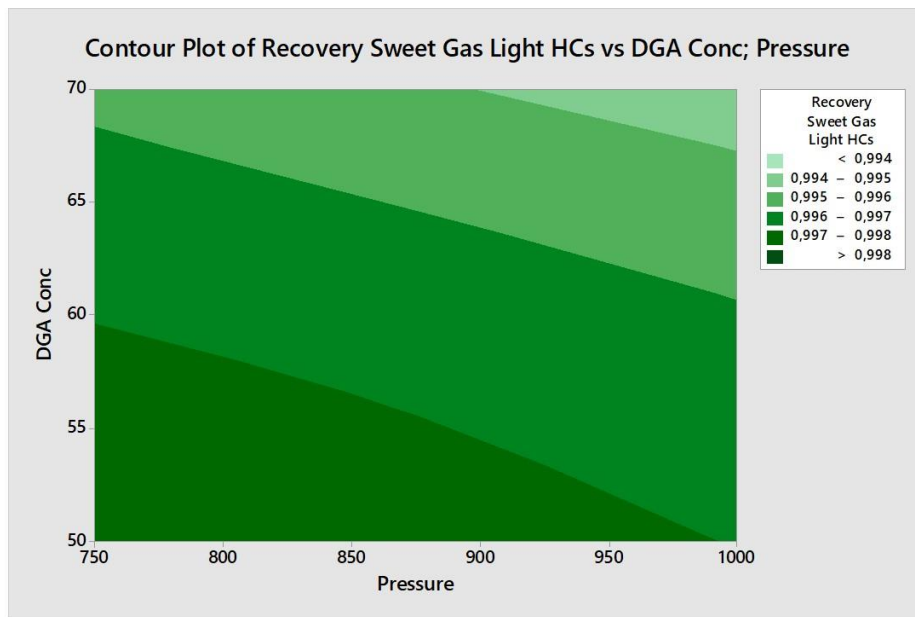
Διάγραμμα 29: Επίδραση λόγου αναρροής στήλης αναγέννησης και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στο ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC (€/yr)



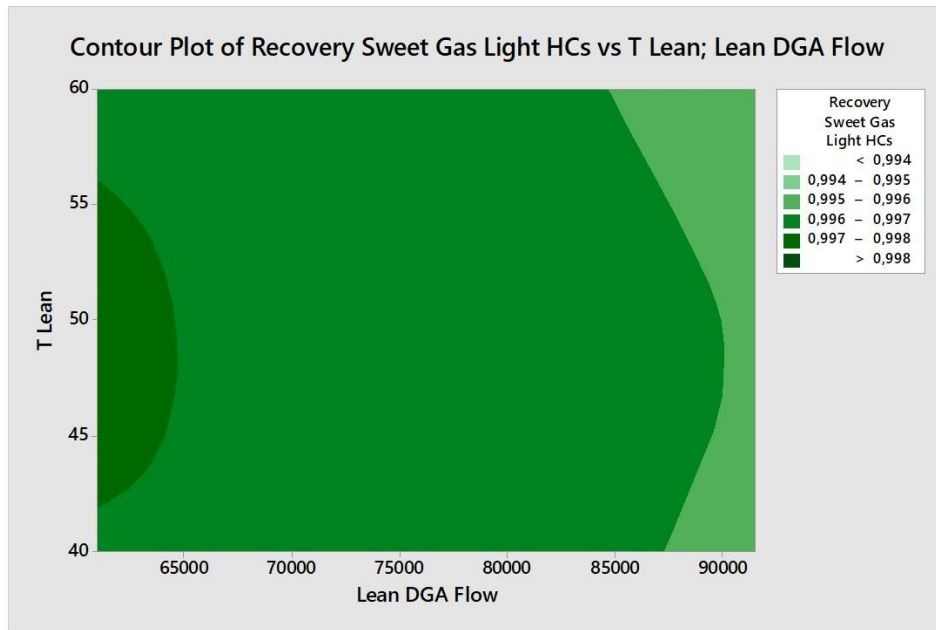
Διάγραμμα 30: Επίδραση θερμοκρασίας διαλύματος DGA (°C) και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στο ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC (€/yr)



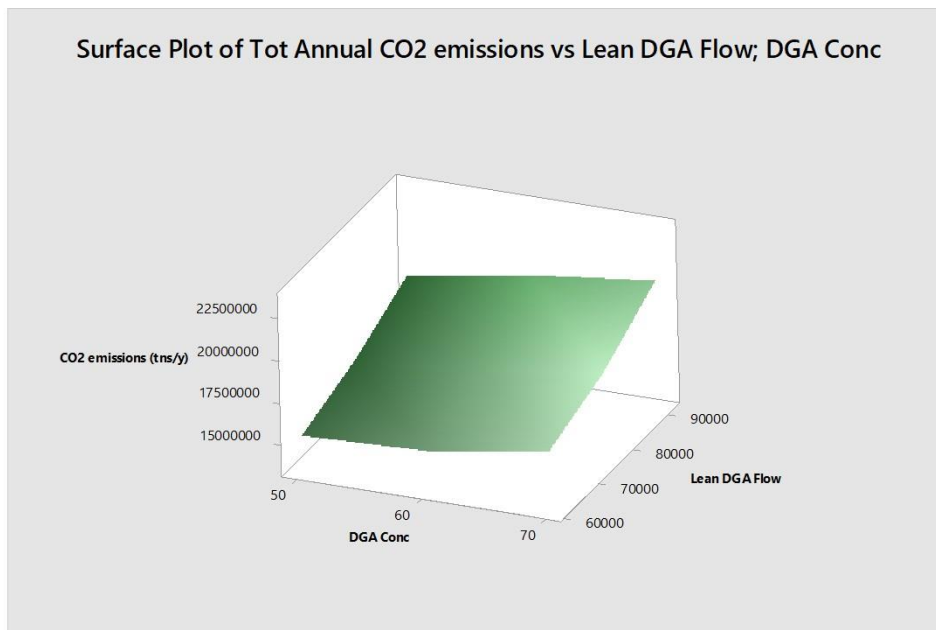
Διάγραμμα 31: Επίδραση αριθμού βαθμίδων στήλης απορρόφησης και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στο ετήσιο κόστος ανά τόνο όξινων αερίων TAPC (€/yr)



Διάγραμμα 32: Επίδραση συγκέντρωσης % wt διαλύματος DGA και πίεσης απορρόφησης (kPa) στην ανάκτηση ελαφριών υδρογονανθράκων



Διάγραμμα 33: Επίδραση % wt συγκέντρωσης DGA και πίεσης απορρόφησης (kPa) στην ανάκτηση ελαφριών υδρογονανθράκων



Διάγραμμα 34: Επίδραση % wt συγκέντρωσης DGA και παροχής διαλύματος DGA (kg/h) στις ετήσιες εκπομπές CO<sub>2</sub>