



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΛΕΒΗΤΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ BLACK LIQUOR**  
**ΚΑΙ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ  $H_2S$  ΚΑΙ  $CO_2$**   
**ΑΠΟ ΤΟ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟ ΑΕΡΙΟ**  
**(RECTISOL™ ΚΑΙ SELEXOL™)**

**ΤΣΑΚΑΛΟΓΙΑΝΝΗΣ ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΡΕΛΛΑΣ ΣΩΤΗΡΙΟΣ**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2011**



<b>Περιεχόμενα</b> .....	i
<b>Πρόλογος</b> .....	ii
<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup></b> : Εισαγωγή.....	1
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup></b> : Διεργασία πολτοποίησης Kraft και αεριοποίηση Black Liquor.....	4
2.1 Περιγραφή Διεργασίας Πολτοποίησης Kraft.....	4
2.2 Αεριοποίηση black liquor.....	8
2.3 Μοντελοποίηση Αεριοποίησης Black Liquor.....	14
2.3.1 Ανάπτυξη του μοντέλου σε περιβάλλον.....	14
2.3.2 Επαλήθευση μοντέλου AspenPlus™.....	21
2.3.3 Συμπεριφορά μοντέλου σε συνθήκες καύσης.....	26
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup></b> : Μέθοδοι δέσμμευσης CO <sub>2</sub> .....	28
3.1 Γενικές Πληροφορίες για την δέσμμευση CO <sub>2</sub> .....	28
3.2 Δέσμμευση CO <sub>2</sub> με μεθόδους φυσικής απορρόφησης.....	31
3.2.1 Γενικές πληροφορίες δέσμμευσης CO <sub>2</sub> με μεθόδους φυσικής απορρόφησης .....	31
3.2.2 Διάταξη εγκαταστάσεων απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μεθόδους φυσικής απορρόφησης.....	32
3.2.3 Μοντελοποίηση εγκαταστάσεων δέσμμευσης CO <sub>2</sub> με μεθόδους φυσικής απορρόφησης.....	37
3.3 Διεργασία Rectisol™.....	40
3.3.1 Διεργασία Rectisol™ - Γενικές Πληροφορίες – Σχεδιασμός διεργασίας.....	40
3.3.2 Έλεγχος αξιοπιστίας του μοντέλου.....	43
3.3.3 Περιγραφή μοντέλου διεργασίας Rectisol™ - Αποτελέσματα – Αναλύσεις ευαισθησίας.....	50
3.4 Διεργασία Selexol™.....	65
3.4.1 Διεργασία Selexol™ - Γενικές Πληροφορίες – Σχεδιασμός Διεργασίας.....	65
3.4.2 Έλεγχος αξιοπιστίας του μοντέλου.....	69
3.4.3 Περιγραφή μοντέλου διεργασίας Selexol™ - Αποτελέσματα – Αναλύσεις ευαισθησίας.....	74
<b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup></b> : Συμπεράσματα.....	86
<b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup></b> : Βιβλιογραφία.....	89
<b>Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup></b> : Συμβολισμοί.....	94

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η μοντελοποίηση της αεριοποίησης του παραπροϊόντος της παραγωγής χαρτιού black liquor καθώς και οι διεργασίες καθαρισμού αερίων με φυσική απορρόφηση (Rectisol™, Selexol™) σε περιβάλλον AspenPlus™. Λόγω του γεγονότος ότι η αεριοποίηση του συγκεκριμένου καυσίμου έχει επιχειρηθεί σχετικά πρόσφατα, η μοντελοποίηση του στο συγκεκριμένο πρόγραμμα δεν έχει παρουσιαστεί σε άλλη εργασία. Κύρια αιτία γι' αυτό αποτελεί η δυσκολία πρόβλεψης τόσο των αερίων όσο και των στερεών προϊόντων της αεριοποίησης. Την ίδια στιγμή η μοντελοποίηση των μονάδων Rectisol™ Selexol™ απαιτεί ορισμό όλων των λειτουργικών της παραμέτρων ώστε τα προκύπτοντα μοντέλα να είναι όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστα. Οι αναπτυχθείσες προσομοιώσεις αναμένεται να αποτελέσουν χρήσιμα εργαλεία για την μοντελοποίηση πολλών διεργασιών στο περιβάλλον AspenPlus™.

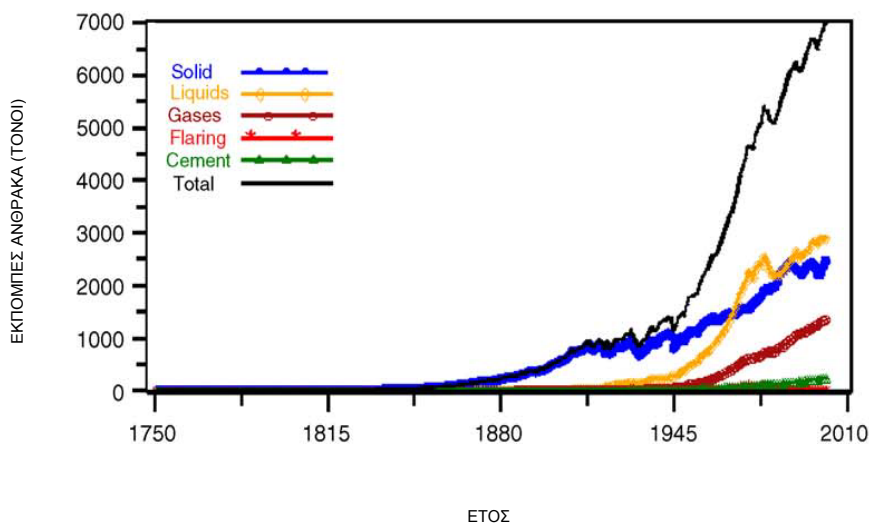
Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκορο καθηγητή κ. Σ. Καρέλλα για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο της αεριοποίησης black liquor και του καθαρισμού αερίων από  $H_2S$  και  $CO_2$  με μεθόδους φυσικής απορρόφησης. Επίσης, αισθάνομαι υπόχρεος στον Δρ. Κ. Πανόπουλου, τους υποψήφιους διδάκτορες Κ. Ατσόνιο, Ε.Ι. Κουτσούμπα και Χ. Χριστοδούλου για την ανιδιοτελή τους βοήθεια σε όλα τα στάδια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο 20<sup>ος</sup> αιώνας μπορεί να χαρακτηριστεί ως ο αιώνας μιας έκρηξης στην κατανάλωση ενέργειας και ταχείας αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, εξελίξεις που συνοδεύτηκαν από νέες τεχνολογίες. Το τέλος του Β' Παγκόσμιου Πόλεμου ακολουθήθηκε από την αστραπιαία αύξηση του βιοτικού επιπέδου των λαών κυρίως των αναπτυγμένων χωρών: η ηλεκτρική ενέργεια, που προέρχεται σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα από την καύση ορυκτών καυσίμων, γίνεται προϊόν πρώτης ανάγκης. Η εφεύρεση και ανάπτυξη των μέσων μεταφοράς καθώς και των πληθώραν οικιακών και όχι μόνο συσκευών, δημιούργησε ένα νέο κόσμο, άμεσα εξαρτώμενο από ηλεκτρισμό που η ζήτηση του ολοένα και αυξάνεται. Η αυγή του 21<sup>ου</sup> αιώνα βρίσκει την ανθρωπότητα αντιμέτωπη με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που έφερε η εκτεταμένη χρήση ορυκτών καυσίμων, την επικείμενη εξάντλησή τους και την αύξηση στην παγκόσμια ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας (Σχήμα 1.1), κυρίως από τις αναπτυσσόμενες χώρες .

Σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, η καύση ορυκτών καυσίμων αφενός επιφέρει την παραγωγή ρύπων ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , σωματίδια) και αφετέρου τα αέρια θερμοκηπίου (GHG) (κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο) συνεισφέρουν στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Έτσι, είναι μεγάλη η ανησυχία που έχει αναπτυχθεί γύρω από την παγκόσμια κλιματική αλλαγή και την επίδραση των δύο αυτών ουσιών ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) σε αυτή. Απολύτως λογικά, λοιπόν, το ενδιαφέρον και οι προσπάθειες για μείωση της παγκόσμιας εκπομπής  $\text{CO}_2$  έχουν αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες [1].



Σχήμα 1.1: Ετήσιες εκπομπές ανά είδος καταναλισκόμενης ενέργειας [1].

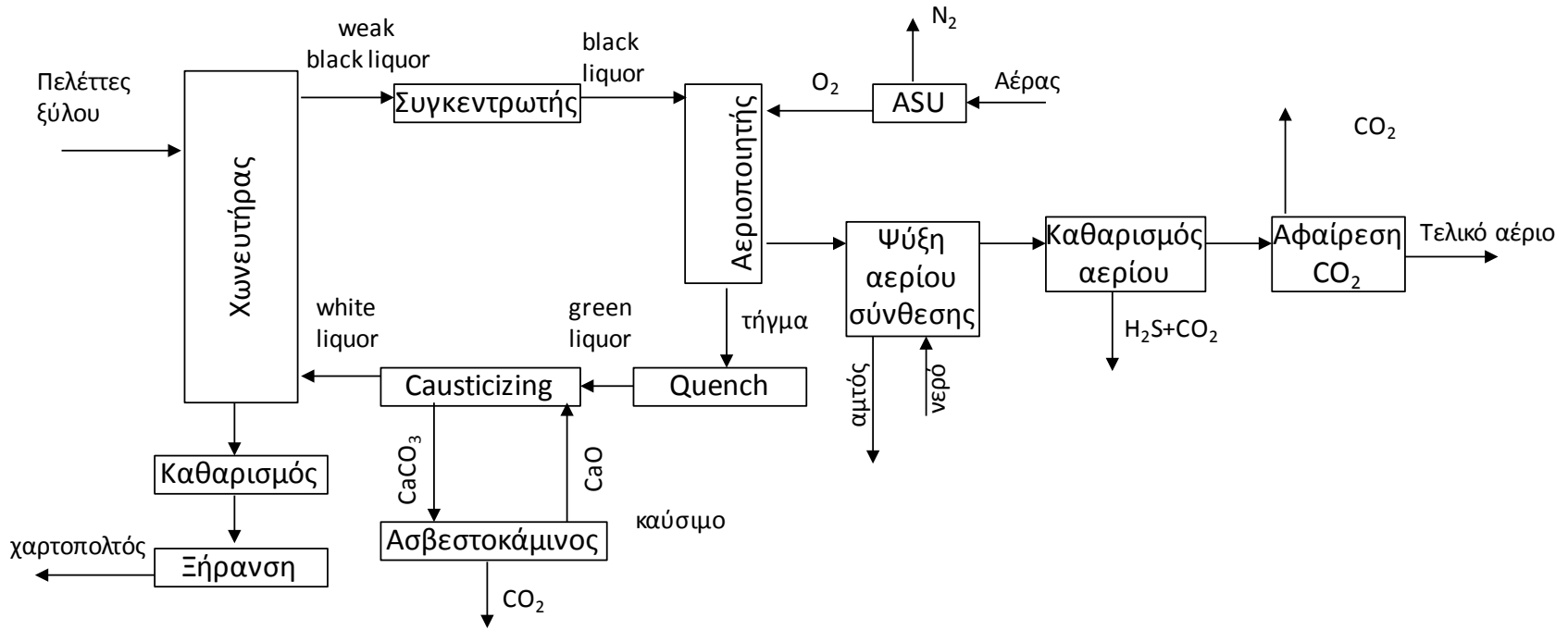
Λόγω των προαναφερθέντων μειονεκτημάτων καθώς και τη σταδιακής εξάντλησης των πηγών ορυκτών καυσίμων, υπάρχει μια τάση απεξάρτησης από αυτά. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η αξιοποίηση των καυσίμων δεν είναι μόνο για την παραγωγή ενέργειας, αλλά και την παραγωγή υλικών όπως πλαστικό, νάιλον κτλ που είναι πλήρως ταυτισμένα με την καθημερινότητα του σύγχρονου ανθρώπου. Στο τομέα της ενέργειας, σημαντικές έρευνες έχουν εξελιχθεί και νέες τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί για την εφαρμογή εναλλακτικών πηγών ενέργειας τα τελευταία 60 χρόνια. Οι σημαντικότερες εξ' αυτών είναι η πυρηνική ενέργεια και οι

ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ). Χαρακτηριστικό και των δύο είναι οι σχεδόν μηδενικές εκπομπές αέριων ρύπων και GHG. Παρόλη την δυναμική της πυρηνικής ενέργεια σιγά σιγά εγκαταλείπεται λόγω της πεπερασμένης ποσότητας διαθέσιμων καυσίμων και του αυξημένου κινδύνου κατά τη διάρκεια λειτουργίας εργοστασίων πυρηνικής ενέργειας.

Έτσι, οι ΑΠΕ, στις οποίες ανήκουν η ηλιακή ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η ενέργεια από καύση βιομάζας και βιοκαυσίμων, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική αποτελούν την πιο αποτελεσματική λύση για τη βιωσιμότητα του πλανήτη. Τα τελευταία 20 χρόνια μέσω κοινοτικών οδηγιών, διεθνών πρωτοκόλλων, και παροχής κρατικών και κοινοτικών επιχορηγήσεων και οικονομικών κινήτρων έχει προωθηθεί η ανάπτυξη και η διείσδυση στην αγορά ενέργειας των ΑΠΕ [2]. Ειδικότερα σε εργοστάσια ακολουθείται η τακτική της χρησιμοποίησης ΑΠΕ, ως επί το πλείστον βιομάζας και βιοκαυσίμων, της αξιοποίησης κάθε διαθέσιμης σε αυτό ενεργειακής πηγής καθώς και η βελτίωση των συστημάτων με στόχο την μείωση των απωλειών. Επίσης, δίνεται η δυνατότητα παραγωγής συνθετικών πρώτων υλών, προς υποκατάσταση των παράγωγων του πετρελαίου. Μια τέτοια περίπτωση είναι η βιομηχανία χάρτου, που κατά την παραγωγική διαδικασία προκύπτει ως παραπροϊόν ένα παχύρρευστο μαύρο υγρό, το black liquor (BL) μέρος του οποίου μπορεί έπειτα από συγκεκριμένη διεργασία να επαναχρησιμοποιηθεί και το υπόλοιπο να αξιοποιηθεί ενεργειακά.

Στο πλαίσιο της ενασχόλησης του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων με την αεριοποίηση βιομάζας και «καθαρισμού» αερίων ( $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{S}$ ) η παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθεί με την μοντελοποίηση της αεριοποίησης black liquor και τεχνικών δέσμευσης  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{CO}_2$  από το παραγόμενο αέριο (Rectisol™ και Selexol™). Η μοντελοποίηση κάθε μονάδας ανεξάρτητα (αεριοποιητής, μονάδα Rectisol™, Selexol™) στο πρόγραμμα AspenPlus™ είναι ιδιαίτερης σημασίας λόγω της έλλειψης αντίστοιχων εργασιών καθώς και λόγω του γεγονότος ότι μπορεί να αποτελέσει χρήσιμο «εργαλείο» κατά την προσομοίωση μεγαλύτερων εγκαταστάσεων.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.2 οι διεργασίες που θα εξεταστούν και θα μοντελοποιηθούν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αυτή της αεριοποίησης του black liquor και του καθαρισμού του προκύπτοντος αερίου σύνθεσης.



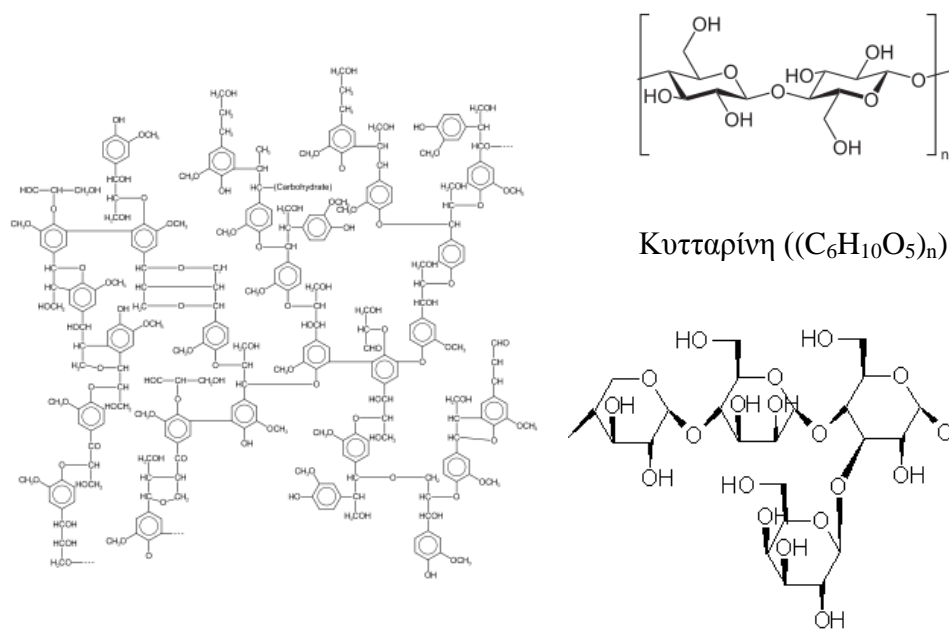
Σχήμα 1.2: Πλήρες διάγραμμα της διαδικασίας παραγωγής χάρτου και black liquor

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### Διεργασία πολτοποίησης Kraft και αεριοποίηση Black Liquor

#### 2.1 Περιγραφή Διεργασίας Πολτοποίησης Kraft

Οι χαρτοβιομηχανίες ακολουθούν μια συγκεκριμένη τεχνική για την παραγωγή χαρτιού. Αρχικά, το ξύλο, που αποτελεί την πρώτη ύλη και αποτελείται από κυτταρίνη, λιγνίνη και ημικυτταρίνη (Σχήμα 2.1.1), τοποθετείται μέσα σε χωνευτήρα (digester) με την μορφή πελλετών (wood chips). Ταυτόχρονα ένα ρευστό το οποίο αποτελείται κυρίως από υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και σουλφίδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>S) και αποκαλείται white liquor, ρέει δια μέσω αυτού. Σκοπός του είναι η διάσπαση των δεσμών μεταξύ λιγνίνης και κυτταρίνης, ουσίας από την οποία γίνεται η παραγωγή χαρτιού. Εν συνεχεία απομακρύνεται το υπόλειμμα που προκύπτει απ' αυτήν τη χημική διεργασία και ο χαρτοπολτός που έχει δημιουργηθεί οδηγείται σε περαιτέρω επεξεργασία ώστε να προκύψει το τελικό προϊόν. Στο Σχήμα 2.1.2 φαίνεται μια απλή σχηματική περιγραφή της πολτοποίησης [3].



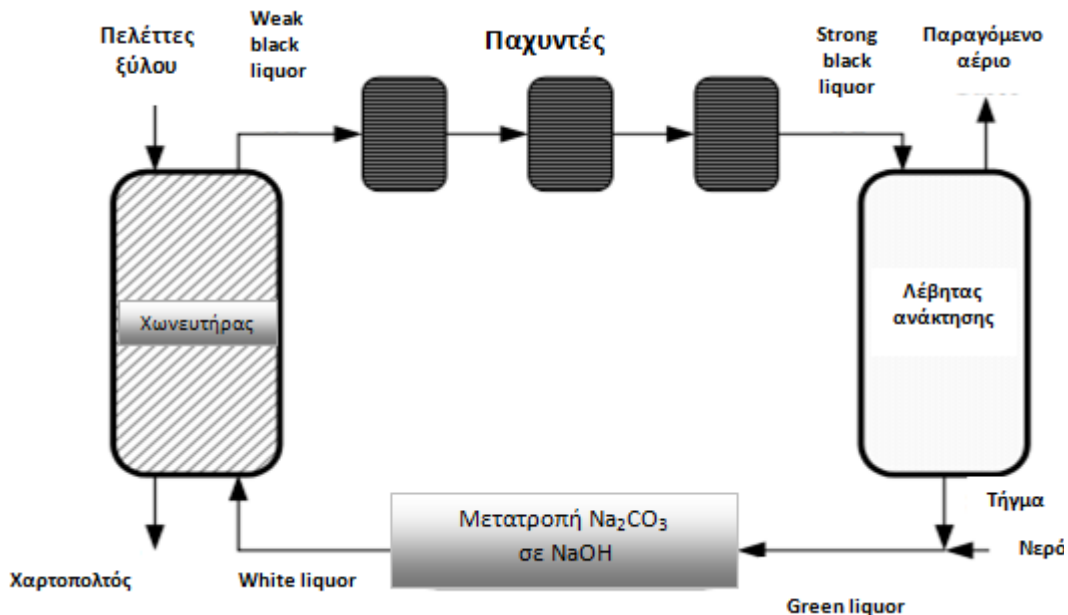
Κυτταρίνη ((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>)

Λιγνίνη (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)

Ημικυτταρίνη ((C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>)

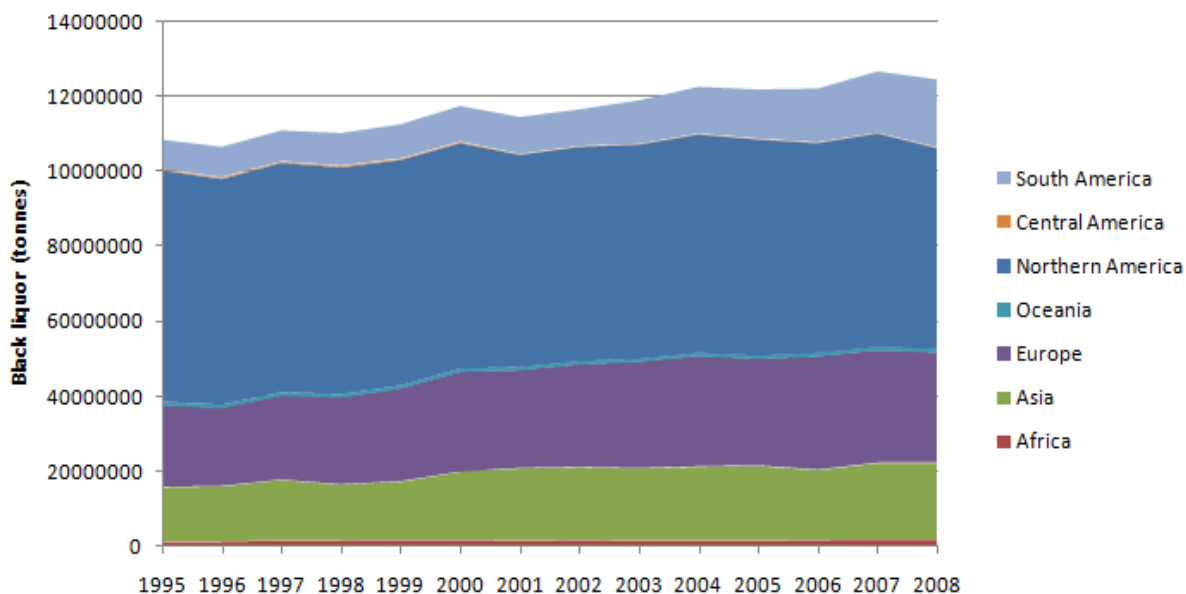
Σχήμα 2.1.1 : Μοριακή δομή και μοριακός τύπος της λιγνίνης, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης.





**Σχήμα 2.1.2 :** Σχηματική περιγραφή της πολτοποίησης και της συμβατικής μεθοδολογίας ανάκτησης των ανόργανων συστατικών του black liquor [5]

Από τη χημική διεργασία μέσα στο χωνευτήρα, μένει μια σημαντική ποσότητα καταλοίπων (weak black liquor) η οποία λαμβάνεται υπ' όψιν από τις χαρτοβιομηχανίες. Ο λόγος είναι γιατί έχουν χρησιμοποιηθεί μεγάλες ποσότητες ξυλείας και έτσι τα υπολείμματα της διεργασίας έχουν ένα σεβαστό μέγεθος. Η κύρια αξιοποίηση τους είναι η περαιτέρω επεξεργασία τους ώστε να παραχθεί ηλεκτρισμός, θερμότητα ή βιοκαύσιμα [6], [7]. Η κύρια αξιοποίηση του weak black liquor μέχρι πριν μερικά χρόνια γινόταν με καύση. Το μικρό ποσοστό περιεκτικότητας του σε στερεά μάζα (~15%) δημιουργεί την ανάγκη εξάτμισης της υγρασίας που περιέχει σε παχυντές (concentrators). Στο τέλος αυτής της διαδικασίας προκύπτει ένα μαύρο ρευστό που ονομάζεται (strong) black liquor [3]. Το black liquor αποτελείται από 70-80% στερεό περιεχόμενο [6], [26]. Θεωρείται ως η μεγαλύτερη ενεργειακή πηγή βιομάζας σε χώρες όπως η Σουηδία και η Φινλανδία που έχουν μεγάλη δραστηριότητα στον τομέα της χαρτοβιομηχανίας [27]. Μια εικόνα της εξέλιξης στην παραγωγή του Black liquor παγκοσμίως δίνει το κάτωθι διάγραμμα [30]:



Σχήμα 2.1.3: Εκτιμώμενη παραγωγή Black Liquor παγκοσμίως (σε τόνους) [30]

Έχει ως κύρια συστατικά υπολείμματα οργανικών ενώσεων όπως λιγνίνη, πολυσακχαρίτες, καρβοξυλικές ενώσεις και εκχυλίσματα απ' το ξύλο. Επίσης περιέχει και μεγάλο ποσοστό ανόργανων ενώσεων όπως νερό ( $H_2O$ ), ανθρακικό νάτριο ( $Na_2CO_3$ ), σουλφίδιο του νατρίου ( $Na_2S$ ), θειούχο νάτριο ( $Na_2SO_3$ ), θειικό νάτριο ( $Na_2SO_4$ ), χλωριούχο νάτριο ( $NaCl$ ), υδροξείδιο του νατρίου ( $NaOH$ ),  $NaHS$ ,  $Na_2S_x$  [7]. Τα χημικά στοιχεία, τα οποία κυριαρχούν στη σύσταση του είναι ο άνθρακας (C), το οξυγόνο (O), το νάτριο (Na) και το θείο (S). Στον Πίνακα 2.1.1 παρατίθεται μια τυπική σύσταση από δείγμα black liquor [8]. Ωστόσο μπορεί να υπάρξουν μικρές αποκλίσεις αναλόγως της διαδικασίας που ακολουθείται στον χωνευτήρα [7].

Πιν. 2.1.1 Τυπική Σύσταση black liquor [26].

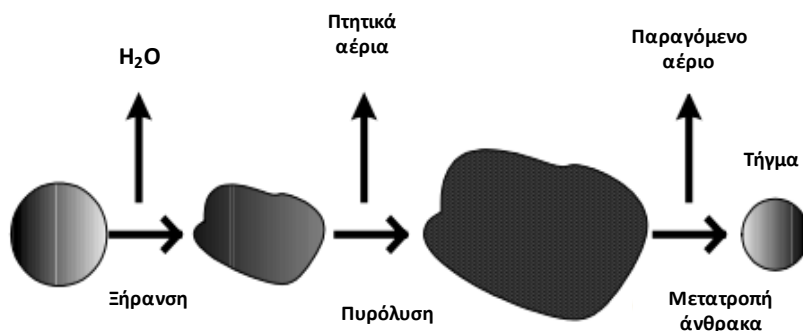
Στοιχειακή ανάλυση (% ξηρή βάση)		Τυπική ανάλυση (%)	
C	31.3	υγρασία	24.8
H	3.4	μόνιμος άνθρακας	12.6
O	37.3	πηκτικά	21.6
S	5.6	τέφρα	41.2
N	0.1		
Na	22.4	HHV	12.67 MJ/kg

Η καύση του black liquor γίνεται σε λέβητες ανάκτησης (recovery boilers). Αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1930 από τον G.H. Tomlinson και επέτρεψαν την συλλογή και εκ νέου χρησιμοποίηση των ανόργανων ενώσεων, που χρησιμοποιούνται στο χωνευτήρα, μέσω του white liquor. Συγκεκριμένα το black liquor εισάγεται στους λέβητες ανάκτησης με τη μορφή

σταγονιδίων [3],[9],[10] όπου αρχικά χάνει την υγρασία που περιέχει (ξηράνση). Έπειτα περνά απ' το στάδιο της πυρόλυσης (pyrolysis) όπου η οργανική ύλη που υπάρχει στο black liquor μειώνεται. Ταυτόχρονα σχηματίζονται διάφορες αέριες ενώσεις όπως υδρογόνο (H<sub>2</sub>), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και υδρόθειο (H<sub>2</sub>S). Επίσης είναι αξιοσημείωτη η αύξηση όγκου των σταγονιδίων. Κατά το τέλος του σταδίου αυτού καθώς έχουν αποβληθεί τα πτητικά συστατικά του black liquor, αυτό παίρνει τη μορφή εξανθράκωματος (char). Η σύσταση του είναι κατά 25% μη πτητικές οργανικές ενώσεις που έχουν ως βάση τον άνθρακα και κατά 75% ανόργανα άλατα [3]. Κυρίως συναντάται το ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και το σουλφίδιο του νατρίου [9] (Na<sub>2</sub>S). Επίσης μπορεί να υπάρχει και θειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και τα αντίστοιχα άλατα του καλίου [3]. Τέλος το εξανθράκωμα αντιδρά (καύση) με το αέριο που αποτελείται από αέρα και πτητικές ενώσεις. Η κυριότερη αντίδραση που μετατρέπει τον άνθρακα που υπάρχει στο εξανθράκωμα είναι η:

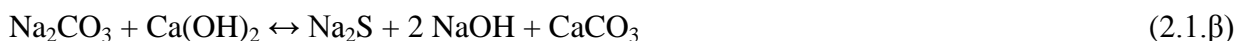


Ο παράγοντας X εξαρτάται από τον λόγο του αέρα καύσης (λ) ο οποίος καθορίζει πόσο ποσοστό του άνθρακα θα είναι υπό τη μορφή CO<sub>2</sub> και πόσο υπό τη μορφή CO. Είναι προφανές ότι σε περιβάλλον καύσης (λ>1) το X τείνει να γίνει ίσο με 0. Στο τέλος της καύσης, μένει ένα τήγμα το οποίο στην ιδανική περίπτωση αποτελείται μόνο από ανόργανες ουσίες. Στο Σχήμα 2.1.4 φαίνεται σχηματικά η μετατροπή του black liquor σε τήγμα κατά την καύση [11].



Σχήμα 2.1.4 : Μετατροπή του black liquor σε τήγμα κατά την καύση [10]

Εν συνεχεία, το τήγμα που προκύπτει ψύχεται και διαλύεται στο νερό, μια διαδικασία γνωστή ως **αδύναμη πλύση** (weak wash). Το διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και σουλφίδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>S) που προκύπτει αποκαλείται **πράσινο ρευστό** (green liquor). Έπειτα το διάλυμα αναμειγνύεται με οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το οποίο λόγω της παρουσίας νερού μετατρέπεται σε υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)<sub>2</sub>). Το ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) που υπάρχει στο διάλυμα αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)<sub>2</sub>). Το κύριο προϊόν είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Έτσι το green liquor μετατρέπεται σε white liquor. Η διαδικασία που γίνεται αυτή η μετατροπή ονομάζεται **causticizing** και το λευκό ρευστό επαναχρησιμοποιείται στον

χωνευτήρα. Το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) που προκύπτει από την αντίδραση (2.1.β) καταβυθίζεται, συλλέγεται και θερμαίνεται σε ασβεστοκάμνο (lime kiln). Έπειτα μετατρέπεται σε οξειδίο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) σύμφωνα με την αντίδραση της **ασβεστοποίησης (calcination)** (2.1.γ):



Στη συνέχεια, κατά την αντίδραση οξειδίου του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) με νερό, γίνεται «αναγέννηση» (regeneration) του υδροξειδίου του ασβεστίου :



το οποίο χρησιμοποιείται εκ νέου για την πραγματοποίηση της αντίδρασης (2.1.β). Ωστόσο το black liquor είναι ένα ιδιαίτερο καύσιμο. Η ιδιαιτερότητα του οφείλεται στο γεγονός της μεγάλης συγκέντρωσης σε νερό και σε ανόργανες ενώσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η θερμογόνος ικανότητα του να είναι αρκετά μικρή συγκρινοντάς το με άλλα καύσιμα. Επίσης έχει μεγάλα ποσοστά θείου (S) και νατρίου (Na). Αποτέλεσμα αυτού θα είναι η πρόκληση διάβρωσης και δημιουργίας εναποθέσεων κατά τη διάρκεια της καύσης, στις διάφορες επιφάνειες του λέβητα ανάκτησης [7].

## 2.2 Αεριοποίηση black liquor

Από τη συμβατική διεργασία της αξιοποίησης του black liquor μέσω καύσης επιτυγχάνεται ανάκτηση του white liquor και ανάκτηση θερμότητας, εκμεταλλευόμενοι το θερμικό περιεχόμενο του εν λόγω καυσίμου. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για άλλου τύπου εκμετάλλευσης του black liquor: η **αεριοποίηση** (gasification) είναι ένας τρόπος μετατροπής της βιομάζας σε χρήσιμα προϊόντα αέριας φάσης [12],[13]. Παράδειγμα είναι η παραγωγή αερίου καυσίμου για άμεση καύση σε θερμικές εφαρμογές (κλίβανοι και λέβητες). Επίσης η χρήση του αερίου σε μηχανές, στροβίλους και σε κυψέλες καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρισμού. Επιπλέον το παραγόμενο αέριο της αεριοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση καυσίμων ή χημικών ενώσεων (υδρογόνου, μεθανόλης κ.α.). Έτσι τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για τη βελτιστοποίηση της αεριοποίησης του black liquor (black liquor gasification) ώστε να αντικαταστήσει την καύση.

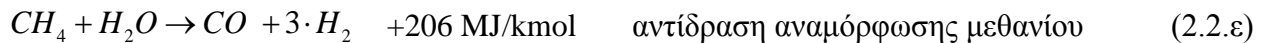
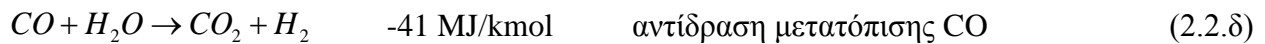
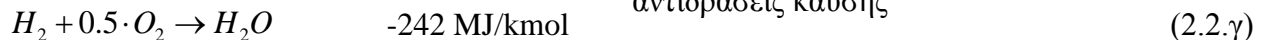
Η διεργασία της αεριοποίησης δεν διαφοροποιείται πολύ από αυτή της καύσης, αφού στην ουσία είναι μια μορφή καύσης αλλά σε περιβάλλον με υποστοιχειομετρικές συνθήκες (το οξειδωτικό μέσο είναι λιγότερο από αυτό που απαιτείται για την στοιχειομετρική καύση του καυσίμου,  $\lambda < 1$ ). Το καύσιμο μπαίνει στον αντιδραστήρα και αναμιγνύεται με το οξειδωτικό μέσο που παρέχεται (συνήθως αέρας εμπλουτισμένος σε οξυγόνο). Τα προϊόντα βρίσκονται σε δύο φάσεις: την αέρια που αποτελείται από το αέριο σύνθεσης και ένα υγρό μίγμα τηγμάτων το οποίο είναι μια πρώιμη μορφή του green liquor. Όλα έρχονται σε επαφή με κορεσμένο νερό

στον quencher ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία τους. Ο μηχανισμός της αεριοποίησης είναι παρόμοιος με την αεριοποίηση βιομάζας (Σχήμα 2.2.1). Η διαδικασία αυτή αποτελείται από 3 βήματα: την απομάκρυνση της υγρασίας (drying), την πυρόλυση (pyrolysis ή devolatilization) και την αεριοποίηση του εξανθρακώματος (char gasification).

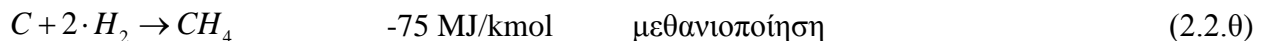
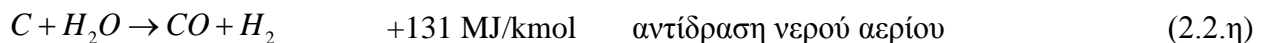
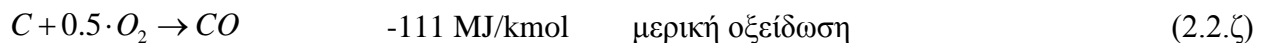
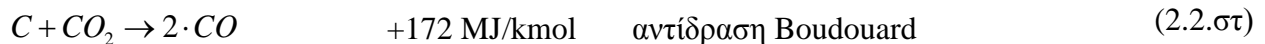
Αρχικά το black liquor εγχέεται στον αεριοποιητή (gasifier) σε μορφή σταγονιδίων [14] και χάνει την υγρασία που περιέχει [2]:



Στην συνέχεια εισέρχεται στη φάση τη πυρόλυσης (devolatilization) [8],[12]. Εκεί απελευθερώνονται όλες οι πτητικές ενώσεις που περιέχει καθώς μετατρέπονται σε αέρια μορφή. Επίσης το μέγεθος των σταγονιδίων αυξάνεται έως και 30 φορές. Έπειτα το εξανθράκωμα που έχει απομείνει και είναι σε στερεή μορφή, αντιδρά κυρίως με το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και το νερό (H<sub>2</sub>O) [8].



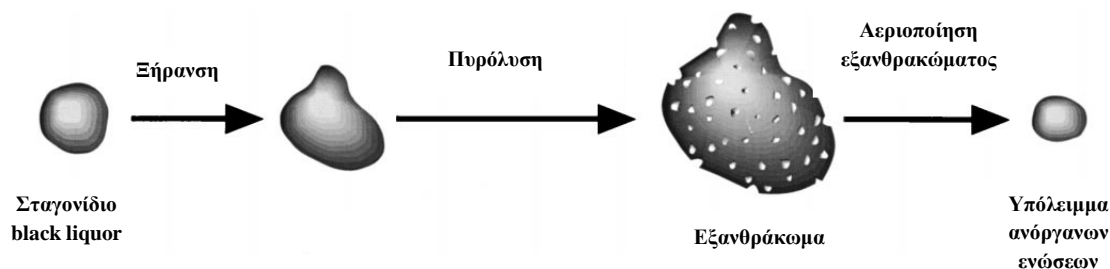
Πρέπει να τονιστεί πως η αεριοποίηση καταλύεται έντονα απ' την παρουσία αλκαλικών ενώσεων του εξανθρακώματος. Γίνεται μάλιστα με ρυθμούς πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτούς που μετατρέπεται ο άνθρακας του εξανθρακώματος [3], [15],[16]. Το εναπομείναν εξανθράκωμα συνεχίζει να αντιδρά σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις [2]:



Στο τέλος μένει ένα τήγμα που αποτελείται κυρίως από ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και σουλφίδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>S) [17]. Παρακάτω στο Σχήμα 2.2.1 φαίνεται σχηματικά η μετατροπή του black liquor σε τήγμα στην αεριοποίηση [8]. Κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης του εξανθρακώματος οι παρακάτω χημικές αντιδράσεις μεταξύ των ανόργανων ενώσεων και του εξανθρακώματος λαμβάνουν χώρα [4]:



Σύμφωνα με βιβλιογραφική έρευνα, μέρος του συνολικού οργανικού άνθρακα (ο όρος οργανικός άνθρακας αναφέρεται στο μόνιμο άνθρακα (fixed carbon) και στον άνθρακα που περιέχεται στις πτητικές ενώσεις) παραμένει ως εξανθράκωμα στον πυθμένα [5] του αεριοποιητή αντιδρώντας με τις ανόργανες ουσίες ώστε να σχηματιστεί το green liquor. Η παρουσία των ανόργανων συστατικών που αναφέρθηκαν παραπάνω καθιστά αδύνατη την υιοθέτηση της τυπικής μεθοδολογίας για αεριοποίηση βιομάζας και η τέφρα δεν μπορεί να θεωρηθεί αδρανής. Επιπλέον η μη πλήρως προσδιορισμένη συμπεριφορά του  $\text{Na}_2\text{S}$  έχει σημαντικές επιπτώσεις στην τελική σύσταση του τήγματος, κάτι που κάνει ως αποτέλεσμα απαραίτητο τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών δεδομένων [8].



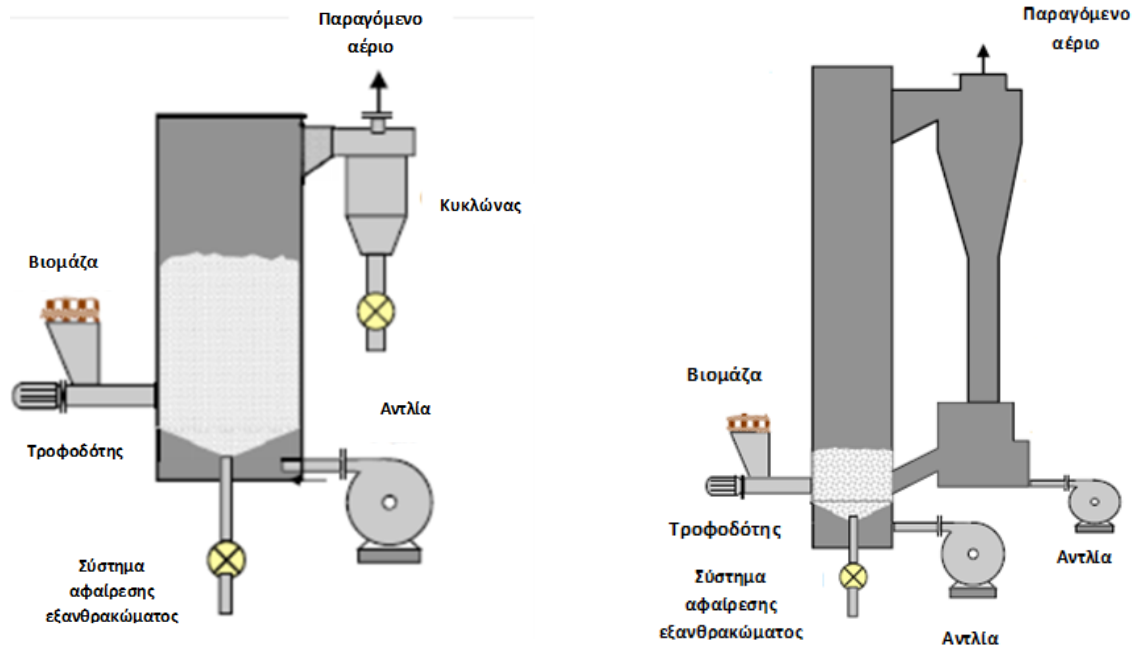
**Σχήμα 2.2.1:** Μετατροπή του black liquor σε τήγμα στην αεριοποίηση [8]

Γενικά, για την αεριοποίηση της black liquor υπάρχουν διαφόρων ειδών αεριοποιητές. Τα κυριότερα είδη είναι:

- Σταθερής ή κινούμενης κλίνης (fixed/moving bed)
- Ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed)
- Παρασυρόμενης ροής (entrained flow)

Ο αεριοποιητής σταθερής κλίνης μπορεί να είναι αντιρροής (countercurrent/updraft) ή ομορροής (cocurrent/downdraft). Στην αντιρροή το καύσιμο (black liquor) εισάγεται από ψηλά και ακολουθεί καθοδική πορεία ενώ ο οξειδωτής (συνήθως αέρας) εισάγεται από τον πυθμένα. Στην ομορροή το οξειδωτικό μέσο και το καύσιμο έχουν την ίδια κατεύθυνση.

Ο αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης έχει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτόν της σταθερής κλίνης. Αυτά είναι οι ρυθμοί αντίδρασης, η ανάμειξη και η δυνατότητα να κατασκευαστούν σε μεγέθη πολύ μεγαλύτερα από αυτά των σταθερών κλινών. Υπάρχουν δύο είδη ρευστοποιημένης κλίνης: ανάδευσης (bubbling/BFBG) και (ανά)κυκλοφορίας (circulating/CFBG). Στο Σχήμα 2.2.2 φαίνονται σχηματικά τα 2 είδη ρευστοποιημένης κλίνης [12]:

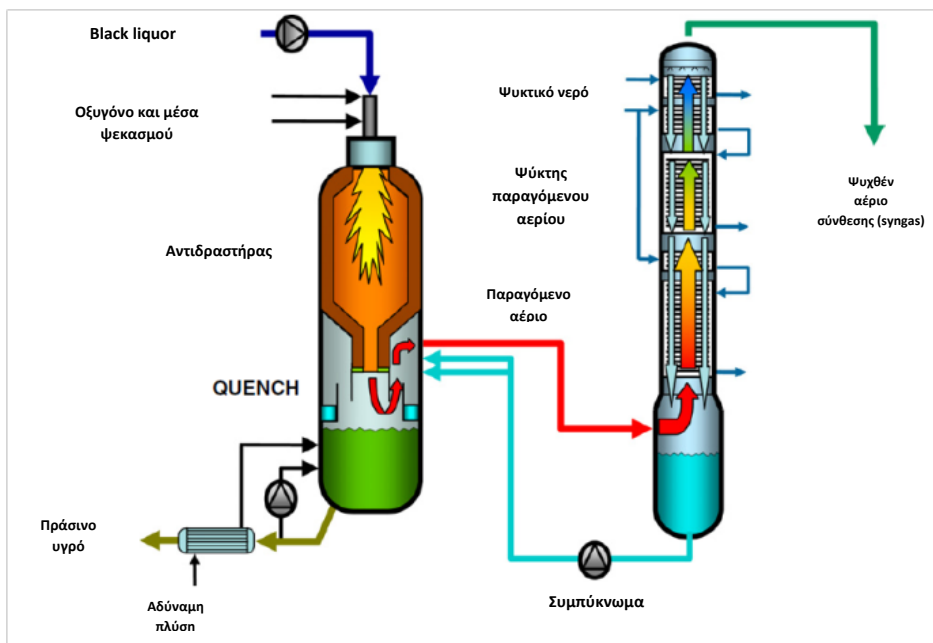


**Σχήμα 2.2.2:** Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης με ανάδευση (αριστερά) και (ανα)κυκλοφορία (δεξιά) [12].

Για μονάδες μεγάλης κλίμακας (>400 MW<sub>th</sub>) κατάλληλος είναι ο αεριοποιητής παρασυρόμενης ροής (Σχήμα 2.2.3 [19]) στον οποίο αφαιρείται το υγρό τήγμα. Και αυτό διότι οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν έχουν ως αποτέλεσμα την εξαγωγή του αερίου απαλλαγμένο σχεδόν από πίσσα. Επιπλέον έχουμε πλήρη μετατροπή του άνθρακα. Έτσι απαλείφονται τα 2 μειονεκτήματα των αεριοποιητών ρευστοποιημένης κλίνης (A. Gomez-Barea, B. Leckner [12] βασίζόμενοι στους van der Drift A, Boerrigter H, Coda B, Cieplik MK, Hemmes K. [21]). Επίσης στις άλλες περιπτώσεις, καθώς το εξανθράκωμα τήκεται σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες, έχουμε σχηματισμό επικαθίσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τροφοδότηση του οξειδωτικού μέσου να μένει σε χαμηλά επίπεδα κάτι που στον αεριοποιητή παρασυρόμενης ροής δεν ισχύει. Πέρα από τα θετικά όμως υπάρχουν και μειονεκτήματα που σχετίζονται με την επεξεργασία της βιομάζας. Δηλαδή το οικονομικό σκέλος που έχει να κάνει με τη μείωση του μεγέθους της βιομάζας, το οποίο εισάγεται στον αεριοποιητή. Επίσης η διάβρωση του εσωτερικού περιβλήματος του αντιδραστήρα λόγω των τηκόμενων εναποθέσεων αποτελεί σοβαρό πρόβλημα. Επιπλέον περιορισμό αποτελεί το μέγεθος του εξοπλισμού. Αυτό συμβαίνει διότι υπάρχουν περιορισμοί στις ποσότητες βιομάζας που είναι διαθέσιμες (A. Gomez-Barea, B. Leckner [12] αναφερόμενοι στους Higman C, van der Burgt M. [20]). Όλα τα παραπάνω αποτελούν τροχοπέδη στην αεριοποίηση με παρασυρόμενη ροή μέχρι σήμερα. Έτσι φαίνεται ότι η αεριοποίηση αποβλήτων και βιομάζας, τουλάχιστον στο άμεσο μέλλον, θα γίνεται σε αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης μεσαίας και μεγάλης κλίμακας.

Η αεριοποίηση μπορεί να χωριστεί σε δύο ομάδες αναλόγως του τρόπου όπου η θερμότητα παρέχεται στον αεριοποιητή: την αυτόθερμη (autothermal) ή άμεση και την αλλόθερμη (allothermal) ή έμμεση αεριοποίηση. Στην αυτόθερμη αεριοποίηση η θερμότητα εκλύεται από την οξείδωση μέρους του καύσιμου στον αντιδραστήρα. Σαν οξειδωτικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αέρας ή οξυγόνο. Η αεριοποίηση με οξειδωτικό τον αέρα παράγει αέριο

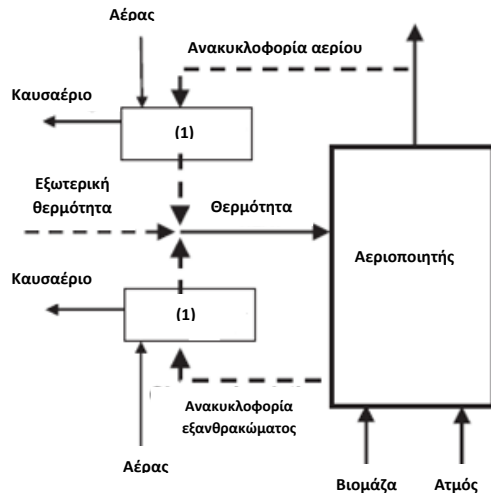
χαμηλής θερμικής αξίας ( $4\text{--}7 \text{ MJ/Nm}^3$ ) και είναι κατάλληλο για εκμετάλλευση από λέβητα, κινητήρα ή στρόβιλο που βρίσκεται κοντά στον αεριοποιητή. Αντίστοιχα η αεριοποίηση με οξυγόνο παράγει αέριο μεσαίας θερμικής αξίας ( $10\text{--}18 \text{ MJ/Nm}^3$ ). Αυτό το καθιστά κατάλληλο για διανομή του μέσω δικτύου σωλήνων καθώς και ως «βάση» για τη σύνθεση υγρών βιοκαυσίμων. Η αύξηση όμως της θερμογόνου ικανότητας δεν έρχεται «ανώδυνα» καθώς για την παραγωγή οξειδωτικού μέσου υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο απαιτείται η εγκατάσταση μιας Μονάδας Διαχωρισμού Αέρα (Air Separation Unit – ASU) οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις λειτουργίας της οποίας μπορούν να αντισταθμίσουν το όφελος της αύξησης της θερμικής αξίας του αερίου σύνθεσης. Από την άλλη πλευρά στην αλλόθερμη αεριοποίηση ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται ατμός. Η απαραίτητη θερμότητα για την αεριοποίηση αποκτάται από πηγή που δεν προέρχεται από την αεριοποίηση. Σε αυτήν τη περίπτωση παράγεται αέριο μεσαίας θερμικής αξίας ( $14\text{--}18 \text{ MJ/Nm}^3$ ) χωρίς την παρουσία οξυγόνου, ενώ είναι πλούσιο σε υδρογόνο.



Σχήμα 2.2.3: Αεριοποιητής παρασυρόμενης ροής [19]

Στην ετερόθερμη αεριοποίηση υπάρχουν δύο εκδοχές αναλόγως αν η θερμότητα παρέχεται είτε από εσωτερική (η απαιτούμενη ενέργεια προέρχεται από την διαδικασία της αεριοποίησης) είτε από εξωτερική πηγή (πλάσμα ή χρήση ηλιακής ενέργειας).





(1): Θάλαμος καύσης

**Σχήμα 2.2.4:** Τρεις τρόποι παροχής θερμότητας στον αντιδραστήρα στην ετερόθερμη αεριοποίηση [12].

Συνολικά για την αεριοποίηση η διαφορά έγκειται στη λειτουργία με θερμοκρασία μικρότερη ή μεγαλύτερη από αυτήν της τήξης των ανόργανων ενώσεων [12]. Αν η λειτουργία προτείνεται να είναι σε σχετικά χαμηλές συνθήκες ( $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) η ενδεδειγμένη επιλογή θα ήταν αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης [14],[21],[22]. Ένα πλεονέκτημα είναι η υψηλότερη απόδοση του αερίου στην εκμετάλλευση της θερμότητάς του (cold gas efficiency). Επιπλέον οι ανόργανες ενώσεις διαχωρίζονται εύκολα σαν στερεό υπόλειμμα. Μειονέκτημα αποτελούν οι μικροί ρυθμοί αντίδρασης που θα οδηγούσε σε αύξηση του μεγέθους του εξοπλισμού ή σε ελλιπή μετατροπή του άνθρακα. Σε υψηλές θερμοκρασίες ( $>900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) η απόδοση του αερίου στην εκμετάλλευση της θερμότητάς του είναι μικρότερη. Ωστόσο οι ρυθμοί αντίδρασης είναι μεγαλύτεροι και επομένως μειώνεται το ποσοστό του εξανθρακώματος που δεν αεριοποιείται. Οπότε, ο πιο συνηθισμένος τύπος αεριοποιητή για την περίπτωση του black liquor είναι αυτός της παρασυρόμενης ροής με μικρότερο χρόνο παραμονής των εξανθρακωμάτων [14],[23],[24] αν και έχουν υπάρξει μεμονωμένες εφαρμογές τόσο ρευστοποιημένης [28] όσο και σταθερής κλίνης [29].

Η αεριοποίηση όντας σχετικά καινούρια σαν μέθοδος έχει ακόμα προβλήματα και δυσκολίες μέχρι να βελτιστοποιηθεί. Τα κυριότερα τεχνικά προβλήματα είναι [25]:

- Η διάβρωση όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από  $650\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , από τα άλατα νατρίου
- Ο σχηματισμός επικαθίσεων λόγω του χαμηλού σημείου τήξης των αλάτων
- Η μετατροπή του θείου σε σουλφίδιο του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου τήξης ή σε υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) σε θερμοκρασία μικρότερη του σημείου τήξης

- Καλή μετατροπή του εξανθρακώματος και ικανοποιητική ενεργειακή ισορροπία. Αυτό προϋποθέτει υψηλή συγκέντρωση στερεού περιεχομένου στο black liquor μετά τους συγκεντρωτήρες.
- Τρόπος ψεκασμού του υγρού (black liquor) καθώς έχει υψηλό ιξώδες
- Ασφάλεια του αεριοποιητή

Σημαντική βοήθεια στην προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού της αεριοποίησης του black liquor και βελτίωσης της διεξαγωγής αυτής είναι μέσω της μοντελοποίησης και προσομοίωσης της διεργασίας. Η ανάπτυξη ενός θερμοδυναμικού μοντέλου και η παραμετρική διερεύνηση βασικών παραμέτρων αναμφισβήτητα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά συμπεράσματα πριν από τη σχεδίαση και λειτουργία ενός τέτοιου αντιδραστήρα.

## 2.3 Μοντελοποίηση Αεριοποίησης Black Liquor

### 2.3.1. Ανάπτυξη του μοντέλου σε περιβάλλον AspenPlus™

Ο κύριος σκοπός της ανάπτυξης του μοντέλου αεριοποίησης black liquor ήταν να καταστεί δυνατή η πρόβλεψη των προϊόντων (του αερίου σύνθεσης και του green liquor) της αεριοποίησης του black liquor. Για να επιτευχθεί ο συγκεκριμένος στόχος έπρεπε αρχικά να ληφθούν υπόψη όλα τα «βήματα» της αεριοποίησης (αναλύθηκαν και προηγουμένως), στο στήσιμο του μοντέλου μέσω της χρήσης κατάλληλων block του προγράμματος προσομοίωσης Aspen Plus™. Εφόσον αποτελεί την πρώτη προσπάθεια μοντελοποίησης μέσω του συγκεκριμένου λογισμικού, ήταν αναπόφευκτο να γίνουν κάποιες παραδοχές, ώστε να προσεγγιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Η αιτιολογία και ο βαθμός επίδρασης τους στα εξαγόμενα αποτελέσματα αναλύονται παρακάτω.

Όπως προαναφέρθηκε, η μοντελοποίηση της αεριοποίησης black liquor αναπτύχθηκε με το λογισμικό Aspen Plus™. Η συγκεκριμένη εργασία έπρεπε να ικανοποιήσει τρεις στόχους προκειμένου να θεωρείται αξιόπιστη στην προσέγγιση της διεργασίας:

1. Το προβλεπόμενο αέριο σύνθεσης έπρεπε να συμφωνεί με την βιβλιογραφία και τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό αφορά τόσο στην ορθή πρόβλεψη της σύστασης του αερίου και κατά συνέπεια στη θερμογόνο ικανότητα αυτού. Είναι προφανές ότι αστοχία στην πρόβλεψη των κυρίων ενώσεων του αερίου μίγματος μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένο σχεδιασμό στην περαιτέρω αξιοποίηση αυτού. Για παράδειγμα, αν το προκύπτον αέριο προορίζεται για παραγωγή καυσίμου πλούσιο σε  $H_2$  και ο λόγος  $CO/CO_2$  του προβλεπόμενου αερίου σύνθεσης διαφέρει από τον πραγματικό, τότε και η ποσότητα του τελικού καυσίμου θα έχει σημαντική απόκλιση.

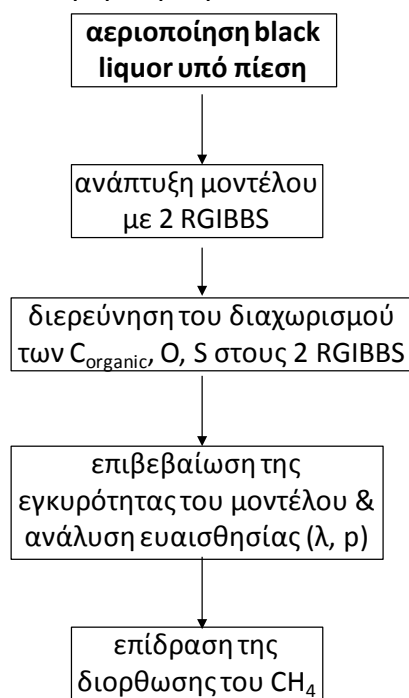
2. Το σύστημα έπρεπε να είναι ακριβές ως προς το ισοζύγιο ενέργειας. Η σωστή πρόβλεψη του τρόπου κατανομής της συνολικής ενέργειας που εισάγεται στο σύστημα οδηγεί σε αντίστοιχα επιτυχημένα συμπεράσματα σχετικά με τις συνθήκες που απαιτούνται για αυτόθερμη λειτουργία. Δηλαδή προσδιορίζεται ακριβέστερα η απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικού μέσου γι' αυτό, όταν είναι εξ αρχής προκαθορισμένη η θερμοκρασία λειτουργίας. Η θερμοκρασία και η ποσότητα του οξειδωτικού μέσου είναι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την ισορροπία

του συστήματος, άρα και τη σύσταση των παραγόμενων προϊόντων (συσχέτιση με την προηγούμενη απαίτηση).

3. Το green liquor έπρεπε να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα (περίπου  $2/3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ,  $1/3 \text{ Na}_2\text{S}$ ) [34], ώστε να είναι δυνατή η ανάκτηση και ανακύκλωση των ουσιών που απαιτούνται για τη διαδικασία πολτοποίησης kraft. Σημαντικό ρόλο σε αυτό παίζει η συμπεριφορά του S τόσο σε ποια φάση προβλέπεται να βρεθεί (στερεή ή αέρια), όσο και οι ενώσεις που προκύπτουν ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{SO}_2$  στην περίπτωση της περίσσειας οξειδωτικού μέσου). Οι συνέπειες στο σχεδιασμό ενός ολοκληρωμένου συστήματος εξ αιτίας μιας λανθασμένης πρόβλεψης της κατανομής του θείου στα προϊόντα είναι διπλή: αφενός η σύσταση του green liquor καθορίζει την απαιτούμενη ποσότητα CaO για το causticizing, πράγμα αρκετά σημαντικό, καθώς η αντίδραση της «αναγέννησής» του (calcination) είναι μια ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση (2.1.γ) που γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) με σημαντική επίπτωση στη συνολική απόδοση του συστήματος. Αφ' ετέρου, η περιεκτικότητα του αερίου σύνθεσης σε  $\text{H}_2\text{S}$  καθορίζει την απαιτούμενη ποσότητα φυσικού απορροφητή για την απομάκρυνση του  $\text{H}_2\text{S}$  από το αέριο, διεργασία που μεταφράζεται σε επιπλέον ενεργειακές καταναλώσεις (παρακάτω περιγράφεται αναλυτικότερα η διεργασία καθαρισμού του αερίου από τα όξινα συστατικά του).

Όπως φαίνεται, η επίτευξη των άνωθι στόχων είναι επιβεβλημένη ώστε ο ολοκληρωμένος σχεδιασμός ενός τέτοιου ενεργειακού συστήματος να είναι όσο των δυνατών πιο ακριβής.

Για την πρόβλεψη όσο το δυνατόν ακριβέστερων αποτελεσμάτων που να πλησιάζουν στα πειραματικά αποτελέσματα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:



**Σχήμα 2.3.1.1:** Λογικό διάγραμμα διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη μοντελοποίηση της αεριοποίησης του black liquor

Η βασική μεθοδολογία που υιοθετείται όταν επιδιώκεται ο προσδιορισμός της ισορροπίας ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι η ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs. Στο πρόγραμμα

Aspen Plus™, ο αντιδραστήρας ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs (RGIBBS) παράγει μίγμα στοιχείων και ενώσεων τέτοιο ώστε η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs της εξόδου του χημικού συστήματος να ελαχιστοποιηθεί. Η ενέργεια Gibbs υπολογίζεται ως εξής:

$$G = H - T \cdot S \quad (2.3.1)$$

όπου η συνάρτηση ενθαλπίας H είναι:

$$H(T) = \Delta H_{f,298} + \int_{298}^T C_p dT \quad (2.3.2)$$

και η συνάρτηση εντροπίας S:

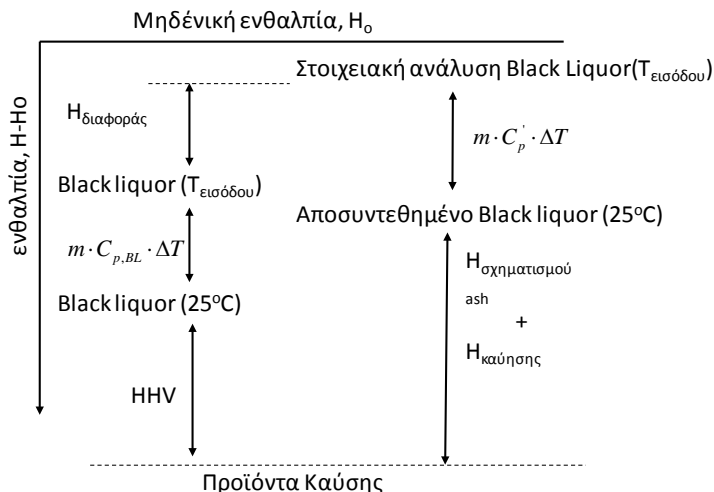
$$S(T) = \Delta S_{f,298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (2.3.3)$$

Εν ολίγοις, ο αντιδραστήρας RGibbs λειτουργεί ως εξής: «σπάει» τα συστατικά του ρεύματος εισόδου σε επιμέρους άτομα και με τη βοήθεια συγκεκριμένου αλγορίθμου αναζητά τη διάταξη των ατόμων αυτών σε ενώσεις στοιχεία κτλ που έχουν οριστεί ως πιθανά προϊόντα έτσι ώστε η ελεύθερη ενέργεια Gibbs να είναι ελάχιστη. Με βάση τα παραπάνω, καθίσταται προφανές ότι η λεπτομερής προσομοίωση του ενδιάμεσου σταδίου της πυρόλυσης δεν έχει κάποιο νόημα όσον αφορά το τελικό προϊόν.

Για τις τιμές των  $C_p$ , η μέθοδος υπολογισμού των θερμοφυσικών ιδιοτήτων που εφαρμόστηκε για την αέρια φάση ήταν η IDEAL (αυτή των τελείων αερίων), ενώ αντίστοιχα στα στερεά χρησιμοποιήθηκε η property method SOLIDS [35].

Η βασική διαφοροποίηση στη μοντελοποίηση του black liquor με Aspen Plus™ σε σχέση με τα λοιπά στερεά καύσιμα (γαιάνθρακες, βιομάζα, απορρίμματα κτλ) έγκειται στο γεγονός ότι η τέφρα του καυσίμου δεν μπορεί να θεωρηθεί αμέτοχη στην ισορροπία του συστήματος, καθώς τα βασικά της συστατικά αντιδρούν με τα υπόλοιπα του καυσίμου προς σχηματισμό του τήγματος (smelt). Έτσι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι έτοιμες φόρμες που έχει το ίδιο το λογισμικό για τον υπολογισμό της ενθαλπίας του στερεού καυσίμου όταν αυτό ορίζεται ως μη συμβατικό (non conventional). Επιπλέον όταν αυτό ορίζεται με βάση στοιχειακή του ανάλυση (ποσοστό ατόμων C, H, N, S, O, Na κτλ) το προκύπτον ρεύμα έχει διαφορετική ενθαλπία από την πραγματική, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά το ενεργειακό ισοζύγιο. Για να αντιμετωπισθεί αυτή η ενεργειακή «ανακολουθία» είναι αναγκαίος ο υπολογισμός της ενθαλπικής διαφοράς ( $H_{\text{διαφοράς}}$ ) μεταξύ αυτών των 2 καταστάσεων. Όπως γίνεται κατανοητό από το Σχήμα 2.3.1.2:

$$H_{\text{διαφοράς}} = m(C'_p - C_{p,BL})(T_{\text{εισόδου}} - 25^\circ C) + H_{\text{σχημ.τέφρας}} + H_{\text{καύσης}} - HHV \quad (2.3.4)$$



Σχήμα 2.3.1.2: Εύρεση  $H_{\text{διαφορας}}$  για το black liqyor

Ο υπολογισμός των ενθαλπιών  $H_{\text{σχ τέφρας}}$  και  $H_{\text{καύσης}}$  γίνεται με την βοήθεια αντιδραστήρα RSTOIC στον οποίο λαμβάνονται υπόψη οι εξής αντιδράσεις:

Για τον σχηματισμό της τέφρας:



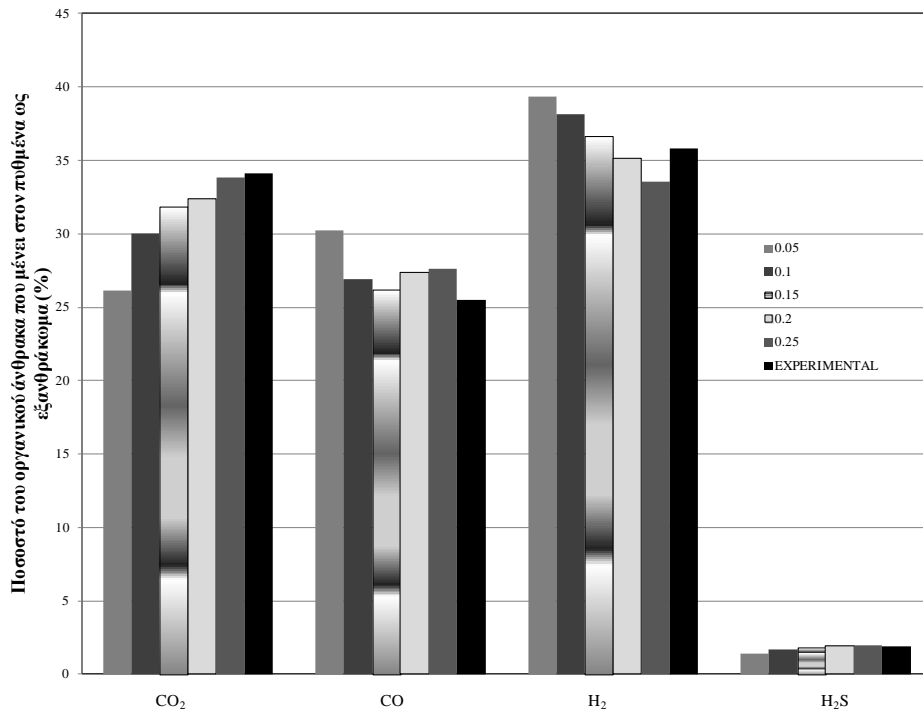
Το 1/3 του Na συμμετέχει στην αντίδραση (2.3.α) ενώ το υπόλοιπο στην αντίδραση (2.3.β). Για την καύση, γίνεται πλήρης καύση των συστατικών του καυσίμου.



Ακολούθως έπρεπε να επιλεγούν οι τιμές των διαχωρισμών του οξειδωτικού μέσου και του εισερχόμενου στους αντιδραστήρες Gibbs άνθρακα. Για το λόγο αυτό έγιναν δύο αναλύσεις ευαισθησίας: α) για το ποσοστό του οργανικού άνθρακα που (άθροισμα του σταθερού άνθρακα και εκείνου που περιέχεται στις πτητικές ενώσεις) που εισέρχεται στον αντιδραστήρα σχηματισμού του τήγματος σε σχέση με τη σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης και β) για το αντίστοιχο ποσοστό του οξειδωτικού μέσου.

#### Ανάλυση ευαισθησίας διαχωρισμού άνθρακα

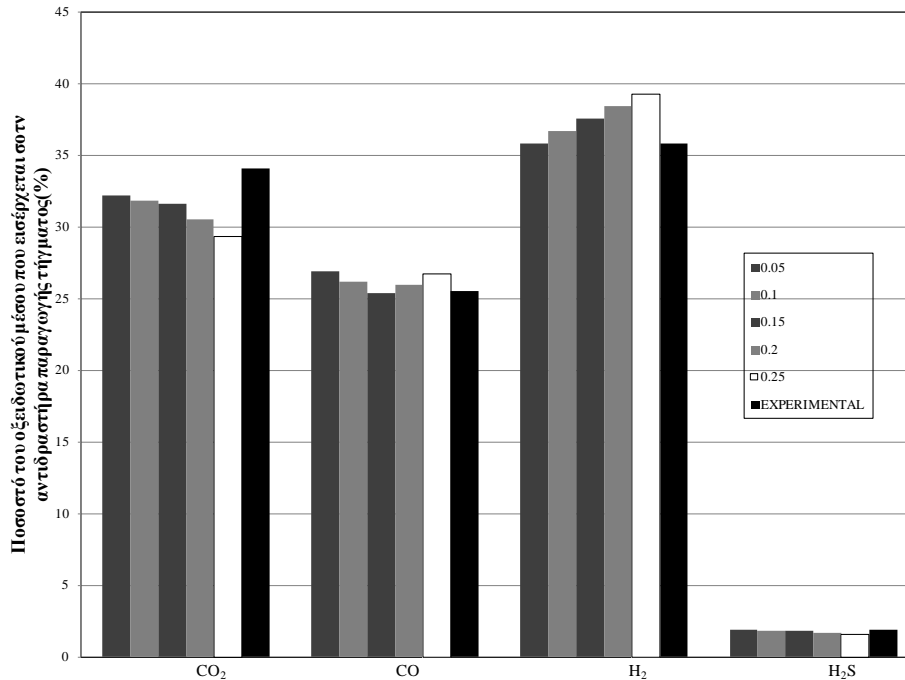
Και οι δύο αναλύσεις ευαισθησίας βασίστηκαν στα πειραματικά αποτελέσματα των Carlsson et al [5]. Αφού εξετάστηκαν και οι 3 περιπτώσεις λόγου ισοδυναμίας αέρα καύσης (0.403, 0.435, 0.454 αντίστοιχα) εξάχθηκε ένα κοινό συμπέρασμα το οποίο παρουσιάζεται παρακάτω μαζί με τα αποτελέσματα για τον πρώτο λόγο ισοδυναμίας αέρα καύσης (0.403).



**Σχήμα 2.3.1.3:** Επίδραση του διαχωρισμού οργανικού άνθρακα στη σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι για διαχωρισμό του οργανικού άνθρακα 85% στον αντιδραστήρα Gibbs παραγωγής αερίου σύνθεσης και 15% στον αντίστοιχο παραγωγής τήγματος οι προβλεπόμενες τιμές συστάσεων τείνουν να προσεγγίσουν τις πειραματικές τιμές παρουσιάζοντας έτσι για τη συγκεκριμένη τιμή την ελάχιστη απόκλιση. Αυτή η τιμή του διαχωρισμού συμφωνεί επίσης με τα πειραματικά δεδομένα Srirachoenchaikul et al [32]. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη εργασία για υψηλές θερμοκρασίες (~1000°C) στον αεριοποιητή και μεγάλους χρόνους παραμονής (>1 sec) 15% του οργανικού άνθρακα μένει στον πυθμένα ως εξανθράκωμα και αντιδρά με τα ανόργανα συστατικά του black liquor.

Έχοντας καταλήξει στην τιμή του διαχωρισμού του οργανικού άνθρακα διεξήχθη η αντίστοιχη ανάλυση ευαισθησίας για το οξειδωτικό μέσο. Δεδομένου ότι το οξειδωτικό μέσο που εισέρχεται στον αεριοποιητή παραγωγής τήγματος πρέπει να καταστεί σαφές ότι αποτελεί το οξυγόνο που περιβάλλει το εξανθράκωμα και μόνο αυτό. Για την ίδια περίπτωση που εξετάστηκε για τον διαχωρισμό του οργανικού άνθρακα (λόγος αέρα – καυσίμου 0.403) παρουσιάζεται παρακάτω η ανάλυση ευαισθησίας του διαχωρισμού οξυγόνου:



**Σχήμα 2.3.1.4:** Ποσοστό του οξειδωτικού μέσου που εισέρχεται στον αντιδραστήρα παραγωγής τήγματος.

Η τιμή που επιλέγεται μετά την παρουσίαση του παραπάνω διαγράμματος για το διαχωρισμό του οξειδωτικού μέσου είναι 0.1. Γι' αυτήν την τιμή φαίνεται να υπάρχει συνολικά η μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.

Συνοψίζοντας οι κύριες παραδοχές που έγιναν είναι:

- Η σύσταση του οξειδωτικού μέσου είναι 85% O<sub>2</sub> και 15% N<sub>2</sub>. Η καθαρότητα του οξυγόνου εξαρτάται από τη χρήση του αέριου σύνθεσης και κατά πόσο ανεπιθύμητο είναι το άζωτο σε αυτό. Άμεση συνέπεια της καθαρότητας του οξυγόνου είναι η αύξηση της κατανάλωσης στη μονάδα διαχωρισμού του αέρα (ASU).
- Ο διαχωρισμός των υπόλοιπων στοιχείων (O, S, H) γίνεται ανάλογα με την εκάστοτε τυπική σύσταση black liquor που παρέχεται.
- Για το αέριο προϊόν θεωρήθηκε ότι ο χρόνος παραμονής στον αεριοποιητή είναι αρκετός και οι θερμοκρασίες αρκετά υψηλές (1000-1050°C) ώστε να επιτευχθεί θερμοδυναμική και χημική ισορροπία. Η εμπειρία από την πειραματική δραστηριότητα στην αεριοποίηση του black liquor έχει δείξει ότι το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία ακόμα και σε αντιδραστήρα παρασυρόμενης ροής.
- Απώλειες θερμότητας από τον αεριοποιητή λήφθηκαν υπόψιν (θεωρήθηκαν 4% της HHV). Στην περίπτωση της αεριοποίησης που εξετάζεται για την πιστοποίηση της εγκυρότητας του μοντέλου μεταφράζεται σε 90 kW περίπου.
- 15% του συνολικού οργανικού άνθρακα παραμένει ως εξανθράκωμα στον πυθμένα και αντιδρά με τις ενώσεις του νατρίου [32]. Η συγκεκριμένη παράμετρος είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη σωστή πρόβλεψη τόσο της σύστασης του αέριου σύνθεσης όσο και του τήγματος. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα των Srichaenchaiikul et al [32] για χρόνο παραμονής του black liquor στον αεριοποιητή 1.3 sec και θερμοκρασία 1000°C,

δηλαδή για συνθήκες οι οποίες ανήκουν στο φάσμα τιμών της μοντελοποίησης που έγινε, το εξανθράκωμα στον πυθμένα αποτελεί το 15% του οργανικού άνθρακα. Η πειραματική τιμή αυτή ελέγχθηκε μέσω ανάλυσης ευαισθησίας και επαληθεύτηκε ότι παρέχει τις βέλτιστες τιμές σύστασης προσεγγίζοντας πιο ικανοποιητικά τις πειραματικές τιμές από κάθε άλλη.

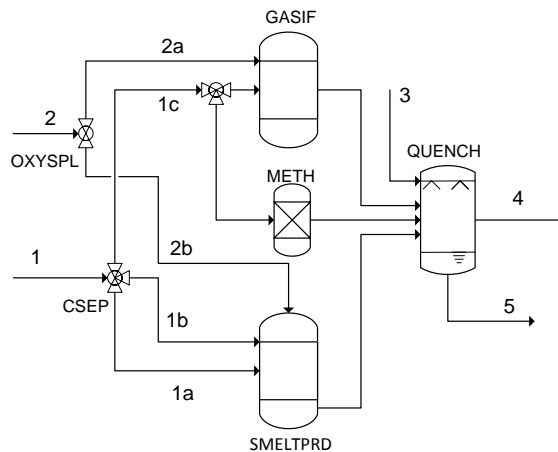
- Επιπλέον, υποτέθηκε ότι 10% του οξυγόνου που εισέρχεται ως οξειδωτικό μέσο αντιδρά με το green liquor, ενώ το υπόλοιπο αντιδρά με τα πτητικά και το σταθερό άνθρακα. Και αυτή η παράμετρος εξετάστηκε στην αντίστοιχη ανάλυση ευαισθησίας αποδεικνύοντας ότι με αυτή οι συστάσεις προσεγγίζουν πιο ικανοποιητικά την πραγματικότητα.

Στην ακόλουθη σχηματική απεικόνιση του διαγράμματος ροής Aspen Plus™ για την αεριοποίηση black liquor παρουσιάζονται: Το Ρεύμα 1 είναι η παροχή του black liquor προσδιοριζόμενη από την στοιχειακή ανάλυση που παρέχεται. Η θερμοκρασία του καθορίζεται από up steam unit operations [31], [34]. Ο διαχωριστής CSEP διαχωρίζει τις πτητικές ουσίες και το εξανθράκωμα που υπόκεινται αεριοποίηση (ρεύμα 1c) από την τέφρα (ρεύμα 1a) και το εξανθράκωμα που οδηγείται στο green liquor (ρεύμα 1b). Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να είναι γνωστή η τυπική ανάλυση. Σε αντίθετη περίπτωση, ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει με βάση άλλες συστάσεις από τη βιβλιογραφία. Το οξειδωτικό μέσο (ρεύμα 2) διαχωρίζεται επίσης από τον OXYSPL για το αέριο προϊόν (ρεύμα 2a) και για το green liquor (10%) (ρεύμα 2b). Ο αντιδραστήρας METH είναι ένας στοιχειομετρικός αντιδραστήρας που παράγει το μεθάνιο που εμφανίζεται στην έξοδο του αεριοποιητή και δεν μπορεί να προβλεφθεί από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Παρακάτω γίνεται σαφής η επίδραση της διόρθωσης της περιεκτικότητας του αερίου σε μεθάνιο σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα.

Τα υπόλοιπα πτητικά και ο μόνιμος άνθρακας [31] εισέρχονται μαζί με το περισσότερο οξειδωτικό στον αντιδραστήρα ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs GASIF. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας προσομοιώνει την θερμοδυναμική ισορροπία των αερίων παραγώγων της αεριοποίησης. Ομοίως οι ανόργανες ενώσεις (ρεύμα 3) και το αντίστοιχο μέρος του εξανθρακώματος εισέρχονται στον αντιδραστήρα SMELTPRD (ο οποίος είναι επίσης αντιδραστήρας ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs) όπου αντιδρούν για να σχηματίσουν το τήγμα και κάποια άλλα αέρια. Αντίστοιχα ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας προσομοιώνει τη θερμοδυναμική ισορροπία στα υγρά και στερεά προϊόντα του αεριοποιητή. Στη συνέχεια και τα δύο αέρια προϊόντα των δύο αντιδραστήρων αναμιγνύονται με το μεθάνιο στο block QUENCH, ένας flash διαχωριστής, ο οποίος με τη χρήση κορεσμένου νερού (ρεύμα 3) ψύχει και διαχωρίζει τα αέρια προϊόντα (ρεύμα 4) από τα υγρά (ρεύμα 5).

Στο συγκεκριμένο σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι τα προϊόντα των δύο αντιδραστήρων ορίστηκαν ως τα προϊόντα των εξισώσεων (2.2.α)-(2.2.θ) για τον GASIF και των (2.2.α)-(2.2.ιβ) για τον SMELTPRD όπως παρουσιάζονται και στους δύο κάτωθι πίνακες:





Σχήμα 2.3.1.5: Διάγραμμα ροής διεργασίας

Πίν. 2.3.1.1:  
Αναμενόμενα προϊόντα  
από τον αντιδραστήρα  
SMELTPRD

CO<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>  
CO  
COS  
NH<sub>3</sub>  
N<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>S  
CH<sub>4</sub>  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Na<sub>2</sub>S  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
NaOH

Πίνακας 2.3.1.2:  
Αναμενόμενα  
προϊόντα από τον  
αντιδραστήρα GASIF

CO<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>  
CO  
COS  
NH<sub>3</sub>  
N<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>S  
CH<sub>4</sub>

### 2.3.2 Επαλήθευση μοντέλου

Προκειμένου να επαληθευτεί η αναπτυχθείσα προσομοίωση επιλέχθηκε ένα παράδειγμα από τη βιβλιογραφία [26]. Το ρεύμα του black liquor ορίστηκε από τις παρακάτω αναλύσεις, τυπική και στοιχειακή:

Πιν. 2.3.2.1 Σύσταση και ΑΘΙ ρεύματος black liquor [26].

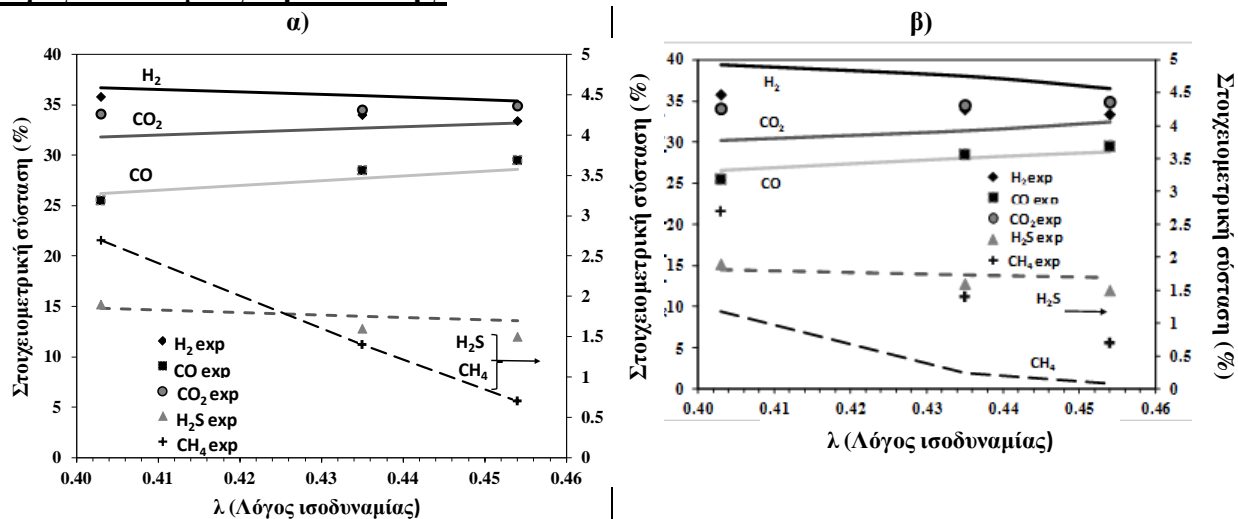
Στοιχειακή ανάλυση (% ξηρή βάση)		Τυπική ανάλυση (%)	
C	31.3	υγρασία	24.8
H	3.4	μόνιμος άνθρακας	12.6
O	37.3	πτητικά	21.6
S	5.6	τέφρα	41.2
N	0.1		
Na	22.4	HHV	12.67 MJ/kg

Η αεριοποίηση πραγματοποιείται στους 1000 °C και στα 30 bar [26].

Στη συνέχεια διεξήχθη μία ανάλυση ευαισθησίας στο αναπτυχθέν μοντέλο. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν ο λόγος ισοδυναμίας αέρα καύσης ( $\lambda$  : οξειδωτικό μέσο που εισέρχεται στον αεριοποιητή/ οξειδωτικό μέσο που χρειάζεται για στοιχειομετρική καύση) και η πίεση λειτουργίας  $p$ .

$$\lambda = \frac{O_{2inj}}{O_{2stoich}} \quad (2.3.2.a)$$

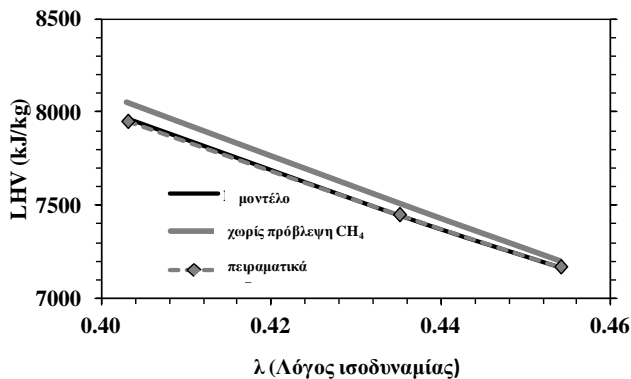
## Λόγος ισοδυναμίας αέρα καύσης:



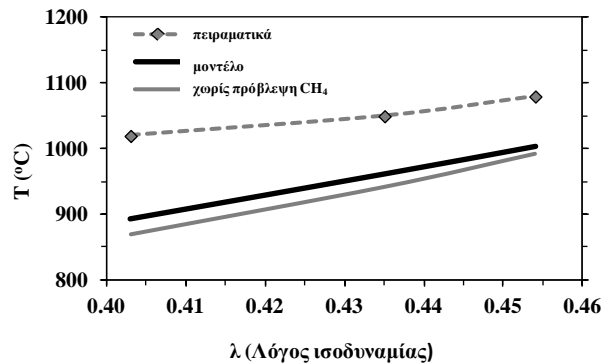
**Σχήμα 2.3.2.1:** Προβλεπόμενη σύσταση του αερίου σύνθεσης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα [5] για την περίπτωση α) της διόρθωσης της ποσότητας του παραγόμενου CH<sub>4</sub> και β) της πρόβλεψης του παραγόμενου CH<sub>4</sub> βάσει της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Από τα παραπάνω διαγράμματα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι:

- οι προβλεπόμενες συστάσεις και στις δύο περιπτώσεις προσεγγίζουν τις πειραματικές τιμές. Μάλιστα η τάση αύξησης της περιεκτικότητας του αερίου σύνθεσης σε CO<sub>2</sub>, μείωσης των H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> κατά την αύξηση του λόγου αέρα καυσίμου είναι σε συμφωνία τόσο με την λογική της αεριοποίησης όσο και με τα πειραματικά δεδομένα. Η τάση αύξησης του CO προκύπτει συνολικά από την ισορροπία και το σύνολο των αντιδράσεων που την προβλέπουν. Επιπλέον, παρατηρείται μείωση της κατώτερης θερμογόνου ικανότητας. Η θερμοκρασία της αυτόθερμης λειτουργίας αυξάνεται καθώς καταναλώνεται όλο και μεγαλύτερη ποσότητα αερίου σύνθεσης. Με την αύξηση του λόγου ισοδυναμίας η κατώτερη θερμογόνος ικανότητα μειώνεται καθώς προσεγγίζονται οι συνθήκες καύσης.
- διορθώνοντας την ποσότητα του μεθανίου ώστε να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα, παρατηρούμε ότι η προβλεπόμενη σύσταση προσεγγίζει τη μετρούμενη με μεγαλύτερη ακρίβεια. Η διόρθωση αυτή όμως και η βελτίωση στην προβλεπόμενη σύσταση δεν επιφέρει μεγάλη αλλαγή στη θερμογόνο ικανότητα και τη θερμοκρασία. Αυτό συμβαίνει καθώς με την αύξηση στην παραγόμενη ποσότητα CH<sub>4</sub> έχουμε ταυτόχρονη μείωση της παραγωγής H<sub>2</sub>, με ανεπηρέαστη εκείνη του CO. Τα δύο, δηλαδή, από τα τρία αέρια που είναι υπεύθυνα για την έκκληση θερμότητας παρουσιάζουν αντίθετη συμπεριφορά που τείνουν να αντισταθμίσουν τις επιδράσεις τους στη θερμογόνο ικανότητα και τη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον αεριοποιητή.
- η προβλεπόμενη θερμοκρασία προσεγγίζει περισσότερο την πειραματική από ότι τα δημοσιευμένα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με CFD, με μια μικρή βελτίωση στην περίπτωση της διόρθωσης του μεθανίου. Επίσης σε κάθε περίπτωση προβλέπεται η παραγωγή μεθανίου, κάτι που αποτελεί πλεονέκτημα σε σχέση με τη μοντελοποίηση με CFD.

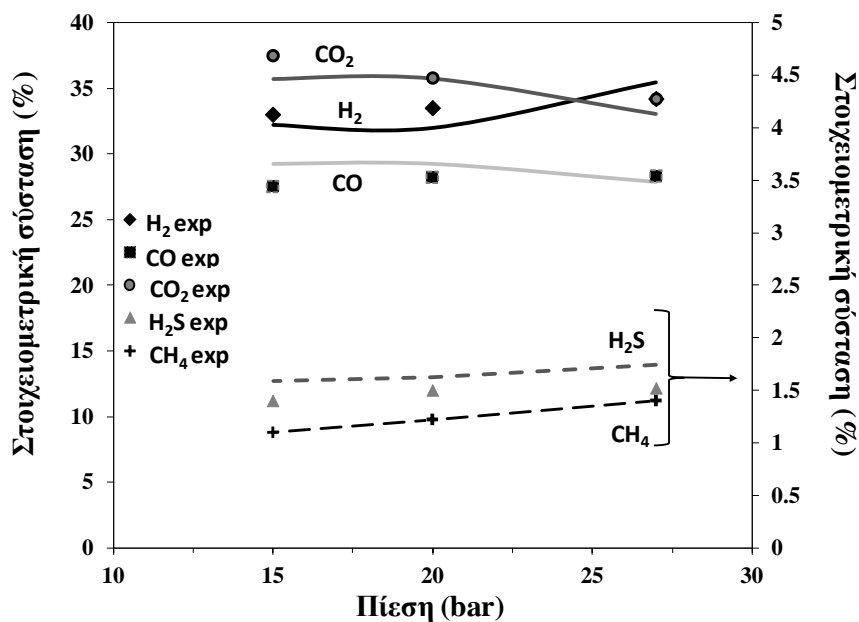


Σχήμα 2.3.2.2: Επίδραση του λόγου αέρα καύσης στην θερμογόνο ικανότητα του παραγόμενου αερίου σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα [5]



Σχήμα 2.3.2.3: Επίδραση του λόγου αέρα καύσης στην απαιτούμενη θερμοκρασία για αυτόθερμη λειτουργία του αντιδραστήρα σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα [5]

Τα αποτελέσματά αυτής της ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάζονται παρακάτω:

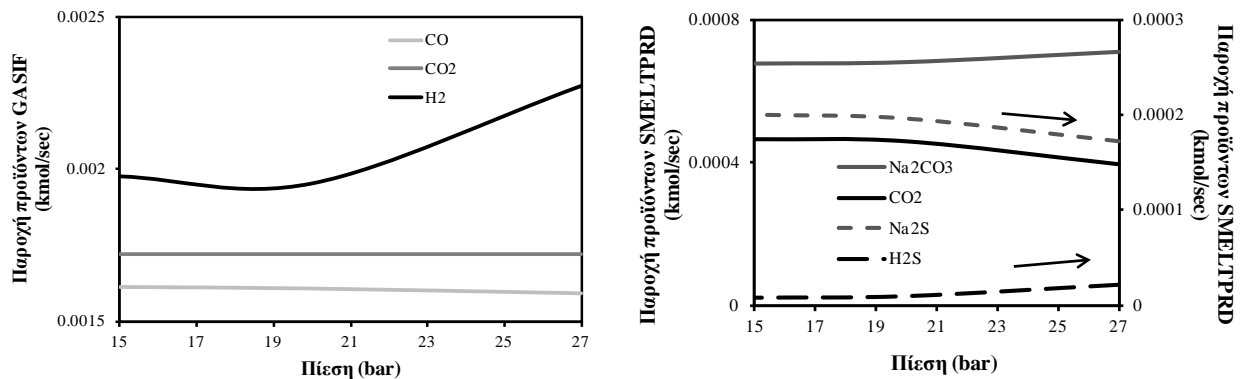


Σχήμα 2.3.2.4: Προβλεπόμενη σύσταση του αερίου σύνθεσης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα [5].

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορεί να παρατηρηθεί ότι:

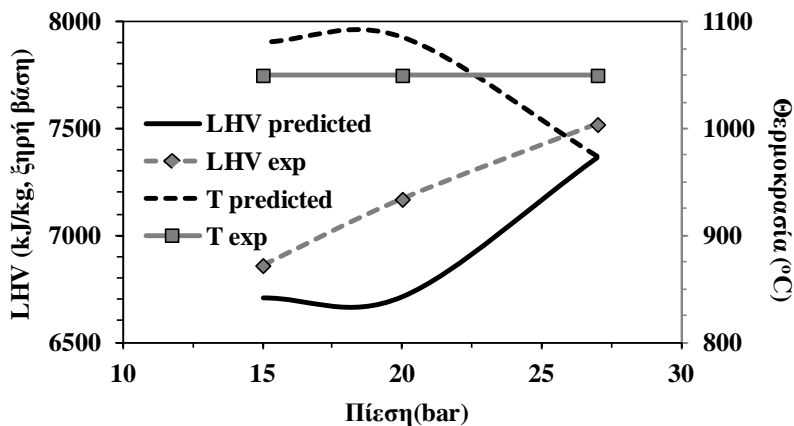
- οι προβλεπόμενες τιμές συστάσεις της μοντελοποίησης προσεγγίζουν με ακρίβεια τις πειραματικές τιμές
- πέραν της προαναφερθείσας ικανοποιητικής προσέγγισης είναι σημαντικό το γεγονός ότι επιτυγχάνεται πρόβλεψη της συμπεριφοράς κάθε αερίου σε σχέση με την πίεση, δηλαδή μείωση του  $\text{CO}_2$ , αύξηση της παραγωγής  $\text{H}_2$ , και ελαφρά αύξηση του  $\text{CO}$
- με αύξηση της πίεσης λειτουργίας του αεριοποιητή η σύσταση σε  $\text{CO}_2$  έχει την τάση να μειωθεί. Αρχικά πρέπει να τονιστεί ότι η λειτουργία του αντιδραστήρα προσεγγίζεται από δύο διαφορετικές ισορροπίες. Η μία είναι εκείνη που βρίσκεται κοντά στη φλόγα και η άλλη εκείνη κοντά στον πυθμένα, μακριά απ' τη φλόγα, όπου γίνονται οι αντιδράσεις των ανόργανων ενώσεων με μέρος του εξανθρακώματος και του οξυγόνου [1]. Με

αύξηση της πίεσης αναμένεται μείωση του CO, H<sub>2</sub> και αύξηση του CO<sub>2</sub>. Όπως γίνεται αντιληπτό από το διάγραμμα 2.3.2.5.α η αναμενόμενη ελάττωση της παροχής CO [2] και H<sub>2</sub> λαμβάνει χώρα και κατά τη μοντελοποίηση. Αντίθετα δεν προβλέπεται αύξηση του CO<sub>2</sub>. Το συγκεκριμένο γεγονός μπορεί να εξηγηθεί από την απαίτηση του μοντέλου να παράξει την ποσότητα CH<sub>4</sub> που δεν προβλέπει η ισορροπία και απαιτείται για να συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα. Τα άτομα άνθρακα που μετά από αντίδραση θα συναποτελούσαν τα επιπλέον μόρια CO<sub>2</sub> αντιδρούν με H<sub>2</sub> προς σχηματισμό CH<sub>4</sub>. Στην ισορροπία παραγωγής τήγματος παρατηρείται επιπλέον μείωση της παραγωγής CO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier αύξηση της πίεσης θα οδηγήσει την αντίδραση 2.2.1γ προς παραγωγή Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>S όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.3.2.5.β. Έτσι συνολικά το αέριο προϊόν θα παρουσιάσει μεγαλύτερη μείωση στην περιεκτικότητα CO<sub>2</sub> κάτι που θα έχει ως αποτέλεσμα την ελαφριά αύξηση της περιεκτικότητας των CO και H<sub>2</sub> έστω και αν η παροχή του καθενός μειώνεται. Η αύξηση της πίεσης σε 27bar συνοδεύεται από μείωση του οξειδωτικού μέσου κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση παραγωγής H<sub>2</sub>.



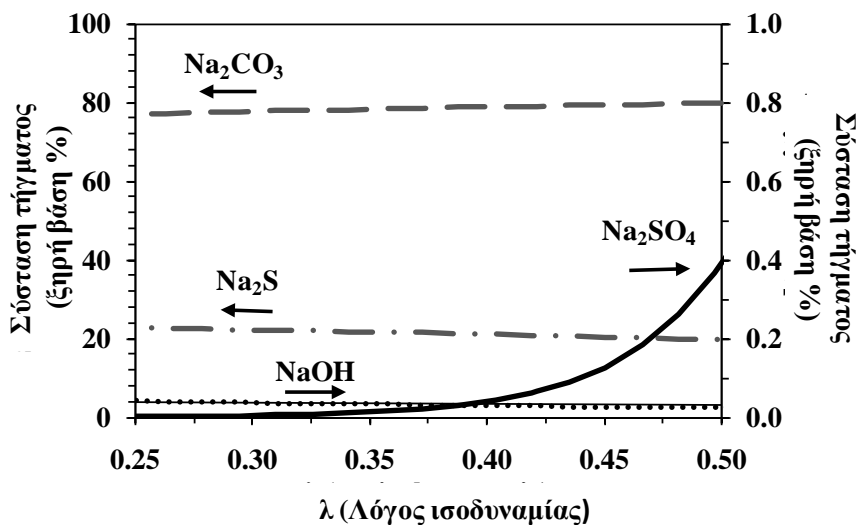
**Σχήμα 2.3.2.5:** Παροχή προϊόντων: α) αντιδραστήρα GASIF (αριστερά), β) αντιδραστήρα SMELTPRD (δεξιά) συναρτήσει της πίεσης.

- αυξάνεται η καύσιμη ύλη, δηλαδή το H<sub>2</sub> και το CO, κάτι που γίνεται φανερό και με την αύξηση της κατώτερης θερμογόνου ικανότητας στο παρακάτω διάγραμμα.



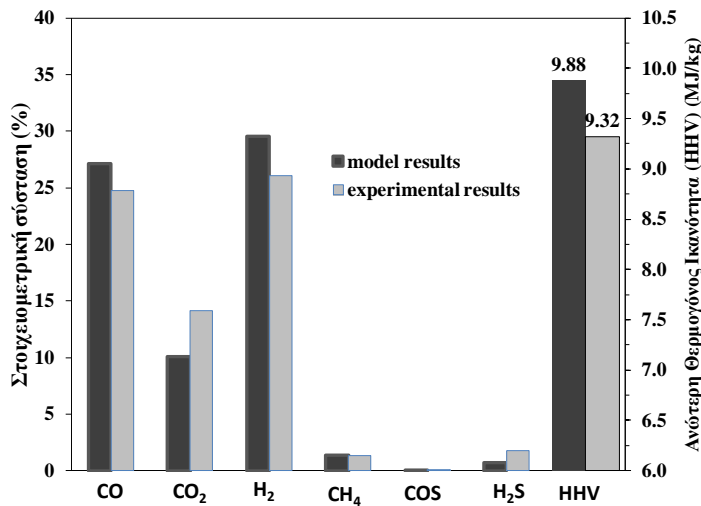
**Σχήμα 2.3.2.6:** Προβλεπόμενη LHV και θερμοκρασία αυτόθερμης λειτουργίας σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα [5].

Αν και στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία δεν εξετάζεται η επαλήθευση της προβλεπόμενης σύστασης του τήγματος που παράγεται από την αεριοποίηση του black liquor παρατίθενται τα αποτελέσματα από την ανάλυση ευαισθησίας με το λόγο ισοδυναμίας. Όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα επιβεβαιώνεται η ποιοτική σύσταση του τήγματος όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία [34].



Σχήμα 2.3.2.7: Προβλεπόμενη σύσταση του τήγματος σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα [26].

Για την ενίσχυση της αξιοπιστίας του αναπτυχθέντος μοντέλου εξετάστηκε ακόμη μια περίπτωση επαλήθευσης [34]. Διατηρώντας τις ίδιες παραδοχές που προέκυψαν από τις αναλύσεις ευαισθησίας και εισάγοντας τα δεδομένα της συγκεκριμένης εργασίας παρουσιάζεται το παρακάτω διάγραμμα:

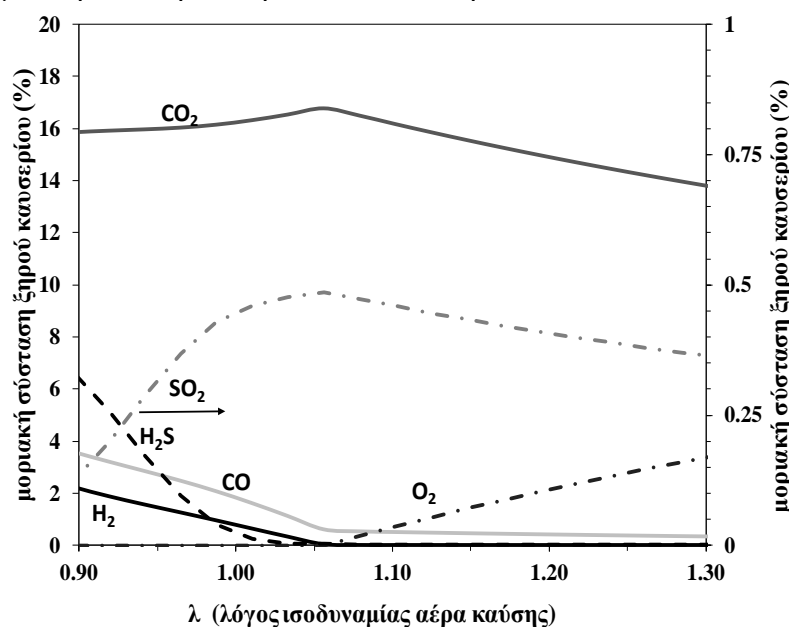


Σχήμα 2.3.2.8: Προβλεπόμενη σύσταση αερίου σύνθεσης και σύγκριση με τα αποτελέσματα της εξεταζόμενης εργασίας [34].

Παρατηρείται από το σχήμα 2.3.2.8 ότι υπάρχει μια σχετικά καλή προσέγγιση στα αποτελέσματα του αναπτυχθέντος μοντέλου και σε εκείνα της μοντελοποίησης της εξεταζόμενης εργασίας. Αν και υπάρχουν αποκλίσεις στις τιμές της σύστασης του αερίου σύνθεσης για τις ουσίες που αποτελούν την καύσιμή του ύλη (CO, H<sub>2</sub>) η πρόβλεψη της ανώτερης θερμογόνου ικανότητας προσεγγίζει την τιμή που ευρέθη στην βιβλιογραφία.

### 2.3.3 Συμπεριφορά μοντέλου σε συνθήκες καύσης

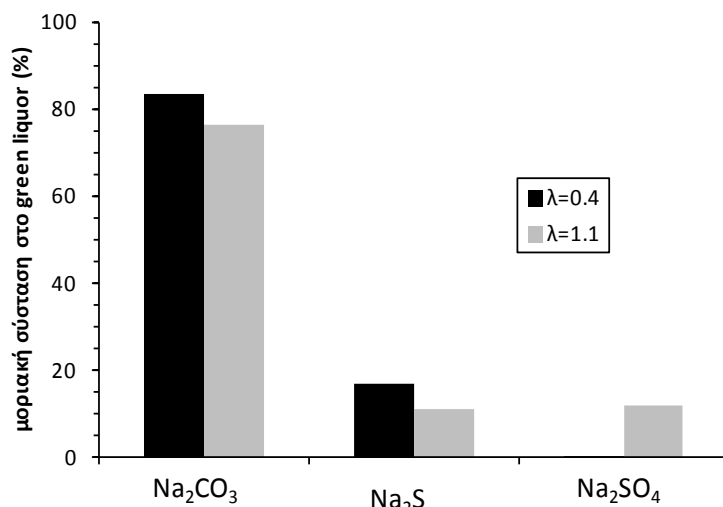
Με βάση τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι το εν λόγω μοντέλο παρέχει ικανοποιητικές προβλέψεις της σύστασης του αερίου σύνθεσης, ακόμα και στην περίπτωση που δεν γίνεται η διόρθωση της περιεκτικότητας του μεθανίου με βάση τις πειραματικές μετρήσεις. Έτσι λοιπόν, εξετάζεται η εφαρμογή του μοντέλου σε συνθήκες καύσης ( $\lambda > 1$ ). Οι τροποποιήσεις που γίνονται στην περίπτωση αυτή είναι ότι στα πιθανά προϊόντα λαμβάνονται υπόψη το SO<sub>2</sub> και το Na σε αέρια μορφή [36], τόσο στην ισορροπία των πτητικών και οξειδωτικού, όσο και στην ισορροπία μεταξύ τήγματος και οξειδωτικού. Επίσης, για τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε επιτρεπτά επίπεδα θεωρήθηκε ως οξειδωτικό μέσο ο αέρας. Έτσι, για λόγο αέρα καυσίμου κοντά στη μονάδα, η διακύμανση των αέριων προϊόντων είναι η κάτωθι:



Σχήμα 2.3.3.1: Μοριακή σύσταση καυσαερίου συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας, λ

Στο παραπάνω διάγραμμα, δεν έχει αποτυπωθεί η περιεκτικότητα σε άζωτο, το οποίο κυριαρχεί στη σύσταση (~80%). Παρατηρείται η σταδιακή μείωση του υδρόθειου, βασικού αερίου συστατικού των ενώσεων του θείου στην αεριοποίηση με παράλληλη αύξηση του διοξειδίου του θείου. Η ισορροπία έδειξε ότι οι αέριες ενώσεις του νατρίου (Na, NaOH) όπως και τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) είναι πρακτικά αμελητέες, Στην πραγματικότητα είναι αρκετά περισσότερες καθώς οφείλονται σε μηχανισμούς μη-ισορροπίας, γι αυτό και δεν έχει νόημα να παρουσιαστούν στην παρούσα εργασία.

Όσον αφορά στη σύσταση του τήγματος και κατ' επέκταση του green liquor, η αξιοπιστία του μοντέλου στην ορθή πρόβλεψη αυτού δε ελέγχεται στην παρούσα εργασία. Παρ' όλα αυτά, ποιοτικά, η σύσταση του green liquor που προκύπτει συμφωνεί με αυτές που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία [34],[36],[37]. Υπό αυτές τις συνθήκες, ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση του λόγου αέρα καύσης στη σύστασή του, καθώς η περιεκτικότητά του σε  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  καθορίζει την απαιτούμενη ποσότητα  $\text{CaO}$  για τη μετατροπή του σε white liquor. Τα αποτελέσματα εκπορεύονται από το μοντέλο που δεν διορθώνεται η περιεκτικότητα του αερίου σύνθεσης σε μεθάνιο, για δύο χαρακτηριστικές περιπτώσεις: μια για  $\lambda=0.40$  που αντιστοιχεί σε αεριοποίηση με οξυγόνο και μια για  $\lambda=1.10$  για καύση με αέρα:



**Σχήμα 2.3.3.2:** Επίδραση του αέρα καύσης στην σύσταση του green liquor ( $\lambda=0.4$  με οξυγόνο και  $\lambda=1.1$  με αέρα).

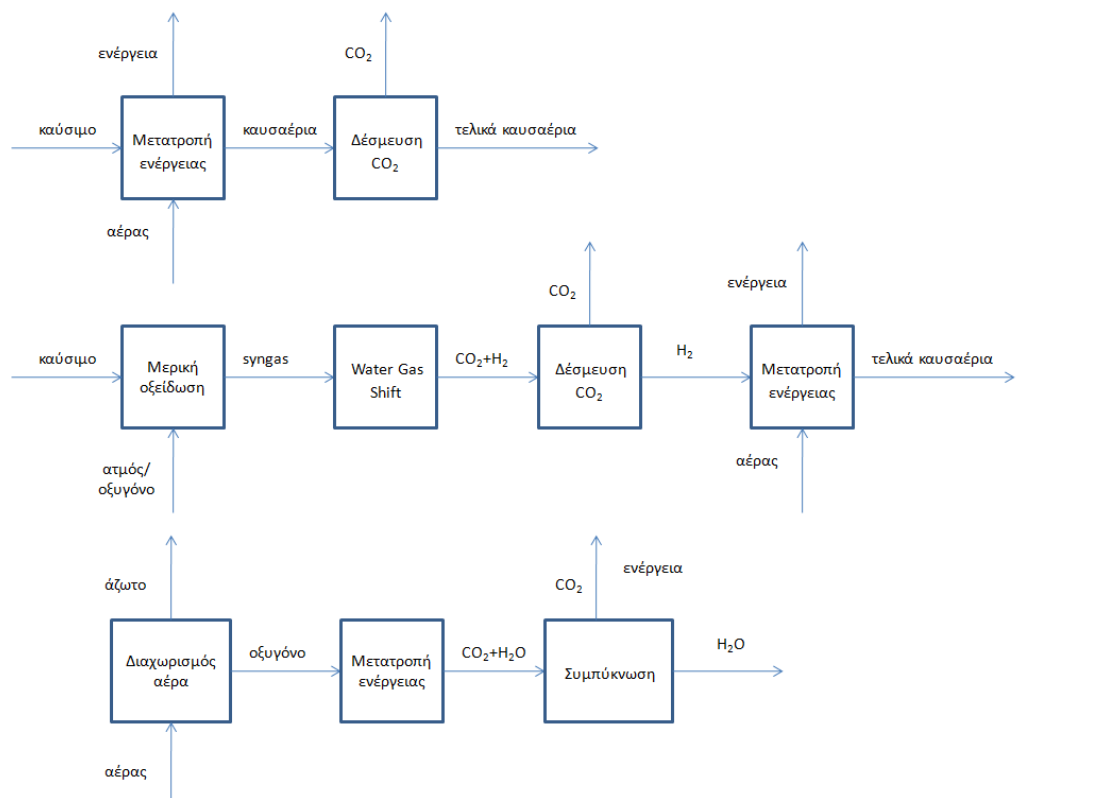
Η αύξηση της παρουσίας του οξυγόνου στην αντίδραση και κυρίως στην ισορροπία στο τήγμα ευνοεί το σχηματισμό του  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Όσο οι συνθήκες γίνονται πιο οξειδωτικές, τότε το S εμφανίζεται λιγότερο ως  $\text{Na}_2\text{S}$  που θεωρείται ως η πιο αναγωγική ένωση μεταξύ των θειούχων αλάτων. Η μείωση του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση 2.2.1γ, ενώ αντίστοιχα η μετατροπή του  $\text{Na}_2\text{S}$  σε  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  γίνεται σύμφωνα με την 2.2.1. Σε κάθε περίπτωση, οι ποσότητες του  $\text{NaOH}$  που προβλέπονται από το μοντέλο είναι αισθητά σε χαμηλά επίπεδα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

## Μέθοδοι δέσμευσης CO<sub>2</sub>

### 3.1 Γενικές Πληροφορίες για την δέσμευση CO<sub>2</sub>

Όπως ήδη προαναφέρθηκε την τελευταία 20ετία υπάρχει η τάση σε παγκόσμια κλίμακα για τον περιορισμό των εκπεμπόμενων αερίων του θερμοκηπίου που προέρχονται από τον τομέα βιομηχανίας και ενέργειας και των μεταφορών με σκοπό τη μείωση και, ει δυνατόν, την εξάλειψη της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη. Αυτό μπορεί να καταστεί εφικτό σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες με δέσμευση και αποθήκευση του παραγόμενου CO<sub>2</sub> μέσω των τεχνικών που θα αναλυθούν παρακάτω. Αυτή η τακτική πέραν του ότι καθιστά τις εταιρείες εκμετάλλευσης των βιομηχανικών αυτών μονάδων περιβαλλοντικά ευσυνείδητες, τους αποφέρει και οικονομικά οφέλη με την αποφυγή προστίμων λόγω εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου καθώς και την ανταμοιβή τους μέσω πιστώσεων που παραχωρούνται από τα κράτη στα οποία εδρεύουν [38],[39].



**Σχήμα 3.1.1:** Αρχές λειτουργίας της δέσμευσης μετά την καύση, πριν την καύση και καύση με οξυγόνο αντίστοιχα [8].

Γενικότερα οι επιλογές για τον τρόπο δέσμευσης του CO<sub>2</sub> μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: α) καύση με καθαρό οξυγόνο (oxy-combustion), β) δέσμευση μετά την καύση



(post-combustion) και γ) δέσμευση πριν την καύση των ορυκτών καυσίμων (pre-combustion) [40].

### Καύση με οξυγόνο

Κατά την καύση υδρογονανθράκων με καθαρό οξυγόνο (καθαρότητα 95% [5]) τα προϊόντα καυσαέρια κυρίως αποτελούνται από CO<sub>2</sub> και ατμό. Για αποφυγή υψηλών θερμοκρασιών στο θάλαμο καύσης και τον σχηματισμό θερμικών οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>), υπάρχει μερική ανακυκλοφορία των καυσαερίων σε αυτόν. Η δέσμευση του CO<sub>2</sub> γίνεται με συμπύκνωση του ατμού [41]. Κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι οι σχεδόν μηδενικές εκπομπές CO<sub>2</sub>, καθώς και η δυνατότητα εφαρμογής της σε υπάρχουσες βιομηχανικές μονάδες με εγκατάσταση μιας Μονάδας Διαχωρισμού Αέρα (Air Separation Unit - ASU) ενώ κύριο μειονέκτημά της είναι οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας αυτής [42].

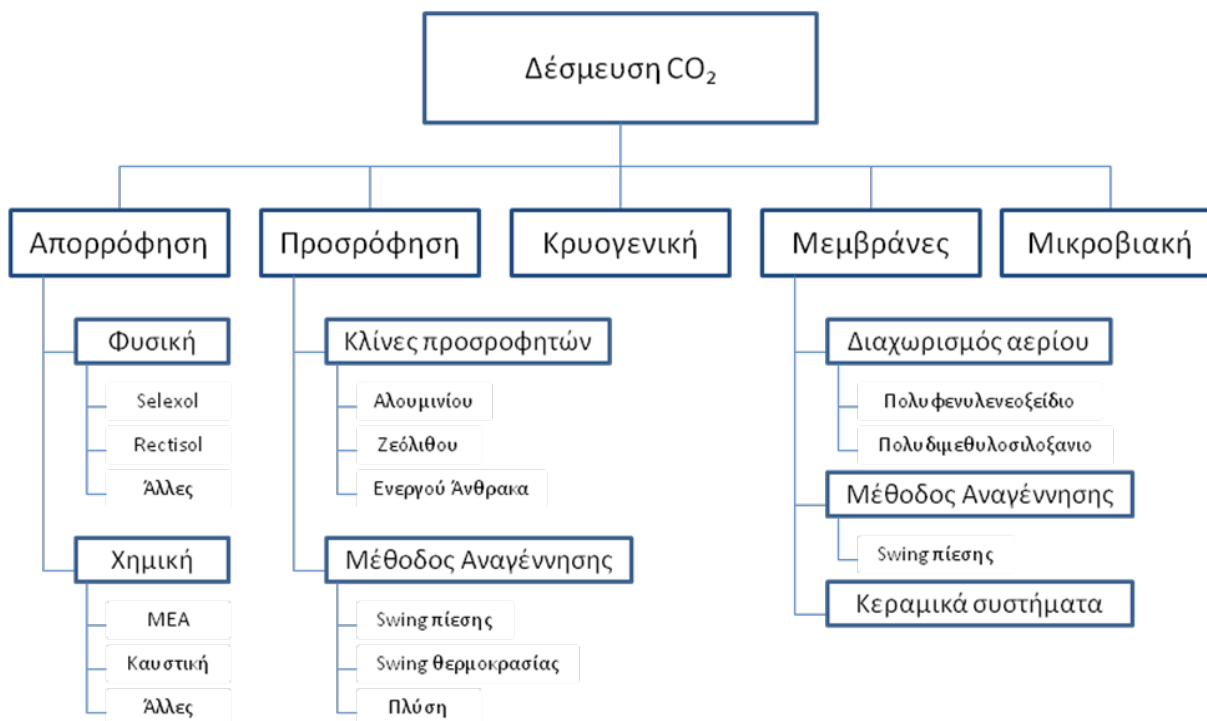
### Δέσμευση μετά την καύση

Η δέσμευση του CO<sub>2</sub> μετά την καύση είναι μια ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδος καθώς δεν απαιτούνται ριζικές αλλαγές στα υπάρχοντα εργοστάσια. Τα καυσαέρια διέρχονται από τη μονάδα δέσμευσης (στις περισσότερες εμπορικές εφαρμογές χρησιμοποιείται η χημική απορρόφηση από Μονο-Εθυλο-Αμίνες, MEA [6]) αμέσως μετά τις μονάδες αποθείωσης και κατακράτησης της τέφρας. Μετά το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια είναι απαραίτητη η αναγέννηση του μέσου δέσμευσης με πρόσδοση θερμότητας, τόσο για την ανάκτηση και στη συνέχεια αποθήκευση του CO<sub>2</sub>, όσο και για την επαναχρησιμοποίηση του διαλύματος απορρόφησης. Εναλλακτικές τεχνολογίες είναι η δέσμευση από ενεργό άνθρακα και η χρήση μεμβρανών [38].

### Δέσμευση πριν την καύση

Στόχος της συγκεκριμένης μεθόδου απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub> είναι η ελαχιστοποίηση των ατόμων άνθρακα στη σύσταση του τελικού καυσίμου που θα οδηγηθεί σε καύση. Για να γίνει αυτό, το καύσιμο μετατρέπεται σε ένα άλλο τύπο καυσίμου, το αέριο σύνθεσης (syngas), το οποίο περιέχει κυρίως CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S και COS διοχετεύεται στη μονάδα δέσμευσης του CO<sub>2</sub>. Στην περίπτωση στερεού καυσίμου η διεργασία αυτή ονομάζεται αεριοποίηση (gasification) ενώ όταν το καύσιμο είναι φυσικό αέριο αναμόρφωση (reforming).

Μία από τις κύριες τεχνολογίες δέσμευσης πριν την καύση είναι η χρήση διαλυτών φυσικής απορρόφησης. Τα υδατικά διαλύματα συγκεκριμένων ουσιών (μεθανόλη, πολυαιθανολ-γλυκόλη διμεθυλαιθέρα – DEPG, N-μεθυλ-2 πυρρολη -NMP) λόγω της μεγάλης διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> σε αυτά καθίστανται ιδανικά για χρήση στις συγκεκριμένες εφαρμογές. Στη συνέχεια έχοντας απορροφήσει το CO<sub>2</sub> λαμβάνει χώρα η αναγέννηση τους με σκοπό την ανάκτησή του. Κάτι τέτοιο μπορεί να επιτευχθεί με πρόσδοση θερμότητας, με μείωση της πίεσης ή με εκγύμνωση (stripping) του διαλύματος με χρήση αερίου (άζωτο, αέρας ή ατμός) [44]. Η χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> αναλύεται διεξοδικά στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 3.1.2: Κατηγοριοποίηση των τεχνικών δέσμευσης CO<sub>2</sub> με βάση την αρχή λειτουργίας τους [46]

### Απορρόφηση

Απορρόφηση ονομάζεται η φυσική ή χημική διεργασία κατά την οποία άτομα, μόρια ή ιόντα απομακρύνονται από το αέριο μίγμα στο οποίο βρίσκονται καθώς αυτό έρχεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα ουσίας (απορροφητή) με συγκεκριμένες ιδιότητες. Αποτελεί διαφορετική διεργασία από την προσρόφηση, καθώς τα μόρια που υφίστανται απορρόφηση δεσμεύονται από όλο τον όγκο και όχι μόνο από την επιφάνεια (περίπτωση προσρόφησης). Η απορρόφηση είναι μία πολύ κοινή διεργασία στη χημική βιομηχανία και χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων, για την επεξεργασία αερίων ρευμάτων που περιέχουν ενώσεις όπως H<sub>2</sub>S, NO<sub>x</sub> και CO<sub>2</sub>. Σε αυτές τις διαδικασίες επεξεργασίας αερίων χρησιμοποιούνται συνήθως υδατικά διαλύματα συγκεκριμένων αλκανοαμινών. Αυτά τα συστήματα έχουν ακόμη τη δυνατότητα να δεσμεύσουν CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια σε μια αναγεννητική διαδικασία απορρόφησης-εκρόφησης. Παρόλ' αυτά τα συγκεκριμένα συστήματα παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα καθώς υπάρχει ο κίνδυνος διάβρωσης, απαιτούν υψηλή θερμότητα αναγέννησης και χάνουν την ικανότητα απορρόφησης όταν βρίσκονται σε περιβάλλον που περιέχει οξυγόνο [47].

### Προσρόφηση

Η προσρόφηση θεωρείται επίσης μια βιώσιμη διαδικασία δέσμευσης του CO<sub>2</sub> σε βιομηχανική κλίμακα. Αποτελεί επιλεκτική διεργασία κατά την οποία μόρια που περιέχονται σε υγρά ή αέρια μίγματα προσκολλώνται σε μια στερεή επιφάνεια, τον προσροφητή. Αυτά τα μόρια, ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις στα ρεύματα, μπορούν να δεσμευτούν από τα συγκεκριμένα επιλεκτικά υλικά. Καθώς η προσρόφηση είναι εξώθερμη διαδικασία, η αναγέννηση των προσροφητών μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση της θερμοκρασίας [47].

### Μεμβράνες

Ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών αποτελεί μια οικονομική τεχνολογία, όταν η παραγωγή αερίων υψηλής καθαρότητας δεν είναι ο βασικός στόχος. Πλεονέκτημα της είναι η δυνατότητα εγκατάστασης σε υπάρχουσες μονάδες, ενώ αντίθετα απαιτείται η εγκατάσταση μεγάλου και ακριβού συστήματος συμπίεσης. Ένα νέο είδος μεμβρανών, οι μεμβράνες πολυμερών, έχουν τα επιπρόσθετα πλεονεκτήματα χαμηλού κόστους και μηχανικής ευστάθειας [47].

### Κρυογενική

Η κρυογενική απόσταξη είναι μια μέθοδος διαχωρισμού αέρα, όπου τα αέρια συστατικά ενός μίγματος διαχωρίζονται λόγω συμπύκνωσης σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες [48]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σύστημα δέσμευσης CO<sub>2</sub> μετά την καύση, συμπυκνώνοντας παράλληλα νερό και CO<sub>2</sub>, το οποίο είναι και ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά της. Χρησιμοποιείται ακόμη και στο διαχωρισμό των όξινων συστατικών από το φυσικό αέριο.

## 3.2 Δέσμευση CO<sub>2</sub> με μεθόδους φυσικής απορρόφησης

### 3.2.1 Γενικές πληροφορίες δέσμευσης CO<sub>2</sub> με μεθόδους φυσικής απορρόφησης

Όταν οι ακαθαρσίες των όξινων ενώσεων φτάνουν ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού αερίου ρεύματος το κόστος απομάκρυνσής τους με διαλύματα θερμικά αναγεννήσιμα ίσως είναι αναλογικά υψηλότερο από τη θερμική αξία του καυσίμου. Αυτό το γεγονός αποτέλεσε το μεγαλύτερο κίνητρο για την ανάπτυξη διεργασιών που χρησιμοποιούν οργανικά διαλύματα που δεν αντιδρούν σαν παράγοντες επεξεργασίας [49]. Η πρώτη εμπορική διεργασία, βασισμένη σε ένα οργανικό φυσικό διαλύτη, τη μεθανόλη, ήταν η διεργασία Rectisol™, που χρησιμοποιήθηκε για εφαρμογές αερίου σύνθεσης (syngas), όπου είναι απαραίτητη η απομάκρυνση CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S σε βαθμό που το τελικό αέριο να περιέχει μόνο ppm CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S. Για την επιλογή μιας ουσίας ως πιθανού διαλύματος ιδιαίτερης σημασίας είναι η διαλυτότητα των ακαθαρσιών που θα απορροφηθούν σε αυτήν.

Αν και πολλά οργανικά διαλύματα εμφανίζονται να είναι κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές φυσικής απορρόφησης, ο αριθμός τους περιορίζεται από συγκεκριμένα κριτήρια τα οποία πρέπει να ικανοποιηθούν ώστε να τα κάνουν αποδεκτά για οικονομική λειτουργία. Επιπλέον πρέπει να μην είναι διαβρωτικά σε κοινά μέταλλα όπως και να μην αντιδρούν με τα υπόλοιπα συστατικά του αερίου. Επιθυμητή είναι η χαμηλή τάση ατμών τους σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Τέλος, απαραίτητη είναι η εμπορική διαθεσιμότητα τους σε λογικό κόστος [49].

Η απλούστερη εκδοχή της διεργασίας φυσικού διαλύματος αφορά την αναγέννηση του διαλύματος με μείωση της πίεσης σε ατμοσφαιρική ή χαμηλότερή της, ή με εκγύμνωση με έγχυση αδρανούς αερίου. Αυτή η προσέγγιση παράγει επεξεργασμένο αέριο το οποίο περιέχει ακόμη μικρές ποσότητες όξινων συστατικών. Στην περίπτωση που το H<sub>2</sub>S υπάρχει σε μικρές ποσότητες ή είναι τελείως απόν, αυτό το σύστημα είναι εφαρμόσιμο καθώς οι συγκεντρώσεις σε CO<sub>2</sub> της τάξης του 2-3%, είναι συνήθως ανεκτές στο τελικό αέριο ρεύμα. Όταν υπάρχει H<sub>2</sub>S σε

σημαντικές ποσότητες, η αναγέννηση με πρόσδοση θερμότητας είναι συνήθως αναγκαία για να επιτευχθεί η πλήρης εκγύμνωση του διαλύματος ώστε να προσεγγιστούν οι απαιτήσεις καθαρότητας σε H<sub>2</sub>S. Οι θερμικές απαιτήσεις είναι συνήθως πολύ μικρότερες για τα φυσικά διαλύματα από τα χημικά διαλύματα, όπως οι αμίνες, καθώς η θερμότητα εκρόφησης των όξινων συστατικών στα φυσικά διαλύματα είναι μόνο ένα μικρό ποσοστό εκείνης των χημικών διαλυμάτων [49].

Οι διεργασίες φυσικών διαλυμάτων χρησιμοποιούνται κυρίως για απομάκρυνση των όξινων συστατικών από ρεύματα φυσικού αερίου υψηλής πίεσης ή για δέσμευση CO<sub>2</sub> από αέρια σύνθεσης που έχουν προκύψει από αεριοποίηση.

Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα τα περισσότερα οργανικά διαλύματα παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη διαλυτότητα για το H<sub>2</sub>S απ' ό,τι για το CO<sub>2</sub>, επομένως επιλεκτική απομάκρυνση H<sub>2</sub>S μπορεί να επιτευχθεί ως ένα βαθμό. Αυτή η ικανότητα είναι ιδιαίτερης σημασίας όταν ο λόγος διοξειδίου του άνθρακα προς υδρόθειο στο αρχικό αέριο ρεύμα είναι τόσο υψηλός που το όξινο ρεύμα που προκύπτει από τον πλήρη καθαρισμό δεν μπορεί να επεξεργαστεί από μία μονάδα ανάκτησης θείου (διεργασία Claus). Αφαιρώντας ουσιαστικά όλο το υδρόθειο και μόνο ένα μέρος διοξειδίου του άνθρακα ο συγκεκριμένος λόγος μειώνεται αρκετά ώστε να γίνει δυνατή η επεξεργασία του ρεύματος από μονάδα Claus.

*Πίν. 3.2.1.1: Δεδομένα διαλυτότητας αερίων σε 4 οργανικούς διαλύτες.*

*Όγκος αερίου / Όγκος υγρού (Συνθήκες: 25°C, 1 atm πλην της μεθανόλης(-25°C)) [49]*

Αέριο	Selexol™ (DMPEG)	Purisol (NMP)	Fluor (Propylene Carbonate)	Rectisol (CH <sub>3</sub> OH)
H <sub>2</sub>	0.047	0.02	0.027	0.0054
N <sub>2</sub>	-	-	0.029	0.012
CO	0.1	0.075	0.072	0.020
CO <sub>2</sub>	3.63	3.57	3.41	1
COS	8.46	9.73	6.41	-
NH <sub>3</sub>	17.7	-	-	-
H <sub>2</sub> S	32.4	36.4	11.2	7.06

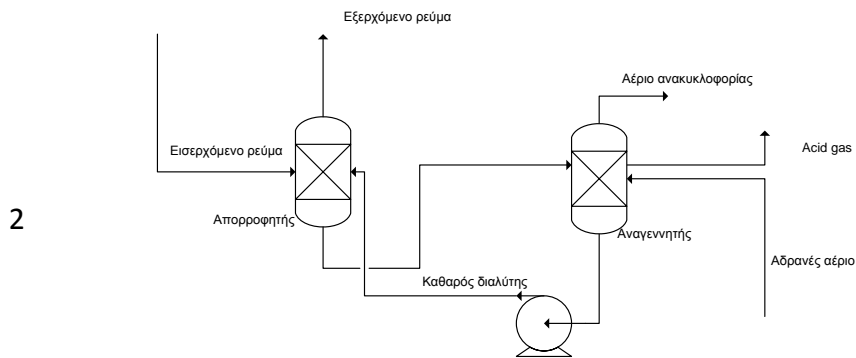
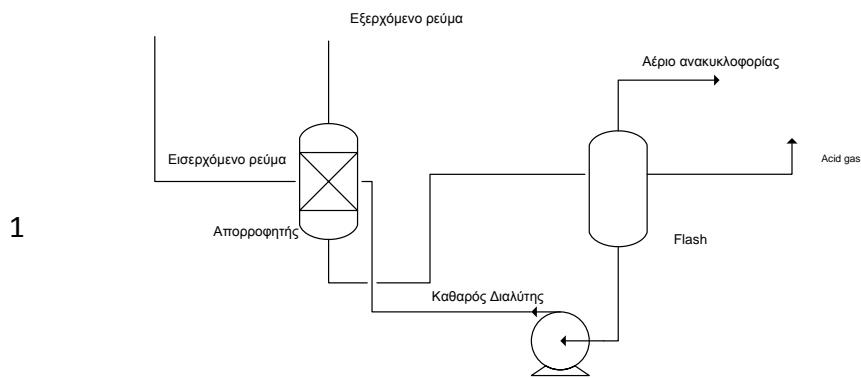
### 3.2.2: Διάταξη εγκαταστάσεων απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μεθόδους φυσικής απορρόφησης

#### *Περιγραφή διεργασίας*

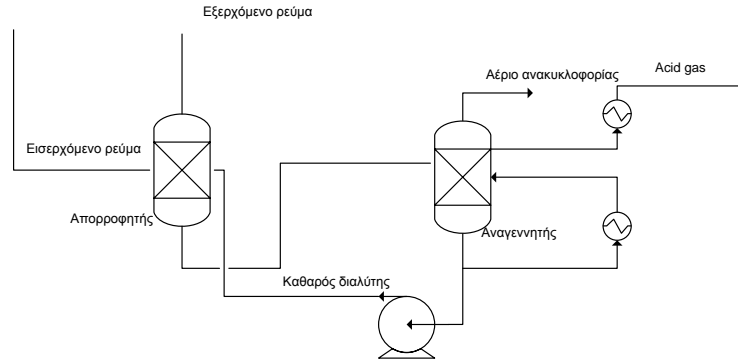
Στην απλούστερη μορφή τους, οι διεργασίες φυσικών διαλυμάτων απαιτούν έναν απορροφητή, έναν flash ατμοσφαιρικής πίεσης και έναν συμπιεστή ανακυκλοφορίας. Δεν απαιτείται ατμός ή κάποια άλλη πηγή θερμότητας. Αφού τα απορροφημένα αέρια ανακτηθούν από το διαλύτη με μείωση της πίεσης σε ατμοσφαιρική, το καθαρό διάλυμα περιέχει H<sub>2</sub>S σε ποσοστό που αντιστοιχεί στην μερική του πίεση σε ισορροπία 1 atm, το οποίο αντιπροσωπεύει την ελάχιστη θεωρητική μερική πίεση του υδρόθειου στο «καθαρισμένο» αέριο ρεύμα. Για να

επιτευχθεί βαθύτερος καθαρισμός πρέπει να εφαρμοστεί θερμική αναγέννηση, πτώση πίεσης σε πίεση χαμηλότερη της ατμοσφαιρικής ή εκγύμνωση με χρήση αδρανούς αερίου.

Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει 3 μεθόδους αναγέννησης του διαλύματος. Κατά την πρώτη, η πίεση μειώνεται σε ένα ή περισσότερα στάδια για να φτάσει τελικά σε ατμοσφαιρική πίεση ή χαμηλότερη αυτής. Εναλλακτικά, υπάρχει η δυνατότητα έγχυσης αδρανούς αερίου. Ως παράγοντας «εκγύμνωσης» μπορεί να είναι άζωτο ή καύσιμο. Υπό προϋποθέσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αέρας εφόσον το προς καθαρισμό ρεύμα δεν είναι πλούσιο σε θειούχες ουσίες καθώς μπορεί να παραχθεί θείο και να λάβουν χώρα άλλες αντιδράσεις. Τέλος, είναι δυνατή η αναγέννηση μέσω πρόσδοσης θερμότητας μέσω της ατμοποίησης μέρους της ποσότητας που συγκεντρώνεται στον πυθμένα της στήλης, πρακτική που εφαρμόζεται για να επιτευχθεί τελικό προϊόν υψηλής ποιότητας.



3



**Σχήμα 3.2.2.1:** Μέθοδοι αναγέννησης διαλύματος: 1) με μείωση της πίεσης, 2) με εισαγωγή αδρανούς αερίου, 3) με πρόσδοση θερμότητας[49]

Το τμήμα της απορρόφησης είναι το ίδιο και για τις 3 μεθόδους. Το αέριο εισέρχεται στον πυθμένα του απορροφητή, ο οποίος περιέχει είτε πληρωτικό υλικό, είτε δίσκους και παρασύρεται από ένα καθοδικό ρεύμα «αναγεννημένου» διαλύματος. Το πλούσιο σε υδρόθειο διάλυμα εξέρχεται από τον πυθμένα του απορροφητή και ρέει προς το σύστημα αναγέννησης. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται περισσότεροι του ενός flashes, το αέριο που προέρχεται από τον flash στην υψηλότερη πίεση θα περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό των μη όξινων συστατικών του αρχικού αερίου, το οποίο συνήθως συμπιέζεται και οδηγείται ξανά στον απορροφητή ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες σε συστατικά του τελικού αερίου προϊόντος.

#### *Ανάλυση επιμέρους τμημάτων συστήματος καθαρισμού*

Τα κύρια τμήματα που αποτελούν την εγκατάσταση καθαρισμού του αερίου σύνθεσης είναι ο απορροφητής, ο εκγυμνωτής, οι flashes, οι σωληνώσεις, οι αντλίες, οι στραγγαλιστικές βαλβίδες και οι εναλλάκτες θερμότητας. Πέραν των τριών πρώτων η χρησιμότητα και οι αρχές λειτουργίας των υπολοίπων είναι ευρέως γνωστές, επομένως δεν θα αναλυθούν περαιτέρω.

#### Απορροφητής –Εκγυμνωτής (Stripper)

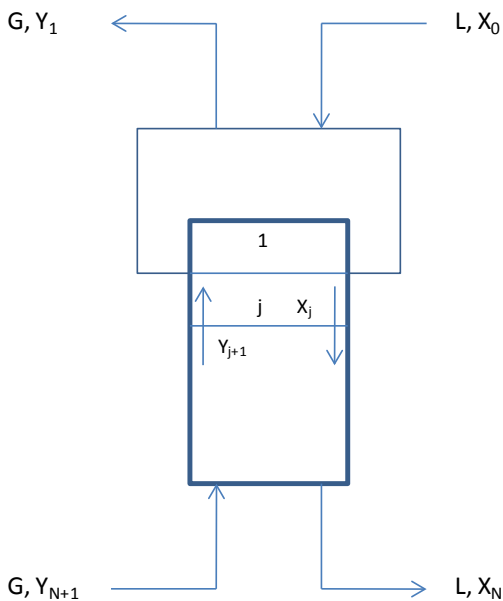
Ο απορροφητής αποτελεί την εγκατάσταση στην οποία λαμβάνει χώρα η απορρόφηση των επιθυμητών συστατικών του αερίου σύνθεσης από το φυσικό διαλύτη. Ο εκγυμνωτής ή stripper αντίστοιχα είναι η εγκατάσταση εκείνη στην οποία αναγεννάται το διάλυμα μας με σκοπό την ανάκτηση των απορροφημένων αερίων μας. Αποτελούνται και οι δύο στις περισσότερες περιπτώσεις από πληρωτικό υλικό και η λειτουργία τους διέπεται από την καμπύλη λειτουργίας που εκφράζεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης [26].



Σχήμα 3.2.2.2: Πληρωτικό υλικό



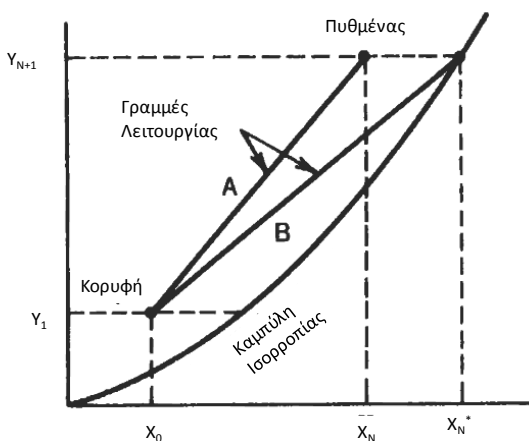
Σχήμα 3.2.2.3: Πληρωτικό υλικό



G=Αέριο ρεύμα  
 L=Υγρό ρεύμα  
 $Y_1$ =Διαλυμένο αέριο (ποσοστό mole)  
 $X_0$ =Διαλυμένο αέριο στο υγρό ρεύμα εισόδου (ποσοστό mole)  
 $Y_{N+1}$ =Διαλυμένο αέριο στο αέριο ρεύμα εισόδου (ποσοστό mole)  
 $X_N$ =Διαλυμένο αέριο στο υγρό ρεύμα εξόδου (ποσοστό mole)  
 Οι δείκτες υποδηλώνουν τον αριθμό του σταδίου εξόδου του ρεύματος

$$Y_{j+1}G + X_0L = X_jL + Y_1G$$

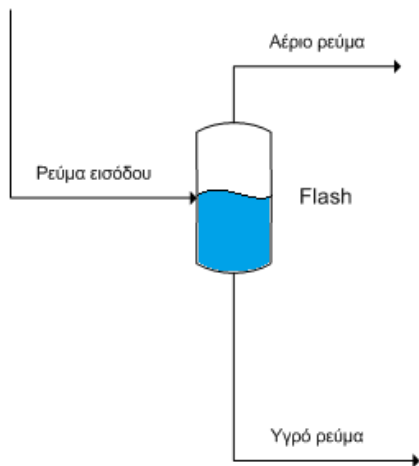
Σχήμα 3.2.2.4: Αρχή λειτουργίας στήλης απορρόφησης και εξίσωση που την διέπει [52].



Σχήμα 3.2.2.5: Διάγραμμα λειτουργίας απορροφητή [26]

## Flash

Ο flash είναι μία δεξαμενή από τον πυθμένα της οποίας εξέρχεται κορεσμένη η υγρή φάση της εισερχόμενης ροής και από την κορυφή της η κορεσμένη αέρια φάση της. Πριν την είσοδο της υπάρχει η δυνατότητα εγκατάστασης στραγγαλιστικής βαλβίδας η οποία μειώνει την πίεση του ρεύματος με σκοπό την επίτευξη του επιθυμητού διαχωρισμού των δύο φάσεων.



**Σχήμα 3.2.2.6:** Αρχή λειτουργίας Flash και πραγματική εμπορική διάταξη



### *Μοντελοποίηση στο πρόγραμμα AspenPlus™*

Στο σημείο αυτό θα αναλυθεί η αντιστοίχιση των παραπάνω τμημάτων της εγκατάστασης καθαρισμού με φυσική διεργασία σε «blocks» του προγράμματος AspenPlus™ (της εταιρείας Aspentech) που χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση.

Ο απορροφητής της διεργασίας, ο οποίος είναι μια στήλη απορρόφησης, αντιστοιχεί στο block Radfrac, παράμετροι του οποίου είναι ο αριθμός θεωρητικών βαθμίδων του καθώς και η βαθμίδα στην οποία γίνεται η είσοδος ή η έξοδος κάθε ρεύματος.

Ο εκροφητής (ή εκγυμνωτής) αντιστοιχεί επίσης στο block Radfrac. Αρχικά πρέπει να οριστεί ο αριθμός βαθμίδων. Στη συνέχεια ανάλογα με τον τρόπο αναγέννησης (εκγύμνωση με χρήση αερίου ή με πρόσδοση θερμότητας) του διαλύματος ακολουθείται και διαφορετική προσέγγιση. Στην περίπτωση έγχυσης αερίου πρέπει να οριστεί η βαθμίδα εισόδου του ενώ στην περίπτωση πρόσδοσης θερμότητας πρέπει να οριστεί ο τύπος αναθερμαντή (Kettle, Thermosiphon, Total) και ο συμπυκνωτής (Partial Vapor, Partial Vapor-Liquid, Total) σε περίπτωση που υπάρχει. Για τον πλήρη ορισμό του αναγεννητή είναι δυνατή η επιλογή εισαγωγής του φορτίου του είτε ο λόγος αναγέννησης. Αντίστοιχα, οι παράμετροι του συμπυκνωτή είναι το φορτίο συμπύκνωσης και ο λόγος reflux, δηλαδή η ποσότητα που συμπυκνώνεται και επαναφέρεται στη κορυφή της στήλης όπου και κατέρχεται.

Η μοντελοποίηση του flash γίνεται από το αντίστοιχο block Flash2. Οι 3 παράμετροι του είναι η θερμοκρασία, η πίεση και το φορτίο θερμότητας, ενώ απαιτείται ο ορισμός μόνο των 2, ανάλογα με τις επιθυμητές συνθήκες εξόδου των ρευμάτων και τις απαιτήσεις των ενεργειακών καταναλώσεων.

Οι εναλλάκτες θερμότητας μοντελοποιούνται από το block Heatx. Πολλές παράμετροι είναι διαθέσιμες προς επιλογή όπως η θερμοκρασία εξόδου του ζεστού ή του κρύου ρεύματος, η θερμοκρασιακή διαφορά εξόδου ζεστού ρεύματος-εισόδου κρύου ρεύματος κ.ά.

Τέλος, οι συμπιεστές αντιστοιχούν στα blocks Pump (για ρεύματα υγρών) ή Compr (για ρεύματα αερίων) και στις στραγγαλιστικές βαλβίδες σε Valve. Παράμετροι τους είναι η πίεση εξόδου ή η αύξηση και μείωση της πίεσης αντίστοιχα, ενώ για την περίπτωση των συμπιεστών ορίζεται και βαθμός απόδοσης (ισεντροπικός και μηχανικός).

### 3.2.3 Μοντελοποίηση εγκαταστάσεων δέσμευσης CO<sub>2</sub> με μεθόδους φυσικής απορρόφησης

#### *Σχεδίαση διεργασίας*

Η σχεδίαση στηλών απορρόφησης και εκγύμνωσης δεν είναι απλή. Μπορεί να μην λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις αλλά είναι ιδιαίτερος σημαντική για την ορθή λειτουργία του μοντέλου ανεύρεση όλων των θερμοφυσικών παραμέτρων που διέπουν την ισορροπία αερίων - υγρών (vapor-liquid equilibrium, VLE) για όλες τις ουσίες και συνθήκες μέσα στις στήλες, καθώς δεν είναι ήδη καταχωρημένα στη βιβλιοθήκη του Aspen Plus™. Τέτοια είναι η διαλυτότητα που έχουν όλα τα συστατικά στον κάθε διαλύτη για διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Όπως και στις περισσότερες εφαρμογές επεξεργασίας αερίου, ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το κόστος της εγκατάστασης είναι η παροχή του διαλύματος. Κατά τη σχεδίαση της μονάδας είναι αναγκαία η εύρεση της ελάχιστης τιμής της παροχής. Για συγκεκριμένο διάλυμα κάτι τέτοιο μπορεί να επιτευχθεί με μείωση της θερμοκρασίας κατά την οποία λαμβάνει χώρα η απορρόφηση, καθώς η ικανότητα του διαλύματος να απορροφά  $H_2S$  [49] αυξάνεται. Οι τρόποι ρύθμισης της θερμοκρασίας του διαλύματος είναι οι εξής:

- Η χρήση εναλλακτών θερμότητας μεταξύ των ρευμάτων της εγκατάστασης για σχετικά υψηλές θερμοκρασίες εξόδου του εναλλάκτη ( $>20^{\circ}C$ ).
- Η χρήση εξωτερικής ψυκτικής διάταξης για χαμηλές θερμοκρασίες ψύξης ( $<20^{\circ}C$ ).

Ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα της μείωσης της θερμοκρασίας είναι και ότι το ποσοστό ελαφρών υδρογονανθράκων που απορροφώνται μπορεί να μειωθεί σημαντικά καθώς η διαλυτότητα των  $CO_2$  και  $H_2S$  αυξάνεται ενώ εκείνη των  $H_2$ ,  $CH_4$  και  $CO$  δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή [49].

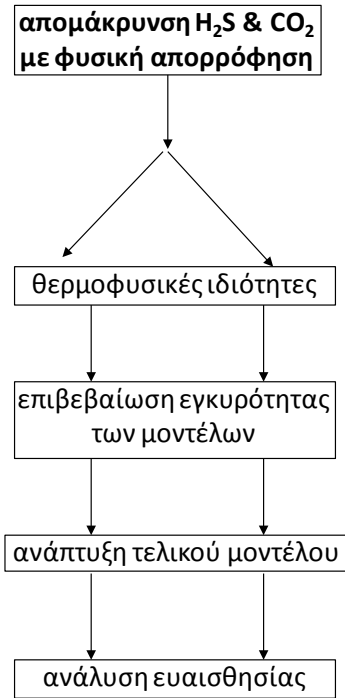
Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η παροχή ανακυκλούμενου αερίου. Όπως είναι γνωστό, σε κάθε διεργασία φυσικών διαλυμάτων ένα ποσοστό των πιο πολύτιμων συστατικών του επιθυμητού αερίου, κυρίως  $H_2$ ,  $CO$  και  $CH_4$ , παρασύρεται από τον διαλύτη. Στην περίπτωση του μεθανίου αυτό το ποσοστό μπορεί να φτάσει ακόμη και το 10% του συνολικού μεθανίου [49]. Συνήθης τακτική είναι ο στραγγαλισμός της ροής σε πίεση που αντιστοιχεί στο  $\frac{1}{2}$  έως της πίεσης απορρόφησης και ανακύκλωση του προκύπτοντος αερίου στον απορροφητή. Με αυτόν τον τρόπο οι απώλειες μπορούν να περιοριστούν στο 2 έως 3% [49], [53].

#### *Επιλογή διεργασίας*

Ένας σημαντικός αριθμός διεργασιών φυσικής απορρόφησης είναι διαθέσιμος για τις περισσότερες εφαρμογές. Μαζί με το αρχικό κόστος επένδυσης πρέπει να συνυπολογιστούν και οι παρακάτω παράγοντες:

- Η αποδοτικότητα της διεργασίας όσον αφορά την καθαρότητα του αερίου προϊόντος
- Απώλειες ελαφριών και βαρέων υδρογονανθράκων
- Κόστος διαλύματος
- Ενέργεια και απαιτήσεις αδρανούς αερίου εκγύμνωσης

Κατά τη διαδικασία μοντελοποίησης κάθε μίας εκ των δύο φυσικών διεργασιών που θα ακολουθήσει (Rectisol<sup>TM</sup>, Selexol<sup>TM</sup>) περιλαμβάνει τα εξής στάδια:



**Σχήμα 3.2.3.1:** Λογικό διάγραμμα μοντελοποίησης φυσικών διεργασιών που θα ακολουθηθεί.

### 3.3 Διεργασία Rectisol™

#### 3.3.1 Διεργασία Rectisol™ - Γενικές Πληροφορίες – Σχεδιασμός διεργασίας

Η διεργασία Rectisol™ φέρει το όνομα του διαλύτη που χρησιμοποιείται και ήταν η πρώτη διεργασία φυσικού οργανικού διαλύτη. Αρχικά αναπτύχθηκε στην Γερμανία από την εταιρεία Lurgi GmbH και στη συνέχεια σε συνεργασία με την εταιρεία Linde AG από τις οποίες είναι διαθέσιμη [1]. Επίσης, χρήση μεθανόλης ως φυσικού διαλύτη προς επεξεργασία αερίων ρευμάτων γίνεται και στη διεργασία IFPEXOL, η οποία αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (Institut Français du Pétrole, IFP) [49].

Η Rectisol™ είναι υδατικό διάλυμα μεθανόλης και παρουσιάζει έναν μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων που τη διαφοροποιεί από τις υπόλοιπες διεργασίες φυσικής απορρόφησης. Πρώτον, η διεργασία Rectisol™ έχει επιδείξει την ικανότητα να κατακρατεί επικίνδυνες ακαθαρσίες, που παρήχθησαν κατά την αεριοποίηση άνθρακα, βαρέων ελαίων, συμπεριλαμβανομένων των υδροκυανίου (HCN), αρωματικών καθώς και οργανικών θειούχων ενώσεων [49]. Η χρήση της Rectisol™ εξυπηρετεί ακόμη την αποτροπή σχηματισμού πάγου και ένυδρων ενώσεων στις χαμηλές θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η διεργασία. Το δεύτερο χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί τη συγκεκριμένη διεργασία είναι ότι οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι αρκετά χαμηλότερες από άλλων φυσικών διαλυτών, οι οποίες φτάνουν μέχρι και τους -60 έως -75°C [49]. Όπως γίνεται φανερό και στον παρακάτω πίνακα (3.3.1.1) με μείωση της θερμοκρασίας του διαλύτη αυξάνεται και η διαλυτότητα των προς απομάκρυνση ενώσεων από το αέριο ρεύμα που υπόκεινται σε καθαρισμό.

Πιν. 3.3.1.1: Διαλυτότητες ισορροπίας H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub> στην μεθανόλη [49].

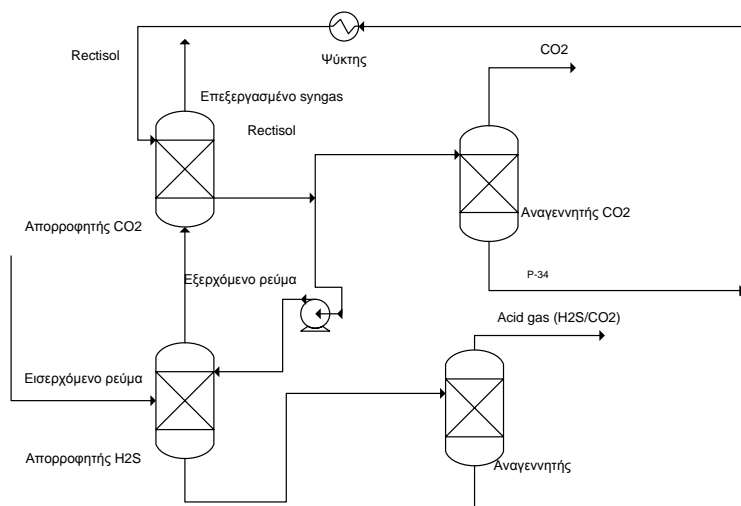
Θερμοκρασία (°C)	Διαλυτότητα (vol/vol)		Επιλεκτικότητα
	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S/ CO <sub>2</sub>
-10	41	8	5.1
-30	92	15	6.1

Λειτουργώντας σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες με ιδιαίτερες απαιτήσεις, η σχεδίαση της διεργασίας είναι πολύ σύνθετη [49],[44] με αυξημένο κόστος κατασκευής και λειτουργίας εξ αιτίας της ψυκτικής εγκατάστασης που απαιτείται για την εν λόγω διεργασία [44]. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι περισσότερες εφαρμογές της διεργασίας Rectisol™ αφορούν στην επεξεργασία αερίων σε συνθήκες στις οποίες άλλες παρόμοιες διεργασίες δεν είναι κατάλληλες [49].

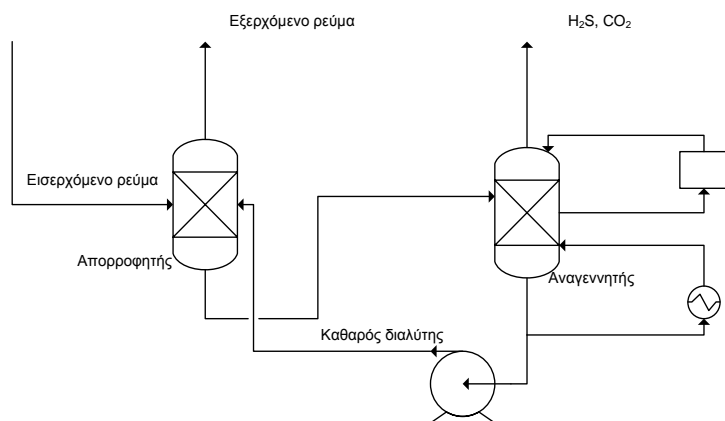
#### *Σχεδιασμός διεργασίας*

Όπως αναλύθηκε ήδη σε προηγούμενο κεφάλαιο, η βασική σχεδίαση και επιλογή των εγκαταστάσεων είναι κοινή για όλες τις εφαρμογές φυσικών διεργασιών. Σε αυτό το πλαίσιο εντάσσεται και η σχεδίαση της μονάδας διεργασίας Rectisol™. Κύρια τμήματά της είναι εκείνο της απορρόφησης και της αναγέννησης, ανάλογα βέβαια με τον αν είναι επιθυμητή η επιλεκτική

απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα και υδρόθειου (δύο απορροφητές και δύο τμήματα αναγέννησης) ή όχι (ένας απορροφητής και ένα τμήμα αναγέννησης).



**Σχήμα 3.3.1.1:** Επιλεκτική απορρόφηση  $H_2S$ ,  $CO_2$ .



**Σχήμα 3.3.1.2:** Μη επιλεκτική απορρόφηση  $H_2S$ ,  $CO_2$ .

Στην περίπτωση που εξετάζεται σε αυτή τη διπλωματική εργασία (αεριοποίηση black-liquor) το προκύπτον αέριο σύνθεσης εμπεριέχει σχετικά μεγάλη ποσότητα  $H_2S$  και είναι προφανώς αδύνατη η αναγέννηση του διαλύματος με στραγγαλισμό μόνο του «πλούσιου» διαλύματος και διαχωρισμό του προκύπτοντος αερίου και υγρού ρεύματος. Οι βασικές απαιτήσεις-στόχοι που θέτονται είναι:

- Παραγωγή αερίου σύνθεσης απαλλαγμένου από υδρόθειο και σημαντική δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα (90-95% της αρχικής ποσότητας)
- Παραγωγή ρεύματος  $CO_2$  υψηλής καθαρότητας (περίπου 99%) με σκοπό την μεταφορά και αποθήκευσή του

- Δέσμευση αποκλειστικά και μόνο H<sub>2</sub>S, κάτι που έχει ως στόχο την παραγωγή S, στοιχείου απαραίτητου για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην βιομηχανία χάρτου.
- Ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων για την ικανοποίηση των 3 παραπάνω απαιτήσεων.

#### Θερμοφυσικές ιδιότητες μοντέλου

Κατά τη μοντελοποίηση της διεργασίας φυσικών διαλυτών μεθανόλης χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong-Soave (στο λογισμικό Aspenone V7.1 που χρησιμοποιήθηκε αναφέρεται ως RK-SOAVE) [54],[55],[56]. Λόγω του τρόπου που έχουν διαμορφωθεί οι ελκτικοί όροι (ώστε να αναπαράγουν τα δεδομένα τάσης ατμών) και της ενσωμάτωσης του ακεντρικού παράγοντα, επιτρέπουν συνήθως υπολογισμούς VLE με αποδεκτή ακρίβεια. Οι εξισώσεις δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα για ελαφρούς υδρογονάνθρακες και άλλα μη πολικά μόρια, ενώ μπορούν να δώσουν και λογικά αποτελέσματα για πιο πολύπλοκες ουσίες και πολικά μόρια [61]. Η συγκεκριμένη καταστατική δημοσιεύθηκε από τον Giorgio Soave ως σταθερές ισορροπίας της τροποποιημένης εξίσωσης Redlich-Kwong [60] και διέπεται από τις παρακάτω εξισώσεις [57]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.3.1.1)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.3.1.2)$$

$$a(T) = a(T_c) a(T_R, \omega) \quad (3.3.1.3)$$

$$\kappa = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (3.3.1.4)$$

$$a(T_R, \omega) = [1 + \kappa(1 - T_R^{1/2})]^2 \quad (3.3.1.5)$$

Νόμου μίξης:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.3.1.6)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (3.3.1.7)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.3.1.8)$$

Παραμέτρων:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.3.1.9)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.3.1.10)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (3.3.1.11)$$

Πτητικότητα καθαρών συστατικών:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( \frac{Z + B}{Z} \right) \quad (3.3.1.12)$$

Πτητικότητα μιγμάτων:

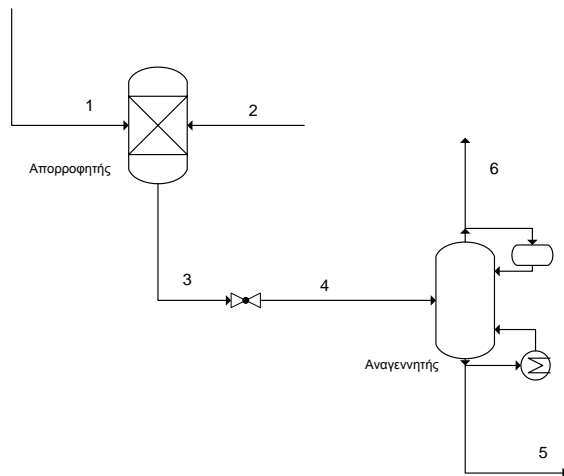
$$\ln \frac{f_k}{y_k P} = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \times \left( \frac{2 \sum_i y_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left( \frac{Z + B}{Z} \right) \quad (3.3.1.13)$$

### 3.3.2 Έλεγχος αξιοπιστίας του μοντέλου

Έχοντας πλέον ορίσει όλους τους παράγοντες λειτουργίας και τις θερμοφυσικές ιδιότητες που διέπουν το υπόψιν μοντέλο, είναι επιβεβλημένο να γίνει η επιβεβαίωση της εγκυρότητάς του ώστε να μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο σε κάθε πιθανή εφαρμογή. Αυτό καθίσταται δυνατόν μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων που μας παρέχει σε περιπτώσεις που εξετάστηκαν από αντίστοιχα μοντέλα και επαλήθευσης των αποτελεσμάτων από διαθέσιμα δεδομένα μετρήσεων σε πραγματικές μονάδες επεξεργασίας αερίων ρευμάτων. Έτσι, εξετάζεται η αξιοπιστία του μοντέλου σε 3 περιπτώσεις που υπάρχουν στη βιβλιογραφία:

#### Περίπτωση 1<sup>η</sup> [58]

Η συγκεκριμένη περίπτωση είναι σχετικά απλή καθώς εξετάζεται η απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα από αέριο ρεύμα, το οποίο δεν περιέχει υδρόθειο. Για το συγκεκριμένο λόγο, τόσο το μοντέλο που αναπτύχθηκε στην εξεταζόμενη εργασία [58] όσο και το μοντέλο που δημιουργήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για τη μεταξύ τους σύγκριση, αποτελούνται μόνο από έναν απορροφητή και μία στήλη αναγέννησης:



Σχήμα 3.3.2.1 : Διαγραμματική απεικόνιση διεργασίας

Πιν. 3.3.2.1 : Αποτελέσματα ρευμάτων μοντελοποίησης

Ρεύμα	Σύντομη Περιγραφή	P (bar)	T (°C)	Παροχή (kmol/hr)	Στοιχειακή ανάλυση (%)					
					CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH
1	Αέριο προς επεξεργασία	60	45.0	113.51	23.41	31.98	14.84	29.62	0.16	-
2	Παροχή Rectisol™	60	45.0	306.47	0.11	-	2.38	-	-	97.51
3	Καθαρισμένο αέριο	60	44.9	70.49	1.88	50.77	0.01	46.10	0.22	-
4	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™	60	48.6	349.49	7.32	0.15	6.90	0.32	0.01	85.31
5	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ μετά τη στραγγαλιστική βαλβίδα	30	49.3	349.49	7.32	0.15	6.90	0.32	0.01	85.31
6	Αέριο προϊόν αναγέννησης (CO <sub>2</sub> )	30	-8.5	25.95	93.61	1.96	0.00	4.33	0.10	0.00
7	Αναγεννημένο Rectisol™	30	183.3	323.54	0.40	0.00	7.46	0.00	0.00	92.15

Για δεδομένη δέσμευση CO<sub>2</sub> ο στοιχειομετρικός λόγος Rectisol™/Αέριο προς επεξεργασία (αντίστοιχα στο σχήμα (2)/(1)) η τιμή της μοντελοποίησης προκύπτει ίση με 2.7 ενώ κατά τους Kim και Cho [58] υπολογίστηκε 3.35. Για ανάκτηση CO<sub>2</sub> 95% και φορτίο συμπύκνωσης 360 kW το θερμικό φορτίο αναγέννησης προέκυψε 1983 kW ενώ κατά τους Kim και Cho [58] 1964 kW. Η διαφορά στα αποτελέσματα οφείλεται στο γεγονός ότι στην εξεταζόμενη εργασία χρησιμοποιούνται διαφορετικές θερμοφυσικές ιδιότητες από το αναπτυχθέν μοντέλο. Στη μοντελοποίηση των Kim και Cho [58] χρησιμοποιούνται θερμοφυσικές ιδιότητες που προσομοιώνουν με διαφορετικούς νόμους την αέρια και την υγρή φάση. Ως αποτέλεσμα είναι δυνατή η προσέγγιση αλλά όχι και η ταύτιση με τα αποτελέσματά τους.

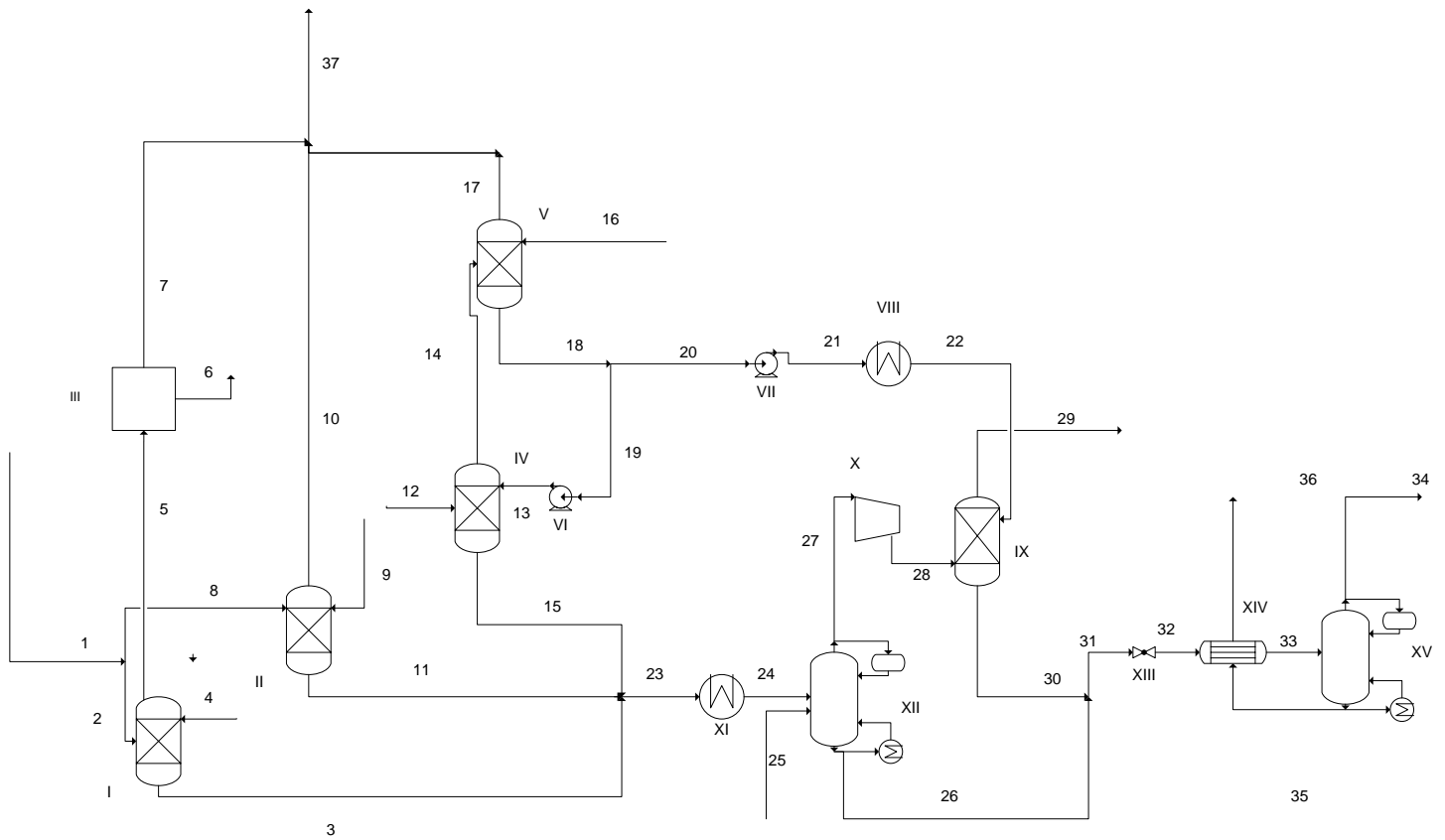
### Περίπτωση 2<sup>η</sup> [59]

Η μοντελοποίηση του συγκεκριμένου σεναρίου επέδειξε συγκριτικά με το προηγούμενο, μια μεγαλύτερη πολυπλοκότητα. Σύμφωνα με τον H. Weiss [59] για τον καθαρισμό με τη διεργασία Rectisol™ αερίου σύνθεσης που προέκυψε από την αεριοποίηση άνθρακα ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- Το αέριο σύνθεσης εξερχόμενο από τον αεριοποιητή χωρίζεται σε δύο τμήματα.
- Το ένα τμήμα του εισέρχεται σε μονάδα όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση Water Gas Shift (WGS) προς παραγωγή υδρογόνου και την ίδια στιγμή διοξειδίου του άνθρακα μέσω της αντίδρασης του μονοξειδίου του άνθρακα με νερό.
- Το εξερχόμενο ρεύμα από τη μονάδα WGS εισέρχεται στη μονάδα διεργασίας Rectisol™ IV όπου και απομακρύνονται CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S.
- Το υπόλοιπο μέρος του αρχικού αερίου σύνθεσης δεν εισέρχεται στη μονάδα WGS αλλά εγχύεται στις μονάδες καθαρισμού Rectisol™ I και II.
- Το 50% του συγκεκριμένου ρεύματος καθαρίζεται πλήρως από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S, όμως το υπόλοιπο ρεύμα αποβάλλει μόνο τις θειούχες ενώσεις του (H<sub>2</sub>S) (I).
- Το πλήρως καθαρισμένο ρεύμα εισέρχεται σε μονάδα διαχωρισμού χαμηλής θερμοκρασίας όπου διαχωρίζονται υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (III).
- Το ρεύμα υδρογόνου ενώνεται μαζί με το «ημι-καθαρισμένο ρεύμα» και το καθαρισμένο αέριο που υπέστη WGS και αποτελούν το ρεύμα 37.



- Όλα τα διαλύματα Rectisol™ που προέκυψαν από τις παραπάνω διεργασίες και είναι πλούσια σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S, εισέρχονται σε αναγεννητή με έγχυση αερίου(άζωτο) το προκύπτον αέριο αποτελεί το 34.
- Το προκύπτον υγρό εισέρχεται σε δεύτερο αναγεννητή όπου με πρόσδοση θερμότητας γίνεται ανάκτηση αερίου με μικρότερο λόγο CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Το συγκεκριμένο ρεύμα είναι το 29.



Σχήμα 3.3.2.2 : Διαγραμματική απεικόνιση διεργασίας

Πιν. 3.3.2.2 : Αποτελέσματα ρευμάτων μοντελοποίησης

α/α	Σύντομη Περιγραφή	P (bar)	T (°C)	Παροχή (kmol/hr)	Στοιχειακή ανάλυση (%)							
					CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>
1	Αέριο προς επεξεργασία χωρίς WGS	60.00	39.85	4355.00	15.01	34.73	0.00	47.93	0.44	0.00	1.20	0.69
2	Αέριο προς μονάδα Rectisol™ I	60.00	39.85	2177.50	15.01	34.73	0.00	47.93	0.44	0.00	1.20	0.69
3	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από μονάδα I	60.00	-3.42	2862.32	10.31	0.05	0.04	0.22	0.01	84.06	0.91	0.01
4	Παροχή Rectisol™ σε μονάδα I	60.00	-30.00	2532.76	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	95.00	0.00	0.00
5	Αέριο εξόδου μονάδας I	60.00	-28.33	1847.94	1.72	40.84	0.00	56.13	0.50	0.01	0.00	0.80
6	CO προϊόν διαχωρισμού μονάδας III	60.00	-28.33	1061.40	0.00	0.00	0.00	97.73	0.87	0.02	0.00	1.39
7	2ο προϊόν διαχωρισμού μονάδας III	60.00	-28.33	786.54	4.04	95.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	Αέριο προς μονάδα Rectisol™ II	60.00	39.85	2177.50	15.01	34.73	0.00	47.93	0.44	0.00	1.20	0.69
9	Παροχή Rectisol™ σε μονάδα II	60.00	-30.00	2291.54	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	95.00	0.00	0.00
10	Αέριο εξόδου μονάδας II	60.00	-26.82	1877.70	3.24	40.20	0.00	55.27	0.49	0.01	0.00	0.79
11	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από μονάδα II	60.00	-2.03	2591.34	10.27	0.05	0.04	0.23	0.01	84.00	1.01	0.01
12	Αέριο προς επεξεργασία με WGS	58.50	39.85	2501.00	38.27	53.19	0.00	6.85	0.26	0.00	0.92	0.50
13	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ προς μονάδα IV	59.00	-5.47	1905.85	30.20	0.11	0.07	0.04	0.01	62.67	0.00	0.01
14	Αέριο προς μονάδα Rectisol™ V	58.50	-4.25	2700.27	43.60	49.27	0.00	6.35	0.24	0.06	0.00	0.46
15	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από μονάδα IV	56.00	6.49	1706.58	20.82	0.10	0.08	0.04	0.01	69.89	1.35	0.01
16	Παροχή Rectisol™ σε μονάδα V	78.60	-50.00	2652.42	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	90.00	0.00	0.00
17	Αέριο εξόδου μονάδας V	56.00	-46.32	1541.00	1.70	86.08	0.00	11.02	0.40	0.00	0.00	0.79
18	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ από μονάδα I	56.00	-5.54	3811.69	30.20	0.11	0.07	0.04	0.01	62.67	0.00	0.01
19	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ προς μονάδα IV	56.00	-5.54	1905.85	30.20	0.11	0.07	0.04	0.01	62.67	0.00	0.01
20	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ προς μονάδα IX προ συμπίεσης	56.00	-5.54	1905.85	30.20	0.11	0.07	0.04	0.01	62.67	0.00	0.01
21	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ προς μονάδα IX πριν την ψύξη	20.00	-7.64	1905.85	30.20	0.11	0.07	0.04	0.01	62.67	0.00	0.01
22	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ προς μονάδα IX	20.00	-40.00	1905.85	30.20	0.11	0.07	0.04	0.01	62.67	0.00	0.01
23	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από μονάδα I, II, IV προς εκγύμνωση	56.00	-0.49	7160.24	12.80	0.06	0.05	0.18	0.01	80.66	1.05	0.01
24	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από I, II, IV προς εκγύμνωση μετά από εναλλάκτη	56.00	30.00	7160.24	12.80	0.06	0.05	0.18	0.01	80.66	1.05	0.01
25	N <sub>2</sub> ως παράγοντας εκγύμνωσης	2.00	29.85	262.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0
26	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από μονάδα XII προς πλήρη εκγύμνωση	2.00	15.57	6123.66	0.26	0.00	0.06	0.00	0.00	93.35	0.26	0.04
27	Αέριο εξόδου μονάδας XII	2.00	17.22	1298.58	69.33	0.36	0.00	1.00	0.07	4.56	4.57	20.05
28	Αέριο εξόδου μονάδας XII μετά από συμπίεση	60.00	428.1	1298.58	69.33	0.36	0.00	1.00	0.07	4.56	4.57	20.05
29	Αέριο εξόδου μονάδας IX (CO <sub>2</sub> )	20.00	-19.38	1694.22	83.34	0.39	0.00	0.81	0.06	0.04	0.08	15.27
30	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από μονάδα IX προς πλήρη εκγύμνωση	20.00	87.55	1510.21	4.23	0.00	0.09	0.00	0.00	82.97	3.84	0.12
31	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από μονάδες IX, XII προς πλήρη εκγύμνωση	2.00	29.63	7633.86	1.05	0.00	0.07	0.00	0.00	91.29	0.97	0.05
32	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S Rectisol™ μετά από στρ. Βαλ. XIII	1.00	28.43	7633.86	1.05	0.00	0.07	0.00	0.00	91.29	0.97	0.05
33	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ από μ. IX, XII προς πλήρη εκγύμνωση μετά από εναλλάκτη	1.00	46.88	7633.86	1.05	0.00	0.07	0.00	0.00	91.29	0.97	0.05
34	Αέριο εξόδου μονάδας XV	1.00	44.84	263.56	30.32	0.00	0.01	0.02	0.00	39.22	28.03	1.57
35	Καθαρό Rectisol™	1.00	65.56	7370.31	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	93.15	0.00	0.00
36	Καθαρό Rectisol™ μετά από εναλλάκτη	1.00	43.43	7370.31	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	93.15	0.00	0.00
37	Τελικό αέριο προϊόν διεργασίας Rectisol™	56.00	-35.15	4205.24	2.83	67.44	0.00	28.72	0.37	0.01	0.00	0.64

*Πιν. 3.3.2.3: Αποτελέσματα αναπτυχθέντος μοντέλου*

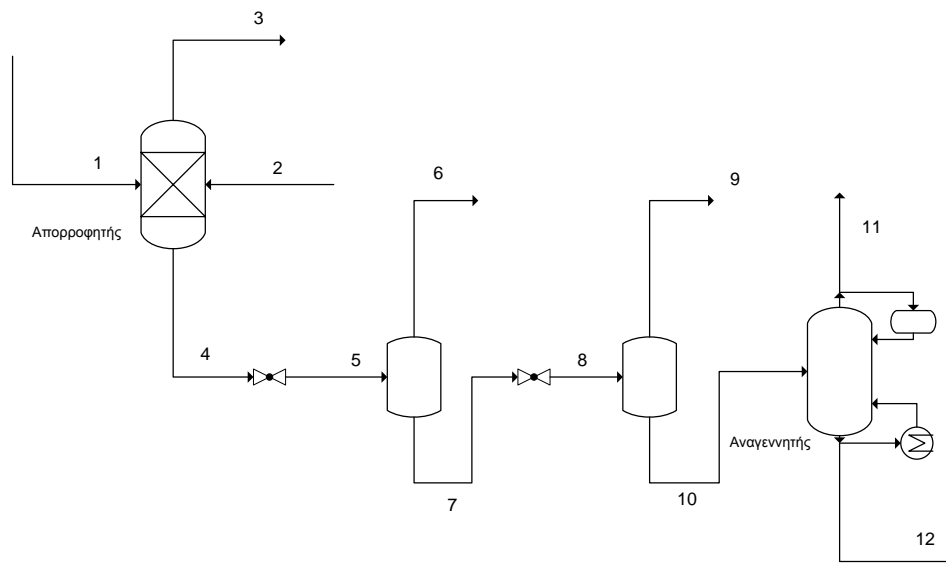
H. Weiss [59]				
Στοιχειακή σύνθεση (mol%)	37	6	34	29
Επεξήγηση	Τελικό προϊόν καθαρισμού αερίου	Αέριο Προϊόν CO	Προϊόν αναγέννησης (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S)	Προϊόν αναγέννησης (CO <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub>	67.98	0.06	0	0.54
N <sub>2</sub>	0.65	1.4	2	15.31
CO	28.07	98.14	0	1.13
Ar+CH <sub>4</sub>	0.3	0.4	0	0.05
CO <sub>2</sub>	3	0	49.5	82.97
H <sub>2</sub> S	0	0	46.2	0
COS	0	0	2.3	0
Παροχή (kmol/hr)	4167	1087	163	1693

Μοντέλο Επαλήθευσης				
Στοιχειακή σύνθεση (mol%)	37	6	34	29
Επεξήγηση	Τελικό προϊόν καθαρισμού αερίου	Αέριο Προϊόν CO	Προϊόν αναγέννησης (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S)	Προϊόν αναγέννησης (CO <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub>	67.44	0	0	0.39
N <sub>2</sub>	0.64	1.39	2.6	15.27
CO	28.71	97.73	0	0.81
Ar+CH <sub>4</sub>	0.37	0.87	0	0.06
CO <sub>2</sub>	2.83	0	50.31	83.34
H <sub>2</sub> S	0	0	46.53	0
COS	0	0	0	0
Παροχή (kmol/hr)	4205	1061	158.84	1694

Ο παραπάνω πίνακας καθιστά σαφές ότι οι προβλεπόμενες συστάσεις συμφωνούν με ικανοποιητική ακρίβεια με τις αντίστοιχες της συγκεκριμένης εργασίας. Είναι, επιπλέον, άξιο αναφοράς ότι παρά την πολυπλοκότητα του συγκεκριμένου μοντέλου υπάρχουν αρκετά μικρές αποκλίσεις για όλα τα τελικά αέρια προϊόντα του μοντέλου.

### Περίπτωση 3<sup>η</sup> [54]

Στην εργασία της R.A. Preston [54] παρατίθεται η μοντελοποίηση του σχεδίου της εταιρείας CONOCO για μια εμπορική μονάδα αεριοποίησης άνθρακα. Τα δεδομένα που αντλήθηκαν από τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι τα εξής:



Σχήμα 3.3.2.3 : Διαγραμματική απεικόνιση διεργασίας

Πίνακας 3.3.2.4: Αποτελέσματα ρευμάτων διεργασίας

Ρεύμα	Σύντομη Περιγραφή	P (bar)	T (°C)	Παροχή (kmol/hr)	Στοιχειακή ανάλυση (%)						
					CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> S
1	Αέριο προς επεξεργασία	29.02	-34.4	3147.11	4.31	27.52	0.20	58.41	6.79	-	1.89
2	Παροχή Rectisol™	29.02	-59.44	1410.15	0.00	-	0.28	-	-	99.72	0.00
3	Καθαρισμένο αέριο	29.03	44.93	3023.65	2.69	28.64	0.00	60.75	7.02	-	0.00
4	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™	28.92	-38.10	1533.61	3.53	0.01	0.67	0.09	0.10	91.69	3.87
5	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ μετά την 1η στραγγαλιστική βαλβίδα	5.17	-37.26	1533.61	3.53	0.01	0.67	0.09	0.10	91.69	3.87
6	Αέριο προϊόν αναγέννησης 1ου flash (CO <sub>2</sub> )	5.17	-37.26	2.65	22.60	5.53	0.00	44.48	21.46	0.03	3.29
7	Rectisol™ εξόδου 1ου flash	5.17	-37.26	1530.97	3.50	0.00	0.67	0.01	0.06	91.84	3.88
8	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ μετά την 2η στραγγαλιστική βαλβίδα	2.07	-37.23	1530.97	3.50	0.00	0.67	0.00	0.06	91.84	3.88
9	Αέριο προϊόν αναγέννησης 1ου flash (CO <sub>2</sub> )	2.07	-37.23	1.98	54.00	0.27	0.00	9.22	24.85	0.07	7.95
10	Rectisol™ εξόδου 2ου flash	2.07	-37.23	1528.99	3.44	0.00	0.67	0.00	0.03	91.96	3.87
11	Αέριο προϊόν αναγέννησης (CO <sub>2</sub> )	2.07	-12.11	55.19	80.85	0.00	0.00	0.03	0.79	0.61	16.91
12	Αναγεννημένο Rectisol™	2.07	37.53	1473.80	0.54	0.00	0.70	0.00	0.00	95.38	3.38

Πιν. 3.3.2.5: Δεδομένα μοντέλου [54].

Αναγεννητής

Αριθμός Θεωρητικών Βαθμίδων	10
Πίεση (bar)	2.07
Φορτίο αναγεννητή (MW)	2.96
Φορτίο συμπυκνωτή (MW)	1.26

Ως διέπουσα καταστατική εξίσωση αναφέρεται όπως και στα προηγούμενα σενάρια η Redlich-Kwong Soave ενώ παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εργασίας της R.A. Preston [54], του σχεδίου της CONOCO καθώς και εκείνα του μοντέλου που αναπτύξαμε για την σύγκριση με τα προηγούμενα.

*Πιν. 3.3.2.6: Αποτελέσματα και σύγκριση μοντέλων*

Παροχή (kmol/hr)	CONOCO	PRESTON	Μοντέλο επαλήθευσης	Απόκλιση απο CONOCO (%)	Απόκλιση από PRESTON (%)
CO <sub>2</sub>	72.21	78.65	81.47	12.81	3.58
CO	1831.34	1836.46	1836.96	0.31	0.03
H <sub>2</sub>	865.32	866.09	866.09	0.09	0.00
CH <sub>4</sub>	220.40	226.61	212.19	-3.73	-6.37
H <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	18.87	18.87	18.87	0.00	0.00
H <sub>2</sub> S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

*Πιν. 3.3.2.7: Ενεργειακή σύγκριση των δύο μοντέλων*

	CONOCO	PRESTON	Μοντέλο επαλήθευσης
Συνολική Ενέργεια ψύξης (kW)	5498	4924	5351

Σημείωση: Η συνολική ενέργεια ψύξης ορίζεται ως το άθροισμα του φορτίου ψύξης της μεθανόλης και του φορτίου συμπύκνωσης του αναγεννητή.

Από τους δύο παραπάνω πίνακες συμπεραίνεται ότι τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης που αναπτύχθηκε είναι σε συμφωνία και με τα δύο διαθέσιμα δημοσιευμένα δεδομένα τόσο για τη σύσταση του αερίου εξόδου όσο και για τις θερμικές καταναλώσεις.

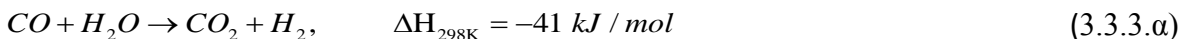
## Συμπέρασμα

Εύκολα εξάγεται το συμπέρασμα με βάση την εξέταση των παραπάνω περιπτώσεων ότι το αναπτυχθέν μοντέλο είναι αξιόπιστο για την προσομοίωση διεργασιών που αφορούν στον καθαρισμό αερίων που περιέχουν CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S στην ευρύτερη κατηγορία της μεθόδου με φυσική αποθείωση. Επιβεβαιώνοντας την ορθή προσέγγιση της διεργασίας δίδεται αυτομάτως η δυνατότητα της χρησιμοποίησής της σε κάθε είδους εφαρμογή, και επομένως και στην απομάκρυνση του H<sub>2</sub>S και του CO<sub>2</sub> από αέριο σύνθεσης προερχόμενο από αεριοποίηση black liquor.

### 3.3.3 Περιγραφή μοντέλου διεργασίας Rectisol™ - Αποτελέσματα – Αναλύσεις ευαισθησίας

#### *Περιγραφή αναπτυχθέντος μοντέλου*

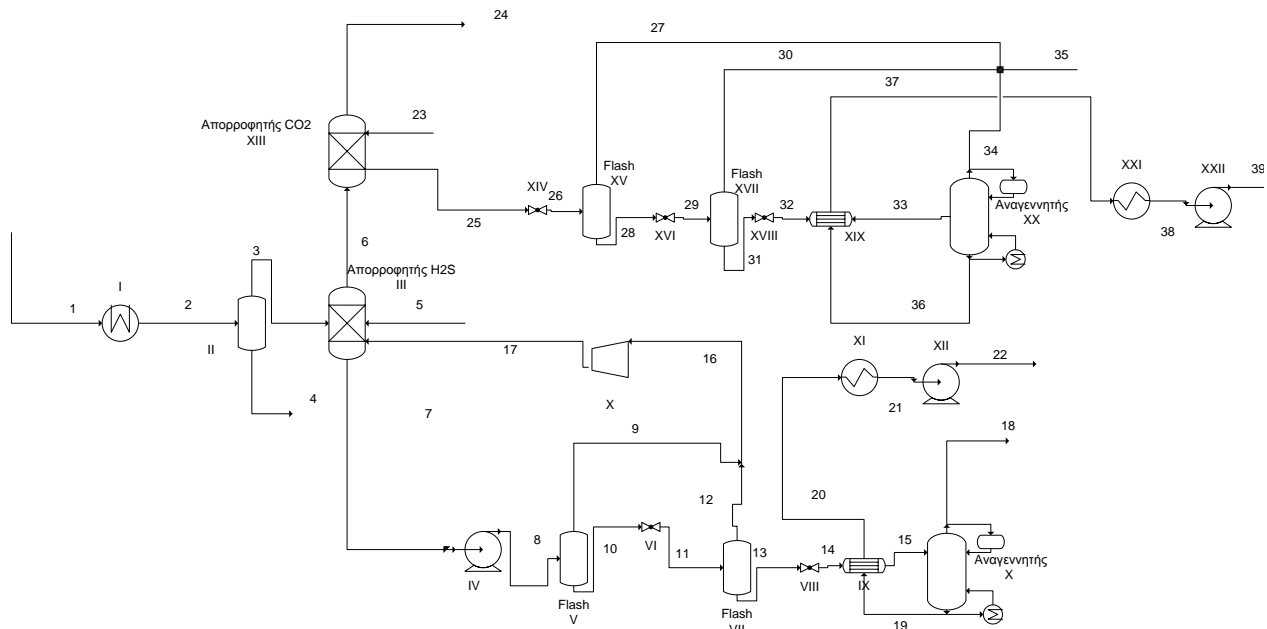
Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο πέραν της ανάγκης για αποβολή των ενώσεων του θείου από το παραγόμενο αέριο σύνθεσης για λόγους αποφυγής διάβρωσης, είναι αναγκαία η ανάκτηση του θείου στη μορφή H<sub>2</sub>S, με στόχο την παραγωγή Na<sub>2</sub>S, ένωσης απαραίτητης κατά τη διαδικασία παραγωγής χαρτοπολτού (pulp). Επομένως προς μείωση του κόστους λειτουργίας είναι επιθυμητή η μέγιστη δυνατή ανακύκλωση του θείου. Για την επίτευξη όμως αυτού του στόχου είναι αναγκαία η παραγωγή ενός ρεύματος υψηλής σχετικά περιεκτικότητας σε H<sub>2</sub>S (>20% [50]) για να είναι δυνατή η επεξεργασία του από μονάδες ανάκτησης θείου όπως η μονάδα Claus. Ένας επιπρόσθετος περιορισμός τίθεται για την καθαρότητα ως προς το H<sub>2</sub>S του προκύπτοντος «καθαρισμένου» αερίου σύνθεσης. Συγκεκριμένα απαιτείται η μέγιστη δυνατή δέσμευση ώστε η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>S στο τελικό ρεύμα να ανέρχεται το πολύ σε 1 ppm [62] Ανάλογα με τη χρήση που θα έχει το «καθαρισμένο» πλέον αέριο σύνθεσης τίθενται και διαφορετικοί περιορισμοί. Στην περίπτωση που προορίζεται για παραγωγή καθαρού υδρογόνου για οποιαδήποτε εμπορική εκμετάλλευση είναι αναγκαίος ο καθαρισμός του από κάθε άλλη ένωση. Για το σκοπό αυτό το εξερχόμενο από τον αεριοποιητή αέριο σύνθεσης πρέπει να εισέλθει σε μονάδα μετατόπισης του CO (Water Gas Shift – WGS) με στόχο την μετατροπή του μεγαλύτερου ποσοστού του CO σε CO<sub>2</sub>, πριν την επεξεργασία του από μονάδα Rectisol™.



Εν συνεχεία, απαιτείται δέσμευση μεγαλύτερης του 99.99% του CO<sub>2</sub> έτσι ώστε να είναι δυνατή η παραγωγή καθαρού H<sub>2</sub>. Στην περίπτωση όμως που κάτι τέτοιο δεν είναι επιθυμητό (π.χ. περιορισμοί θερμοκρασίας του διαθέσιμου στροβίλου αποτρέπουν τη χρήση καθαρού υδρογόνου περιεκτικότητας μεγαλύτερης του 50-70%, καθώς η καύση του αναπτύσσει μεγάλες θερμοκρασίες) το πρώτο βήμα παραβλέπεται και το αέριο σύνθεσης οδηγείται κατευθείαν στη μονάδα επεξεργασίας Rectisol™. Η βασική διαδικασία για τον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης και στις δύο περιπτώσεις είναι κοινή και θα αναλυθεί ακολούθως.

## Αποτελέσματα

Αρχικά καθορίστηκε η σχεδίαση της διεργασίας. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως η ανάγκη μας για ανάκτηση του  $H_2S$  προς ανακύκλωση του  $S$  για επαναχρησιμοποίηση στη διεργασία διάσπασης λιγνίνης και κυτταρίνης καθιστά απαραίτητη τη δέσμευσή του και μάλιστα με επιλεκτικό τρόπο. Η εγκατάσταση μοντελοποιείται σύμφωνα με τη διαγραμματική απεικόνιση του Πίνακα 3.3.1.1.



Σχήμα 3.3.3.1: Διαγραμματική απεικόνιση διεργασίας

Αρχικά τέθηκε ως ρεύμα εισόδου της μονάδας το αέριο σύνθεσης που προέκυψε από την αεριοποίηση του black liquor στο κεφάλαιο 2. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε η περίπτωση αεριοποίησης black liquor [56] ( $\lambda=0.454$ ) που χρησιμοποιήθηκε για την επαλήθευση του αναπτυχθέντος μοντέλου. Τα χαρακτηριστικά του ρεύματος παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίν 3.3.3.1 : Χαρακτηριστικά ρεύματος εισόδου στη μονάδα καθαρισμού Rectisol™

Στοιχειομετρική	(mol %)
CO	22.59
CO <sub>2</sub>	25.62
H <sub>2</sub>	26.30
H <sub>2</sub> O	17.23
N <sub>2</sub>	5.76
CH <sub>4</sub>	1.01
NH <sub>3</sub>	0.01
H <sub>2</sub> S	1.25
COS	0.23
Παροχή (kg/hr)	682.24
θερμοκρασία (°C)	150
Πίεση (bar)	27

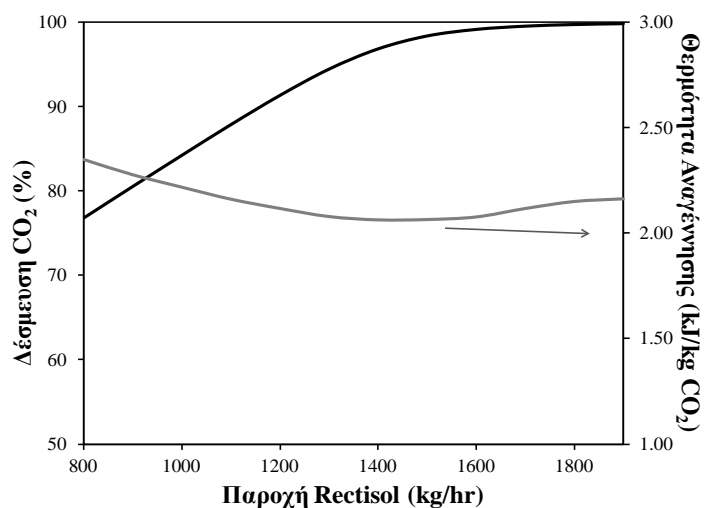
Υποτέθηκαν επίσης τιμές για τις παραμέτρους λειτουργίας της μονάδας (Πίνακας 3.3.3.2) οι οποίες με τη διεξαγωγή των καταλλήλων αναλύσεων ευαισθησίας έλαβαν τις τελικές τους τιμές προς βελτιστοποίηση της λειτουργίας και της απόδοσής της.

Πίν. 3.3.3.2: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Rectisol™

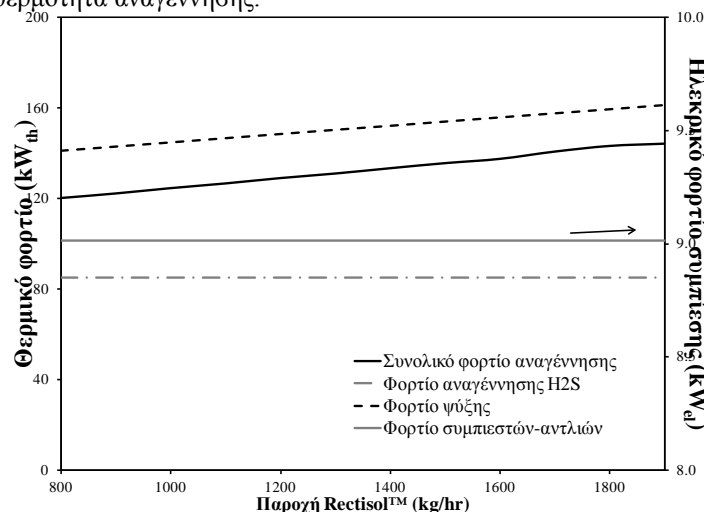
Ψύκτης εισερχόμενου αερίου		Αναγεννητής H <sub>2</sub> S		Διαλύτης Rectisol™ Σύσταση (%κ.β.) [7]	
Θερμοκρασία (°C)	45	Πίεση (bar)	4	CH <sub>3</sub> OH	98.5
		Αριθμός βαθμίδων	5	H <sub>2</sub> O	1.5
<b>Απορροφητής H<sub>2</sub>S</b>		<b>Αναγεννητής CO<sub>2</sub></b>		<u>Θερμοκρασία (°C)</u>	
Πίεση (bar)	26.5	Πίεση (bar)	1	-25	
Αριθμός βαθμίδων	10	Αριθμός βαθμίδων	5		
<b>Απορροφητής CO<sub>2</sub></b>					
Πίεση (bar)	26				
Αριθμός βαθμίδων	10				

Ως πρώτη μεταβλητή τέθηκε η παροχή διαλύτη Rectisol™. Η απαίτηση μας για αέριο εξόδου από τον απορροφητή υδρόθειου συγκέντρωσης σε H<sub>2</sub>S 1 ppm εκφράστηκε κατά τη μοντελοποίηση με την επιλογή DESIGN SPEC του περιβάλλοντος AspenPlus™. Με αυτόν τον τρόπο απαιτήθηκε συνεχώς να παρέχεται τόσο διαλύτης Rectisol™ ώστε κάθε φορά το αέριο αυτό να έχει την προαναφερθείσα συγκέντρωση. Διατηρώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους λειτουργίας καθώς και την παροχή διαλύτη στον απορροφητή H<sub>2</sub>S έγινε μια ανάλυση ευαισθησίας για την εξάρτηση τόσο του ποσοστού δέσμευσης CO<sub>2</sub> (Σχήμα 3.3.3.2) και του απαιτούμενου ειδικού φορτίου αναγέννησης του διαλύματος όσο και των φορτίων αναγέννησης, συμπίεσης και ψύξης (Σχήμα 3.3.3.3) από την αντίστοιχη παροχή στον απορροφητή CO<sub>2</sub>:





**Σχήμα 3.3.3.2:** Επίδραση της παροχής Rectisol™ προς τον απορροφητή CO<sub>2</sub> στο ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> και στην αναγκαία θερμότητα αναγέννησης.



**Σχήμα 3.3.3.3:** Εξάρτηση του φορτίου αναγέννησης, συμπίεσης και ψύξης από την παροχή Rectisol™.

Παρατηρώντας τα σχήματα 3.3.3.2 και 3.3.3.3 μπορούν να διαπιστωθούν τα ακόλουθα:

- Αυξανόμενης της παροχής διαλύτη Rectisol™ αυξάνεται και το ποσοστό CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται από το αρχικό αέριο σύνθεσης. Από κάποια τιμή και ύστερα η αύξηση αυτή της δέσμευσης είναι μηδαμινή και επιλογή αυξημένης παροχής δεν θα έχει κάποιο όφελος ούτε από άποψης βελτίωσης του βαθμού δέσμευσης ούτε από οικονομικής σκοπιάς. Μεγαλύτερες παροχές προϋποθέτουν την εγκατάσταση μεγαλύτερων συσκευών και σωληνώσεων πράγμα που αυξάνει τόσο το αρχικό κεφάλαιο επένδυσης όσο και τις ενεργειακές απαιτήσεις κατά την ανακυκλοφορία των συγκεκριμένων ρευμάτων (π.χ. μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση στις αντλίες)
- Η αναγκαία ειδική θερμότητα αναγέννησης δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή. Για μικρότερες τιμές παροχής εμφανίζεται ελαφρώς μεγαλύτερη κυρίως λόγω του χαμηλού

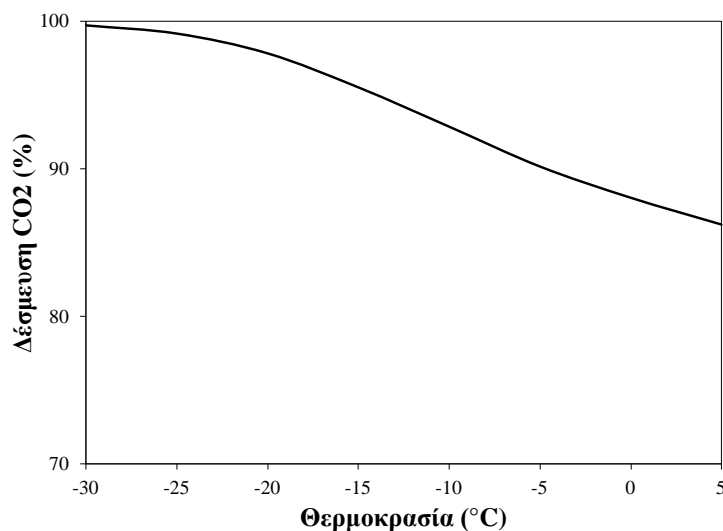
ποσοστού δέσμευσης (η ειδική θερμότητα αναγέννησης ορίζεται ως  $Q_{αναγ}/$ (δεσμευμένη μάζα  $CO_2$ ) επομένως για μικρή δέσμευση έχουμε ελαφρώς αυξημένο ειδικό φορτίο)

- Στο σχήμα 3.3.3.3 το φορτίο αναγέννησης του αναγεννητή  $H_2S$  είναι σταθερό. Τα δύο τμήματα (απορρόφησης και ανάκτησης  $H_2S$  και το αντίστοιχο  $CO_2$ ) αποτελούν δύο ανεξάρτητα συστήματα λόγω της απαίτησης μας για πλήρη καθαρισμό του  $H_2S$  στο πρώτο. Διατηρώντας σε αυτό σταθερή την παροχή προς ικανοποίηση του προαναφερθέντος περιορισμού προκύπτει το συγκεκριμένο αποτέλεσμα. Αντίθετα, το σύστημα δέσμευσης και ανάκτησης  $CO_2$  παρουσιάζει αυξητική τάση όσον αφορά το φορτίο αναγέννησης με αντίστοιχη αύξηση της παροχής διαλύτη. Το γεγονός αυτό είναι απολύτως λογικό καθώς περισσότερη δέσμευση  $CO_2$  απαιτεί και μεγαλύτερο φορτίο αναγέννησης.
- Το φορτίο ψύξης αυξάνεται με αύξηση της παροχής διαλύτη, κάτι που είναι απολύτως σύμφωνο με την λογική της διεργασίας.
- Το φορτίο συμπίεσης παραμένει πρακτικά σταθερό και δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος καθώς αποτελεί μονάχα ένα μικρό ποσοστό τους.

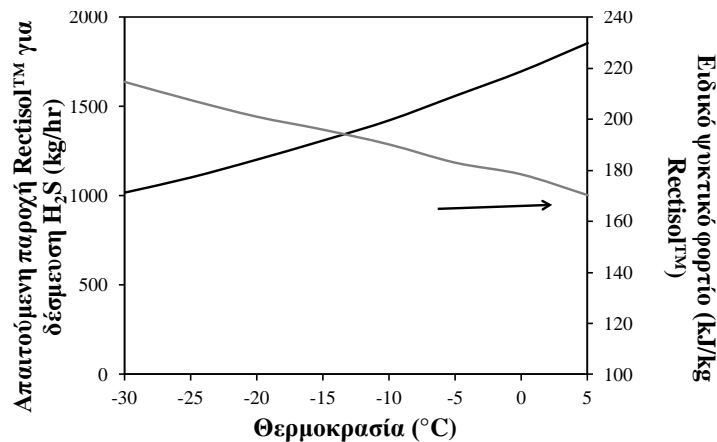
Ως βέλτιστη τιμή παροχής επιλέχθηκε η παροχή **1600 kg/hr Rectisol™**.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας του διαλύτη τόσο στη δέσμευση  $CO_2$  (Σχήμα 3.3.3.4) όσο και στην απαιτούμενη παροχή Rectisol™ για πλήρη καθαρισμό  $H_2S$  και στο ειδικό φορτίο ψύξης (Σχήμα 3.3.3.5). Για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης ανάλυσης ευαισθησίας θεωρήθηκε ότι η παροχή Rectisol™ στο σύστημα δέσμευσης  $CO_2$  ανέρχεται σε 1600 kg/hr ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι λειτουργίας εξακολουθούν να έχουν τις ίδιες τιμές.

Από τα παρακάτω σχήματα γίνεται σαφές ότι:



Σχήμα 3.3.3.4: Εξάρτηση του ποσοστού δέσμευσης από τη θερμοκρασία του διαλύτη.

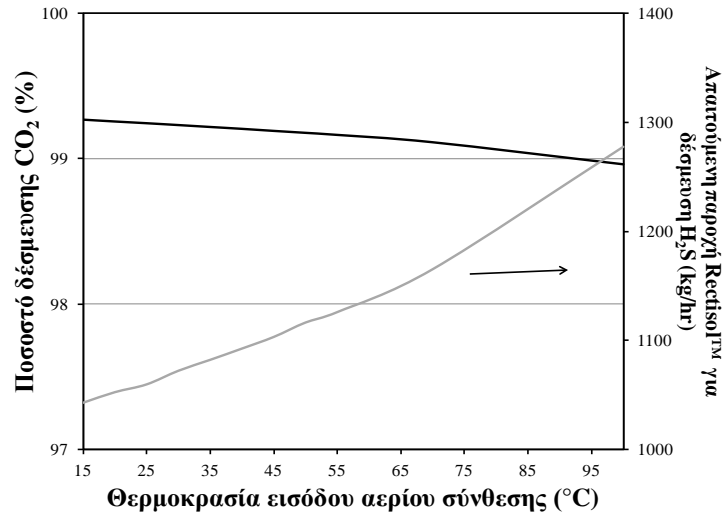


**Σχήμα 3.3.3.5:** Εξάρτηση της απαιτούμενης παροχής Rectisol™ για πλήρη δέσμευση H<sub>2</sub>S και του ειδικού ψυκτικού φορτίου από τη θερμοκρασία του διαλύτη.

- μείωση της θερμοκρασίας του διαλύτη επιφέρει σημαντική αύξηση της δέσμευσης. Η συγκεκριμένη διαπίστωση έρχεται να επιβεβαιώσει πλήρως το γεγονός ότι αναμέναμε να έχουμε καλύτερη λειτουργία του συστήματος. Παρατηρώντας το διάγραμμα από την αντίθετη σκοπιά έχουμε ελάττωση της αποδοτικότητας με αύξηση της θερμοκρασίας ακόμη της τάξης 5°C. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδίδεται στη φύση του υδατικού διαλύματος μεθανόλης το οποίο όσο χαμηλότερη θερμοκρασία έχει τόσο μεγαλύτερη διαλυτότητα παρουσιάζει στα εξεταζόμενα αέρια.
- το φορτίο ψύξης αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας κάτι που δεν επιδέχεται περαιτέρω ανάλυσης.
- με μείωση της θερμοκρασίας του εισερχόμενου διαλύτη η απαίτηση δέσμευσης όλου του περιεχόμενου στο αέριο σύνθεσης H<sub>2</sub>S μας οδηγεί σε μείωση και της παροχής λόγω της προαναφερθείσας αύξησης της διαλυτότητάς του στο Rectisol™.

• Από τα παραπάνω διαγράμματα επιλέγεται η ψύξη του ρεύματος Rectisol™ στους **-25°C**.

Η επόμενη παράμετρος που αναλύθηκε ήταν η θερμοκρασία εισόδου του αερίου σύνθεσης στον πρώτο απορροφητή, δηλαδή εκείνον της δέσμευσης H<sub>2</sub>S. Η παροχή Rectisol™ στον απορροφητή CO<sub>2</sub> ήταν 1600 kg/hr. Το διάγραμμα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται ακολούθως:

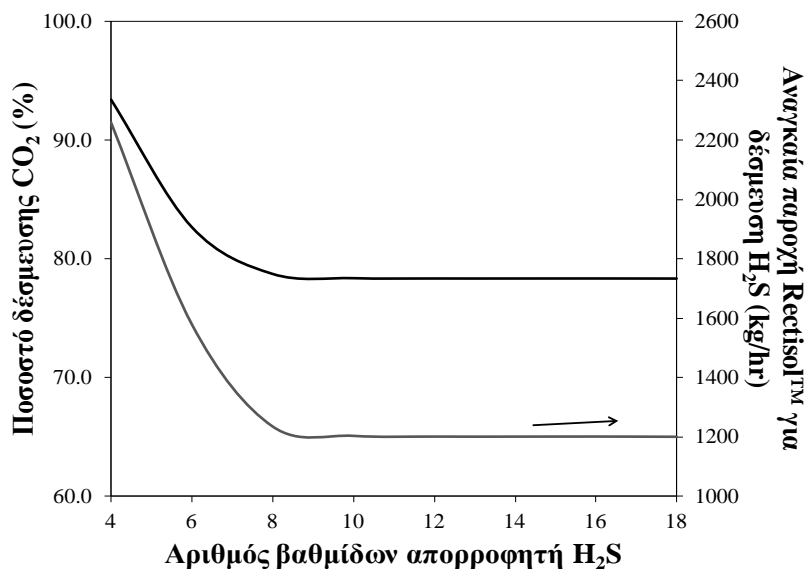


**Σχήμα 3.3.3.6:** Ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> και απαιτούμενη παροχή Rectisol για πλήρη δέσμευση H<sub>2</sub>S συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου του αερίου σύνθεσης.

- Το παραπάνω διάγραμμα οφείλει να σχολιαστεί εξετάζοντας ταυτόχρονα και τις δύο καμπύλες, διαφορετικά υπάρχει ο κίνδυνος να εξαχθούν λανθασμένα συμπεράσματα. Γίνεται αντιληπτό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά αρνητικά στη δέσμευση CO<sub>2</sub>. Αυτό όμως συμβαίνει με ταυτόχρονη μείωση της αναγκαίας παροχής Rectisol™ για το τμήμα απορρόφησης H<sub>2</sub>S. Για το λόγο αυτό είναι επιθυμητή η μείωση της θερμοκρασίας του ρεύματος εισόδου στην εγκατάσταση. Η ιδανική επιλογή θα γινόταν για την τιμή της θερμοκρασίας εισόδου που θα αντιστάθμιζε το κέρδος από την αύξηση στη δέσμευση και τη μείωση των ενεργειακών απωλειών λόγω μικρότερης παροχής Rectisol™ με την απαιτούμενη ενέργεια ψύξης του αερίου σύνθεσης. Κάτι τέτοιο πιθανότατα θα συμβεί για θερμοκρασία που δεν απαιτεί χρήση ψυκτικής εγκατάστασης αλλά έναν απλό μη κοστοβόρο εναλλάκτη θερμότητας (μικρές ενεργειακές απαιτήσεις άρα και χαμηλό κόστος λειτουργίας) δηλαδή για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 20°C.

Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε ως θερμοκρασία εισόδου του αερίου σύνθεσης οι **45°C**.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η σχέση του ποσοστού δέσμευσης CO<sub>2</sub> με τον αριθμό βαθμίδων των απορροφητών.

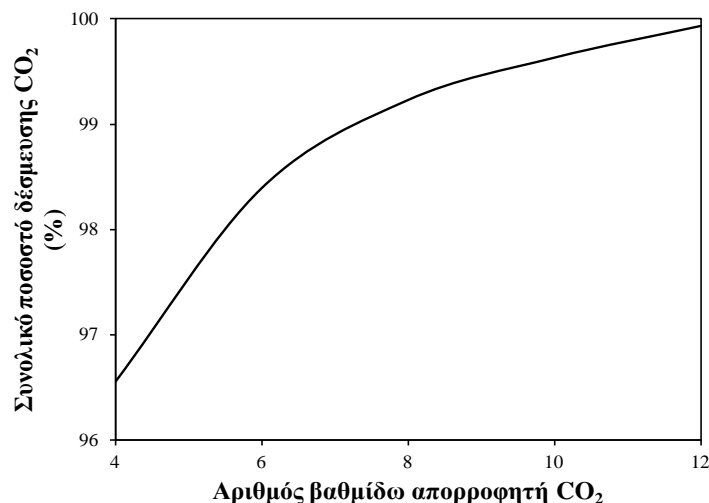


**Σχήμα 3.3.3.7:** Εξάρτηση του ποσοστού δέσμευσης CO<sub>2</sub> και της αναγκαίας παροχής Rectisol™ για πλήρη δέσμευση του H<sub>2</sub>S από τον αριθμό των βαθμίδων του απορροφητή H<sub>2</sub>S.

- Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι για αύξηση του αριθμού των βαθμίδων παρατηρείται μείωση της κατακράτησης CO<sub>2</sub> στον απορροφητή H<sub>2</sub>S και σταθεροποίηση της για τιμές μεγαλύτερες των 10. Κάτι τέτοιο δεν συνάδει με το φυσικό υπόβαθρο των απορροφητών καθώς η αύξηση των θεωρητικών βαθμίδων οδηγεί το σύστημα ευκολότερα σε ισορροπία. Με περισσότερες βαθμίδες δίνεται η ευκαιρία στο αέριο να αναμιχθεί με το διαλύτη για περισσότερο χρονικό διάστημα οπότε και να προσεγγίσει συνθήκες ισορροπίας. Δεδομένου όμως ότι οι απορροφητές συνήθως έχουν τουλάχιστον 10 βαθμίδες [49] τίθεται περιορισμός στον αριθμό με τον οποίο μπορεί να κατασκευαστεί.
- Παράλληλα παρατηρείται μια ανάλογη τάση και για την αναγκαία παροχή για πλήρη δέσμευση H<sub>2</sub>S δηλαδή σταθεροποίηση της για αριθμό βαθμίδων μεγαλύτερο του 10. Είναι ακόμη γνωστό ότι η αύξηση των βαθμίδων ενός απορροφητή επηρεάζει με τον ίδιο τρόπο και το κόστος του.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παρατηρήσεις επιλέγεται ως βέλτιστη τιμή των βαθμίδων του απορροφητή, τόσο από πλευράς βέλτιστης λειτουργίας όσο και κόστους, οι **10 βαθμίδες**.

Με δεδομένο πλέον ότι ο απορροφητής H<sub>2</sub>S αποτελείται από 10 βαθμίδες έγινε η ίδια ανάλυση ευαισθησίας και για τον δεύτερο απορροφητή.

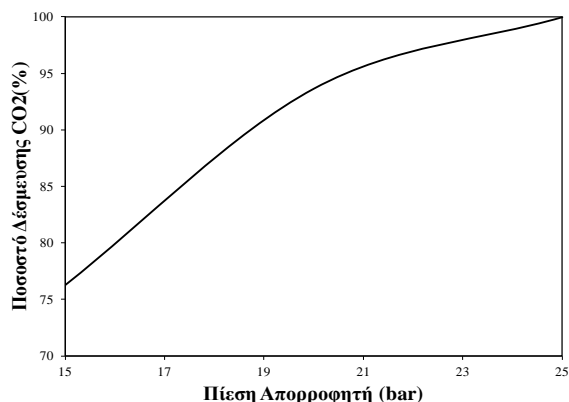


**Σχήμα 3.3.3.8:** Εξάρτηση του ποσοστού δέσμεισης CO<sub>2</sub> από τον αριθμό βαθμίδων του απορροφητή.

Όπως φαίνεται και στο συγκεκριμένο διάγραμμα (3.3.3.8) με αύξηση των βαθμίδων του απορροφητή CO<sub>2</sub> αυξάνεται και το συνολικό ποσοστό δέσμεισής του. Όπως όμως προαναφέρθηκε δεν κατασκευάζονται απορροφητές με λιγότερες από 10 βαθμίδες.

Επομένως και ο απορροφητής CO<sub>2</sub> επιλέγεται να διαθέτει **10 βαθμίδες**.

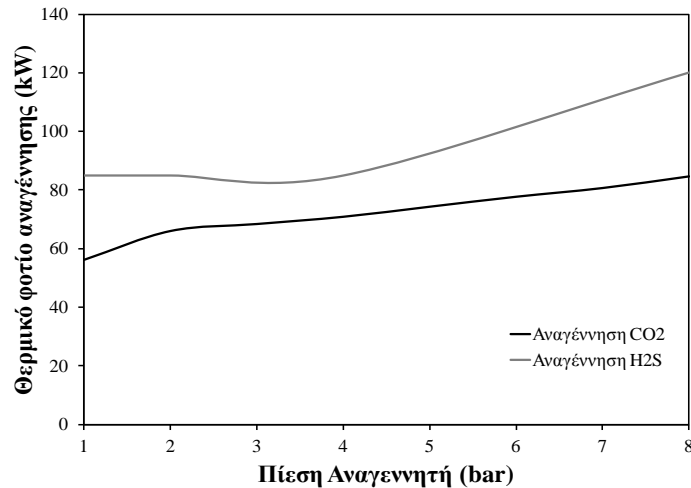
Στη συνέχεια έγινε μια ενδεικτική ανάλυση ευαισθησίας για την επίδραση της πίεσης απορρόφησης στη δέσμειση CO<sub>2</sub>. Θεωρήθηκε ότι η πτώση πίεσης κατά την έξοδο του αερίου από τον πρώτο απορροφητή ισούται με 0.5 bar. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3.3.9 μείωση της πίεσης επιφέρει μείωση της ικανότητας απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Αυτό συμβαδίζει απόλυτα με τα αναμενόμενα αποτελέσματα αλλά και με το θεωρητικό υπόβαθρο των διεργασιών φυσικής απορρόφησης που αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Επιπλέον η πίεση λειτουργίας του αεριοποιητή καθορίζει σε μεγάλο ποσοστό και την πίεση λειτουργίας του συστήματος καθαρισμού του αερίου σύνθεσης που τον ακολουθεί.



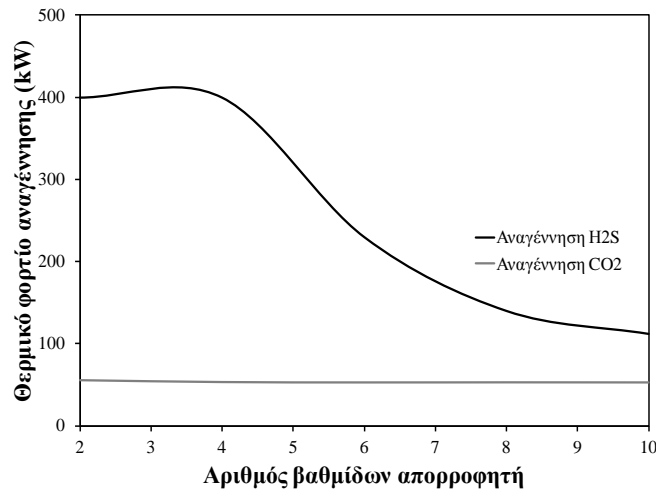
**Σχήμα 3.3.3.9:** Εξάρτηση του ποσοστού δέσμεισης CO<sub>2</sub> την πίεση των απορροφητών.

Η τιμή της πίεσης λειτουργίας του απορροφητή  $H_2S$  επιλέχθηκε στα **26.5 bar** και αντίστοιχα του  $CO_2$  στα **26 bar**.

Τέλος, εξετάστηκαν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των αναγεννητών. Οι δύο παράμετροι που λήφθηκαν υπόψη είναι ο αριθμός βαθμίδων των απορροφητών και η πίεση λειτουργίας τους. Από τη στιγμή που το τμήμα της αναγέννησης των διαλυμάτων δεν επηρεάζει εκείνο της απορρόφησης η ανάλυση ευαισθησίας διεξήχθη εξετάζοντας την επίδραση των προαναφερθέντων παραμέτρων με το απαιτούμενο θερμικό φορτίο αναγέννησης. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν:



**Σχήμα 3.3.3.10:** Εξάρτηση του θερμικού φορτίου αναγέννησης από την πίεση του αναγεννητή.



**Σχήμα 3.3.3.11:** Εξάρτηση του θερμικού φορτίου αναγέννησης από τις βαθμίδες του αναγεννητή.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι:

- μείωση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση των απαιτούμενων θερμικών φορτίων αναγέννησης. Για το λόγο αυτό είναι επιθυμητή η εκτόνωση του διαλύματος

μέχρι και σε ατμοσφαιρική πίεση και αναγέννηση σε αυτήν. Πρέπει να συνυπολογιστεί όμως ότι σε περίπτωση που το προκύπτον αέριο θα συμπιεστεί ξανά μετά τη διεργασία θα πρέπει να εξέλθει από αυτήν σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη πίεση για μείωση του απαιτούμενου έργου συμπίεσης.

- αύξηση του αριθμού των βαθμίδων μειώνει το θερμικό φορτίο αναγέννησης για δεδομένο φορτίο συμπύκνωσης, και κατ'επέκταση μειώνεται το λειτουργικό κόστος. Ειδικά στην περίπτωση της αναγέννησης H<sub>2</sub>S η μείωση του φορτίου είναι αξιοσημείωτη άρα και απαραίτητη η εγκατάσταση αναγεννητή με 10 βαθμίδες. Πρέπει ταυτόχρονα όμως να συνυπολογιστεί ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των βαθμίδων των απορροφητών τόσο πιο ογκώδης είναι και η εγκατάσταση άρα και πιο ακριβή.

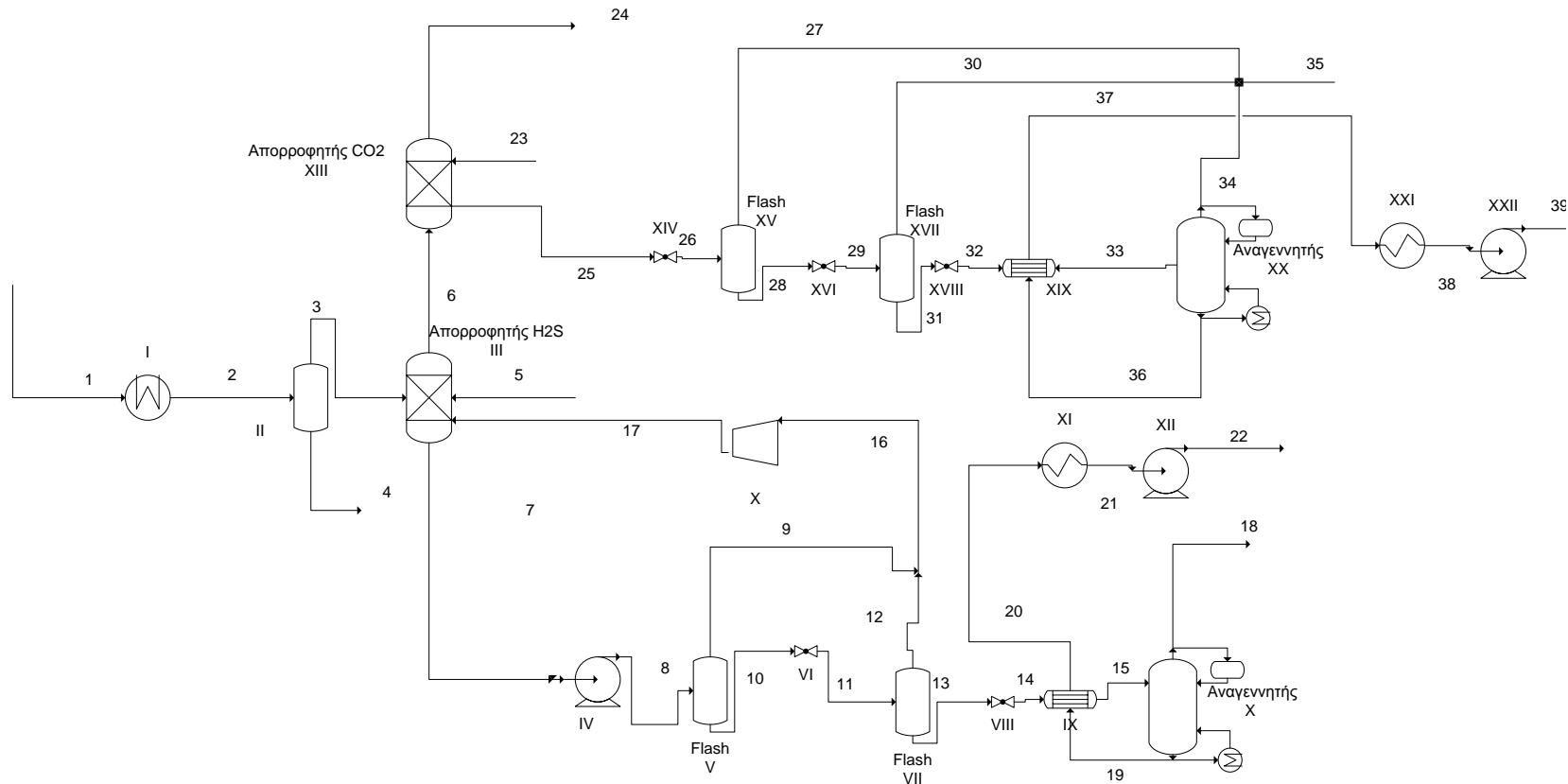
Συνοψίζοντας επιλέγονται **5 βαθμίδες** και πίεση λειτουργίας **1 bar** για τον απορροφητή CO<sub>2</sub> και **10 βαθμίδες** και πίεση λειτουργίας **4 bar** για τον αντίστοιχο H<sub>2</sub>S.

Έχοντας καταλήξει στις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων λειτουργίας (πίν. 3.3.3.3) του αναπτυχθέντος μοντέλου και εφαρμόζοντάς τις σε αυτό προέκυψε ο ακόλουθος πίνακας (3.3.3.4) με τα αποτελέσματα όλων των ρευμάτων του συστήματος.

Πίν. 3.3.3.3: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Rectisol™

<b>Ψύκτης εισερχόμενου αερίου</b>		<b>Αναγεννητής H<sub>2</sub>S</b>		<b>Διαλύτης Rectisol™</b>	
Θερμοκρασία (°C)	45	Πίεση (bar)	4	<u>Σύσταση (%κ.β.) [7]</u>	
		Αριθμός βαθμίδων	5	CH <sub>3</sub> OH	98.5
				H <sub>2</sub> O	1.5
<b>Απορροφητής H<sub>2</sub>S</b>		<b>Αναγεννητής CO<sub>2</sub></b>		<u>Θερμοκρασία (°C)</u>	
Πίεση (bar)	26.5	Πίεση (bar)	1	-25	
Αριθμός βαθμίδων	10	Αριθμός βαθμίδων	10	<u>Παροχή Συνολική (kg/hr)</u>	
				84.93kmol/hr	
<b>Απορροφητής CO<sub>2</sub></b>					
Πίεση (bar)	26				
Αριθμός βαθμίδων	10				





Σχήμα 3.3.3.1: Διαγραμματική απεικόνιση διεργασίας

Πίν 3.3.3.4: Αποτελέσματα ρευμάτων μοντελοποίησης

Ρεύμα	Σύντομη Περιγραφή	P (bar)	T (°C)	Παροχή (kmol/hr)	Στοιχειακή ανάλυση (%)									
					CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	COS
1	Αέριο προς επεξεργασία	27.00	150.00	28.93	25.62	26.30	17.23	22.59	1.01	0.00	1.25	5.76	0.01	0.23
2	Αέριο μετά από ψύκτη I	27.00	45.00	28.93	25.62	26.30	17.23	22.59	1.01	0.00	1.25	5.76	0.01	0.23
3	Αέριο προϊόν Flash II	27.00	45.00	24.02	30.85	31.68	0.33	27.21	1.22	0.00	1.50	6.94	0.00	0.28
4	Συμπύκνωμα Flash II	27.00	45.00	4.91	0.02	0.00	99.92	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00
5	Rectisol™ προς απορροφητή III	26.50	-25.00	34.67	0.00	0.00	1.50	0.00	0.00	98.50	0.00	0.00	0.00	0.00
6	Αέριο προϊόν απορροφητή III	26.50	-15.32	20.09	19.81	37.87	0.00	32.53	1.46	0.05	0.00	8.29	0.00	0.00
7	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™	26.50	24.83	46.84	24.37	0.00	1.28	0.00	0.00	73.00	1.11	0.00	0.00	0.23
8	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ μετά από αντλία IV	29.00	25.09	46.84	24.37	0.00	1.28	0.00	0.00	73.00	1.11	0.00	0.00	0.23
9	Αέριο προϊόν Flash V	43.00	25.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	Συμπύκνωμα Flash V	43.00	24.73	46.84	24.37	0.00	1.28	0.00	0.00	73.00	1.11	0.00	0.00	0.23
11	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S Rectisol™ μετά από στρ/βαλ. VI	8.00	6.95	46.84	24.37	0.00	1.28	0.00	0.00	73.00	1.11	0.00	0.00	0.23
12	Αέριο προϊόν Flash VI	8.00	6.95	8.24	96.83	0.00	0.00	0.00	0.01	0.67	1.96	0.01	0.00	0.52
13	Συμπύκνωμα Flash VI	8.00	6.95	38.59	8.89	0.00	1.55	0.00	0.00	88.45	0.93	0.00	0.00	0.17
14	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S Rectisol™ μετά από στρ/βαλ. VII	4.00	2.16	38.59	8.89	0.00	1.55	0.00	0.00	88.45	0.93	0.00	0.00	0.17
15	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Rectisol™ μετά εναλλάκτη IX	4.00	69.91	38.59	8.89	0.00	1.55	0.00	0.00	88.45	0.93	0.00	0.00	0.17
16	Συνολικό αέριο προϊόν από flashes προς ανακυκλοφορία	8.00	6.95	8.24	96.83	0.00	0.00	0.00	0.01	0.67	1.96	0.01	0.00	0.52
17	Συνολικό αέριο προϊόν από flashes μετά από συμπ. XI	26.50	122.20	8.24	96.83	0.00	0.00	0.00	0.01	0.67	1.96	0.01	0.00	0.52
18	Αέριο προϊόν αναγεννητή X	4.00	15.05	3.94	87.02	0.00	0.00	0.00	0.00	2.14	9.11	0.00	0.02	1.70
19	Αναγεννημένο Rectisol™	4.00	103.20	34.65	0.00	0.00	1.73	0.00	0.00	98.27	0.00	0.00	0.00	0.00
20	Αναγεννημένο Rectisol™ μετά τον εναλλάκτη IX	4.00	17.16	34.65	0.00	0.00	1.73	0.00	0.00	98.27	0.00	0.00	0.00	0.00
21	Αναγεννημένο Rectisol™ μετά τον ψύκτη XII	4.00	-25.00	34.65	0.00	0.00	1.73	0.00	0.00	98.27	0.00	0.00	0.00	0.00
22	Αναγεννημένο Rectisol™ μετά τον συμπιεστή XIII	26.50	-24.81	34.65	0.00	0.00	1.73	0.00	0.00	98.27	0.00	0.00	0.00	0.00
23	Rectisol™ προς απορροφητή XIV	26.00	-25.00	50.26	0.00	0.00	1.50	0.00	0.00	98.50	0.00	0.00	0.00	0.00
24	Αέριο προϊόν απορροφητή XIV	26.00	-24.86	16.08	0.38	47.26	0.00	40.44	1.75	0.02	0.00	10.15	0.00	0.00
25	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ από απορροφητή XIV	26.00	-16.57	54.28	7.22	0.02	1.39	0.06	0.02	91.22	0.00	0.06	0.00	0.00
26	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ μετά τη στρ/βαλ. XV	4.00	-16.85	54.28	7.22	0.02	1.39	0.06	0.02	91.22	0.00	0.06	0.00	0.00
27	Αέριο προϊόν Flash XVI	4.00	-16.85	0.63	86.32	1.70	0.00	5.28	1.53	0.23	0.00	4.94	0.00	0.00
28	Συμπύκνωμα Flash XVI	4.00	-16.85	53.65	6.29	0.00	1.41	0.00	0.00	92.30	0.00	0.01	0.00	0.00
29	Συμπύκνωμα Flash XVI μετά από στρ/βαλ. XVII	2.00	-19.64	53.65	6.29	0.00	1.41	0.00	0.00	92.30	0.00	0.01	0.00	0.00
30	Αέριο προϊόν Flash XVII	2.00	-19.64	1.41	99.24	0.00	0.00	0.06	0.13	0.35	0.00	0.22	0.00	0.00
31	Συμπύκνωμα Flash XVIII	2.00	-19.64	52.24	3.78	0.00	1.44	0.00	0.00	94.77	0.00	0.00	0.00	0.00
32	Συμπύκνωμα Flash XVIII μετά από στρ/βαλ. XIX	1.00	-21.68	52.24	3.78	0.00	1.44	0.00	0.00	94.77	0.00	0.00	0.00	0.00
33	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Rectisol™ μετά εναλλάκτη XX	1.00	41.01	52.24	3.78	0.00	1.44	0.00	0.00	94.77	0.00	0.00	0.00	0.00
34	Συνολικό ανακτημένο CO <sub>2</sub>	1.00	32.48	2.55	77.56	0.00	0.10	0.00	0.00	22.34	0.00	0.00	0.00	0.00
35	Συνολικό αέριο προϊόν από Flashes (CO <sub>2</sub> )	1.00	20.75	4.59	85.42	0.24	0.06	0.75	0.25	12.54	0.00	0.75	0.00	0.00
36	Αναγεννημένο Rectisol™	1.00	64.66	49.69	0.00	0.00	1.51	0.00	0.00	98.49	0.00	0.00	0.00	0.00
37	Αναγεννημένο Rectisol™ μετά τον εναλλάκτη XX	1.00	-6.68	49.69	0.00	0.00	1.51	0.00	0.00	98.49	0.00	0.00	0.00	0.00
38	Αναγεννημένο Rectisol™ μετά τον ψύκτη XXI	1.00	-25.00	49.69	0.00	0.00	1.51	0.00	0.00	98.49	0.00	0.00	0.00	0.00
39	Αναγεννημένο Rectisol™ μετά τον συμπιεστή XXII	26.00	-24.79	49.69	0.00	0.00	1.51	0.00	0.00	98.49	0.00	0.00	0.00	0.00

*Πίν. 3.3.3.5: Συνοπτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης*

<b>Παροχή Rectisol™ (kmol/hr)</b>	
Απορροφητής H <sub>2</sub> S	34.67
Απορροφητής CO <sub>2</sub>	50.26
Σύνολο	84.93(2703.7 kg/hr)
<b>Θερμικό φορτίο αναγέννησης(kW)</b>	
Απορροφητής H <sub>2</sub> S	85
Απορροφητής CO <sub>2</sub>	55.9
Σύνολο	140.90
<b>Ψυκτικό φορτίο (kW)</b>	
	245.8
<b>Ηλεκτρικό φορτίο συμπίεσης (kW)</b>	
	11.7

<b>Στοιχειομετρική σύσταση (%)</b>	<b>Αέριο εισόδου</b>	<b>Αέριο εξόδου</b>	<b>Αέριο εξόδου αναγεννητή H<sub>2</sub>S</b>	<b>Αέριο εξόδου αναγεννητή CO<sub>2</sub></b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	25.62	0.38	87.02	85.42
<b>H<sub>2</sub></b>	26.30	47.26	0.00	0.24
<b>H<sub>2</sub>O</b>	17.23	0.00	0.00	0.06
<b>CO</b>	22.59	40.44	0.00	0.75
<b>CH<sub>4</sub></b>	1.01	1.75	0.00	0.25
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	0.00	0.02	2.14	12.54
<b>H<sub>2</sub>S</b>	1.25	0.00	9.11	0.00
<b>N<sub>2</sub></b>	5.76	10.15	0.00	0.75
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.01	0.00	0.02	0.00
<b>COS</b>	0.23	0.00	1.70	0.00
<b>Παροχή (kmol/hr)</b>	28.93	16.08	3.94	4.59
<b>P (bar)</b>	27.00	26.00	4.00	1.00
<b>T (°C)</b>	150.00	-24.86	15.05	20.75

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι το ρεύμα εξόδου του απορροφητή H<sub>2</sub>S έχει χαμηλό λόγο H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> γεγονός που είναι απόρροια της μικρής σε σχέση με τη Selexol™ επιλεκτικότητας του συγκεκριμένου διαλύτη. Επιπλέον είναι άξιο αναφοράς το ποσοστό της μεθανόλης στο αέριο εξόδου της αναγέννησης CO<sub>2</sub>. Κατά την αναγέννηση του πλουσίου σε CO<sub>2</sub> ρεύματος Rectisol™ υπάρχει απώλεια της τάξεως 1% μεθανόλης η οποία συμπαρασύρεται στο αέριο προϊόν της αναγέννησης.

Τέλος εξετάστηκε η περίπτωση κατά την οποία η εκγύμνωση πραγματοποιείται με άζωτο. Στον πίνακα 3.3.3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ρευμάτων εξόδου της συγκεκριμένης μοντελοποίησης:

*Πίν. 3.3.3.6: Αποτελέσματα εκγύμνωσης με χρήση N<sub>2</sub>.*

Στοιχειομετρική σύσταση (%)	Αέριο εισόδου	Αέριο εξόδου	Αέριο εξόδου αναγεννητή H <sub>2</sub> S	Αέριο εξόδου αναγεννητή CO <sub>2</sub>	
CO <sub>2</sub>	25.62	0.38	11.99	54.58	<b>Απαιτούμενη παροχή N<sub>2</sub></b>
H <sub>2</sub>	26.30	47.26	0.00	0.14	Απορροφητής H <sub>2</sub> S 21.06
H <sub>2</sub> O	17.23	0.00	0.02	0.00	Απορροφητής CO <sub>2</sub> 3.51
CO	22.59	40.44	0.00	0.15	Σύνολο 24.56
CH <sub>4</sub>	1.01	1.75	0.00	1.00	
CH <sub>3</sub> OH	0.00	0.02	1.74	0.45	
H <sub>2</sub> S	1.25	0.00	1.45	0.00	
N <sub>2</sub>	5.76	10.15	84.53	44.25	
NH <sub>3</sub>	0.01	0.00	0.01	0.00	
COS	0.23	0.00	0.27	0.00	
<b>Παροχή (kmol/hr)</b>	28.93	16.08	24.86	7.97	
<b>P (bar)</b>	27.00	26.00	4.00	1.00	
<b>T (°C)</b>	150.00	-24.86	11.86	-22.38	

Σύμφωνα με τον πίνακα 3.3.3.6 είναι δυνατή η εκγύμνωση του διαλύτη με χρήση αζώτου και αποφυγή των θερμικών καταναλώσεων αναγέννησης. Μια τέτοια λύση όμως προτείνεται σε περίπτωση που είναι επιθυμητός απλά ο καθαρισμός του αερίου σύνθεσης και όχι η δέσμευση και αποθήκευσή του λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των προκυπτόντων αερίων σε άζωτο.

### 3.4 Διεργασία Selexol™

#### 3.4.1 Διεργασία Selexol™ - Γενικές Πληροφορίες – Σχεδιασμός Διεργασίας

Η φυσική απορρόφηση με χρήση του διαλύτη Selexol™ αναπτύχθηκε αρχικά από την εταιρεία Allied Chemical Corporation. Το 1982, η εταιρεία Norton Company αγόρασε τα δικαιώματα της διεργασίας, ενώ σήμερα είναι ιδιοκτησία της εταιρείας Union Carbide Corporation, η οποία έχει παραχωρήσει αποκλειστικά δικαιώματα στην εταιρεία UOP για τον τομέα της μερικής οξείδωσης [44].

Το διάλυμα που χρησιμοποιείται στη διεργασία Selexol™ είναι ένα μίγμα που αποτελείται από πολυμερή της ένωσης διμεθυλαιθέρας της πολυεθυλενογλυκόλης (DEPG) [49] (μοριακός τύπος:  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  όπου η τιμή του  $n$  κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 3 και 9 [49]) και έχει σχεδιαστεί ώστε να παρέχει αποτελεσματική απομάκρυνση  $\text{CO}_2$  και επιλεκτική απορρόφηση  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{COS}$  από διάφορα ρεύματα φυσικού αερίου καθώς και αερίου σύνθεσης [63]. Τα υδατικά διαλύματα DEPG που βρίσκουν εφαρμογή στον καθαρισμό αερίων ρευμάτων περιέχουν 3 έως 5% κ.β. νερό [64]. Το συγκεκριμένο υλικό είναι χημικά σταθερό, μη τοξικό και βιοδιασπώμενο. Παρουσιάζει χαμηλή τάση ατμών και υψηλή ικανότητα απορρόφησης για  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{COS}$ . Οι σχετικές διαλυτότητες ενώσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 3.4.1.1: Σχετική διαλυτότητα αερίων στον διαλύτη*

*Selexol™*

Συστατικό	Λόγος διαλυτότητας
$\text{H}_2$ (λιγότερο διαλυτό)	1,0
$\text{N}_2$	1,5
$\text{CO}$	2,2
$\text{CH}_4$	5,0
$\text{CO}_2$	75
$\text{COS}$	175
$\text{H}_2\text{S}$	670
$\text{CH}_3\text{SH}$	1.700
$\text{SO}_2$	7.000
$\text{H}_2\text{O}$	55.000
$\text{HCN}$ (περισσότερο διαλυτό)	95.000

#### *Σχεδιασμός Διεργασίας*

Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, οι 3 διαφορετικές εκδοχές των μεθόδων καθαρισμού αερίων ρευμάτων με φυσική απορρόφηση διαφέρουν μονάχα στην αναγέννηση του «πλούσιου» διαλύματος (αναγέννηση με στραγγαλισμό της ροής, με πρόσδοση θερμότητας και με εισαγωγή αδρανούς αερίου εκγύμνωσης) καθώς το βήμα της απορρόφησης είναι κοινό για όλες. Η

μέθοδος Selexol™, λόγω του ότι ανήκει σε αυτήν την κατηγορία, ακολουθεί τα ίδια πρότυπα σχεδίασης.

Σε γενικές γραμμές ο σχεδιασμός της εγκατάστασης παρουσιάζει πολλά κοινά με εκείνον της διεργασίας Rectisol™. Κύρια διαφορά τους είναι ότι λόγω της διαφοράς που παρουσιάζουν στις συνθήκες λειτουργίας, το γεγονός δηλαδή ότι η διεργασία Rectisol™ λειτουργεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, είναι η ανάγκη ψύξης. Στην περίπτωση που η διεργασία Selexol™ για μια συγκεκριμένη εφαρμογή δεν απαιτεί ψύξη θα απουσιάζει από το κύκλωμα το συγκεκριμένο τμήμα.

### Θερμοφυσικές ιδιότητες μοντέλου

Κατά τους Pereira et al [65] για τη μοντελοποίηση διαλύματος πολυμερούς διαλύτη είναι προτεινόμενη η χρήση της καταστατικής εξίσωσης PC-SAFT. Η perturbed-chain θεωρία ρευστών στατιστικής συσχέτισης (PC-SAFT, perturbed-chain statistical associating fluid theory) αποτελεί μία νέα καταστατική εξίσωση που προτάθηκε από τους Gross και Sadowski [68] το 2001. Είναι μία παραλλαγή των SAFT καταστατικών εξισώσεων και έχει βρει ήδη εφαρμογή σε διαλύματα πολυμερών [66]. Κύρια διαφορά της είναι ότι αντίθετα με άλλες καταστατικές εξισώσεις τα μόρια δεν λογίζονται ως ελαστικές σφαίρες. Σύμφωνα με την PC-SAFT τα μόρια αποτελούνται από αλυσίδες ατόμων-σφαιρών και η συμπεριφορά τους είναι το σύνολο των ανεξάρτητων δυνάμεων απώθησης που δρουν μεταξύ τους [66],[67]. Η καταστατική PC-SAFT είναι μια θερμική καταστατική εξίσωση για την περιγραφή πολυμερών μορίων, η οποία αναπτύχθηκε ως μια παραλλαγή της εξίσωσης SAFT του Chapman (1988).

Η συμπεριφορά των μορίων ορίζεται ως η απωθητική και ελκτική αλληλεπίδραση τους ενώ η εναπομένουσα ελεύθερη ενέργεια ( $f^{res}$ ) ορίζεται ως [67]:

$$\frac{f^{res}}{k \cdot T} = \frac{f^{hc}}{k \cdot T} + \frac{f^{disp}}{k \cdot T} + \frac{f^{assoc}}{k \cdot T} \quad (3.1.2.1)$$

Η απωθητική αλληλεπίδραση βρίσκεται στον όρο «σκληρής αλυσίδας» ( $f^{hc}$ ) ενώ η ελκτική χωρίζεται σε ένα τμήμα διασποράς ( $f^{disp}$ ) και ένα συσχετισμού ( $f^{assoc}$ ).

Τα μεμονωμένα μόρια θεωρούνται ως σκληρές αλυσίδες σκληρών-σφαιρών-τμημάτων (Hard-sphere-segments [8]) τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με τρόπο μη αναστρέψιμο. Για αυτήν την αλυσίδα οι Chapman et al ανέπτυξαν την παρακάτω εξίσωση ελεύθερης ενέργειας, η οποία ισχύει και για μίγματα.

$$\frac{f^{hc}}{k \cdot T} = \bar{m} \frac{f^{hs}}{k \cdot T} - \sum_i x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (3.1.2.2)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i \cdot m_i \quad (3.1.2.3)$$

Ως  $\bar{m}$  ορίζεται ο μέσος αριθμός τμημάτων του μορίου ενώ ως  $g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii})$  η ακτινική συνάρτηση διανομής η οποία εκφράζει την πιθανότητα με την οποία ένα μόριο σε απόσταση  $r$  από ένα άλλο ηρεμεί. Ο Gross χρησιμοποίησε την θεωρία διαταραχής Barker-Henderson δεύτερης τάξης, προκειμένου να αναπτύξει έναν όρο, ο οποίος θα περιγράφει τις

αλληλεπιδράσεις διασποράς των μορίων-αλυσίδων. Το ρευστό αναφοράς είναι εδώ το ρευστό σκληρής αλυσίδας(Hard-Chain-Fluid) . Με χρήση αυτής της θεωρίας είναι δυνατή η περιγραφή των πραγματικών απωθητικών δυνάμεων μορίων με μια θερμοκρασιακά εξαρτώμενη διάμετρο τμημάτων έτσι ώστε ακόμη και επικαλύψεις των ακτινών μορίων να περιλαμβάνονται [67]:

$$d(T) = \sigma \left[ 1 - 0.12 \cdot \exp\left(-\frac{3 \cdot \varepsilon}{k \cdot T}\right) \right] \quad (3.1.2.4)$$

Ο όρος της διασποράς στην παρακάτω εξίσωση βασίζεται στο σύστημα αναφοράς σκληρής αλυσίδας και καταφέρνει να εκφράσει τη μη σφαιρική δομή των μορίων.

$$\begin{aligned} \frac{f^{res}}{k \cdot T} = & \frac{f^{hc}}{k \cdot T} - 2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot I_1(\bar{m}, \eta, T) \cdot \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T}\right) \cdot \sigma_{ij}^3 - \\ & - \pi \cdot \rho \cdot \bar{m} \cdot \left(1 + Z^{hc} + r \cdot \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} \cdot I_2(\bar{m}, \eta, T) \cdot \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T}\right) \cdot \sigma_{ij}^3 \end{aligned} \quad (3.1.2.5)$$

Ο παραπάνω όρος διαμορφώθηκε για ένα μίγμα. Ο όρος  $Z^{hc}$  υποδηλώνει τον αδιάστατο παράγοντα συμπίεστικότητας ενώ για τις αντιστοιχίσεις τμημάτων ισχύουν οι συνδυαστικοί κανόνες Berthelot-Lorentz

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (3.1.2.6)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.1.2.7)$$

Οι μεταβλητές  $I_1(\bar{m}, \eta, T)$  και  $I_2(\bar{m}, \eta, T)$  ορίζονται ως εξής:

$$I_1(\bar{m}, \eta, T) = \int_1^\infty g^{hc} \cdot \left(x \cdot \frac{\sigma}{d(T)}\right) (\tilde{u}(x))^2 \cdot x^2 dx \quad (3.1.2.8)$$

$$I_2(\bar{m}, \eta, T) = \frac{\partial}{\partial \rho} \cdot \left[ \rho \cdot \int_1^\infty g^{hc} \cdot \left(x \cdot \frac{\sigma}{d(T)}\right) (\tilde{u}(x))^2 \cdot x^2 dx \right] \quad (3.1.2.9)$$

$$I_1(\bar{m}, \eta, T) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \cdot \eta_i \quad (3.1.2.10)$$

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \cdot a_{1i} \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \cdot \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} \cdot a_{2i}$$

$$I_2(\bar{m}, \eta, T) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \cdot \eta_i \quad (3.1.2.11)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \cdot b_{1i} \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \cdot \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} \cdot b_{2i}$$

Η μεταβλητή  $\tilde{u}(x)$  αντιπροσωπεύει την αδιάστατη μερική πιθανότητα και η  $\eta$  την αδιάστατη πυκνότητα. Οι συντελεστές  $a_i(\bar{m})$  και  $b_i(\bar{m})$  υιοθετούνται από την ομόλογη σειρά των αλκανίων, ενώ στην περίπτωση άλλων στοιχείων θεωρούνται ως παγκόσμιες σταθερές.

Για τον ορισμό των στοιχείων είναι 3 παράμετροι απαραίτητες [8] :

Ο αριθμός τμημάτων του συστατικού i:  $m_i$  [-]

Διάμετρος του συστατικού i:  $\sigma_i$  [Å]

Παράμετρος ενέργειας του συστατικού i:  $\frac{\varepsilon_i}{k}$  [K]

Για πολυμερή χρησιμοποιείται αντί του αριθμού των τμημάτων, ο αριθμός των τμημάτων εξαγόμενος από τη μοριακή μάζα  $\left(\frac{m_i}{M_i}\right)$ . Για την περιγραφή μιγμάτων χρησιμοποιείται ακόμη μια παράμετρος ( $k_{ij}$ ) η οποία διορθώνει την παράμετρο διασποράς.

Πίν. 3.4.1.2: Παράμετροι ορισμού του DEPG.[73], [74]

	<b>m/M (mol/g)</b>	<b><math>\sigma</math> (Å)</b>	<b><math>\varepsilon/k</math> (k)</b>
DEPG	0.0200352	4.0261	250

Πίν. 3.4.1.3: Χαρακτηριστικές τιμές παραμέτρων  $k_{ij}$ [28]

<b>Μίγμα</b>	<b><math>k_{ij}</math></b>
N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.276
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.167
CH <sub>3</sub> OH-CO <sub>2</sub>	-0.087
CH <sub>3</sub> OH-N <sub>2</sub>	0.043

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η απουσία δεδομένων έκανε ιδιαίτερα επίπονη την ανάπτυξη του μοντέλου. Τιμές για την παράμετρο  $k_{ij}$  υπάρχουν στην βιβλιογραφία μόνο για λίγες ενώσεις (πίνακας 3.4.1.3). Αντίθετα για τα μίγματα DEPG-CO<sub>2</sub> και DEPG-H<sub>2</sub>S υπολογίστηκε με βάση τα δεδομένα ισορροπίας αερίου υγρού [72]. Βασιζόμενοι στο γνωστό λόγο διαλυτότητας του H<sub>2</sub> ως προς H<sub>2</sub>S σε DEPG και στα δεδομένα ισορροπίας αερίου-υγρού υπολογίστηκε ο αντίστοιχος λόγος για το μίγμα DEPG-H<sub>2</sub>. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα υπόλοιπα αέρια που εμφανίζονται στη διεργασία πέραν του Ar για το οποίο δεν υπάρχουν δεδομένα διαλυτότητας σε DEPG [71].

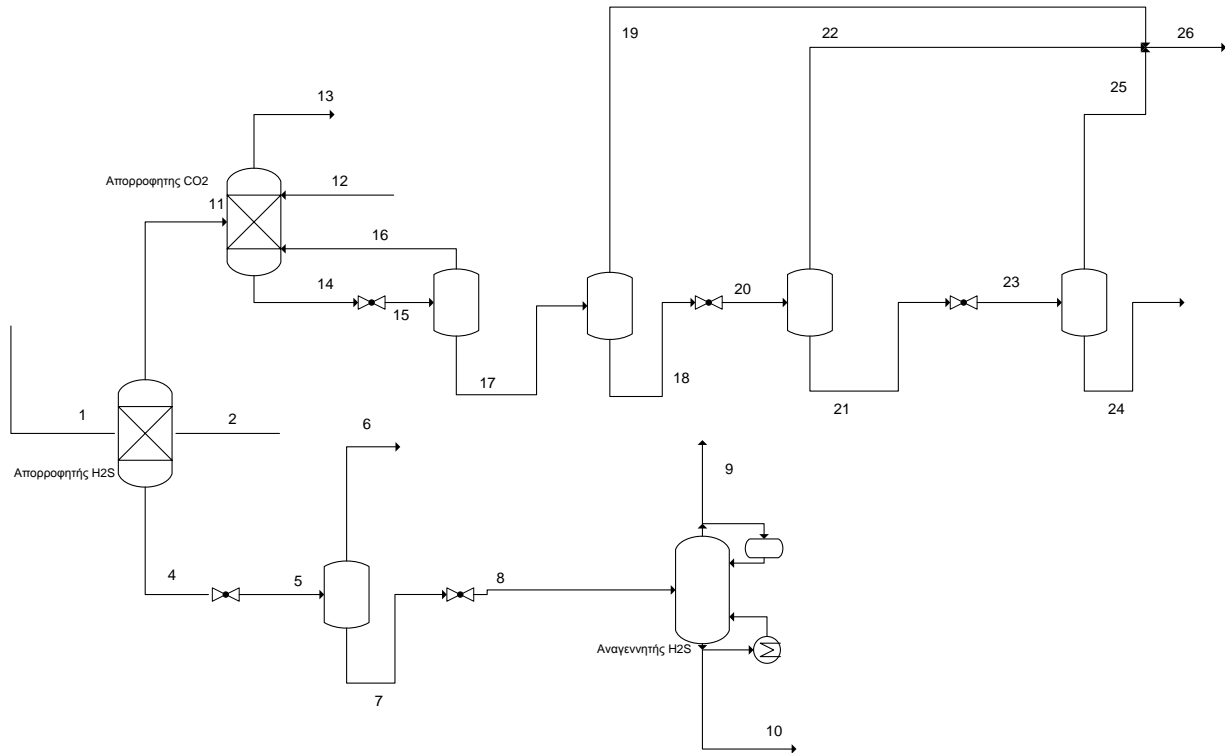


### 3.4.2 Έλεγχος αξιοπιστίας του μοντέλου

Όπως και στην περίπτωση της διεργασίας Rectisol™ μετά την ολοκλήρωση της μοντελοποίησης της διεργασίας και τον πλήρη ορισμό των παραγόντων λειτουργίας και του υποβάθρου φυσικών νόμων που το διέπουν κρίθηκε αναγκαίος ο έλεγχος αξιοπιστίας του. Για το λόγο αυτό μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση, εξετάστηκαν 2 περιπτώσεις:

#### Περίπτωση 1<sup>η</sup> [69]

Το συγκεκριμένο σενάριο προέκυψε κατά την εργασία των Doctor, Molburg et al[69] πάνω στην αεριοποίηση και τον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης από διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο. Πρόκειται για μία μονάδα επιλεκτικού καθαρισμού, κάτι που, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι δυνατόν μόνο με χρήση δύο απορροφητών και δύο τμημάτων αναγέννησης.



Σχήμα 3.4.2.1 : Διαγραμματική απεικόνιση διεργασίας

Ρεύμα	Σύντομη Περιγραφή	P (bar)	T (°C)	Παροχή (kmol/hr)	Στοιχειακή ανάλυση (%)								
					CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	NH <sub>3</sub>	DEPG
1	Αέριο προς επεξεργασία	31.10	17.22	5667.42	39.28	54.65	0.21	0.36	3.90	0.51	0.06	0.00	0.00
2	Παροχή Selexol™ Απορροφητή H <sub>2</sub> S	31.10	-1.11	1512.00	3.29	0.33	30.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	65.72
3	Καθαρισμένο αέριο προς απορροφητή CO <sub>2</sub>	30.75	13.54	5201.78	34.94	59.46	0.05	0.39	4.19	0.00	0.04	0.43	0.00
4	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Selexol™	30.75	16.71	1977.64	23.18	0.48	23.92	0.01	0.17	1.45	0.08	0.43	50.24
5	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά την 1η στραγγαλιστική βαλβίδα H <sub>2</sub> S	6.89	11.19	1977.64	23.18	0.48	23.92	0.01	0.17	1.45	0.08	0.36	50.24
6	Αέριο προϊόν αναγέννησης flash H <sub>2</sub> S	6.89	5.80	147.37	89.77	6.16	0.17	0.08	1.88	0.93	0.15	0.44	0.00
7	Selexol™ εξόδου flash H <sub>2</sub> S	6.89	5.80	1830.27	17.82	0.02	25.83	0.00	0.03	1.49	0.07	0.44	54.29
8	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά την 2η στραγγαλιστική βαλβίδα	1.01	-4.85	1830.27	17.82	0.02	25.83	0.00	0.03	1.49	0.07	2.08	54.29
9	Αέριο προϊόν αναγεννητή (CO <sub>2</sub> )	1.01	49.70	381.48	85.46	0.10	4.76	0.00	0.15	7.07	0.35	0.00	0.00
10	Selexol™ εξόδου αναγεννητή	1.01	196.15	1448.79	0.01	0.00	31.38	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	68.58
11	Παροχή Selexol™ Απορροφητή CO <sub>2</sub>	30.75	-1.11	7106.43	1.07	0.00	25.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	73.40
12	Καθαρισμένο αέριο	30.41	1.51	3381.94	1.06	90.94	0.03	0.60	6.04	0.00	0.00	0.00	0.00
13	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Selexol™	30.41	12.78	9079.47	21.51	0.71	20.00	0.01	0.24	0.00	0.02	0.00	57.45
14	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά την 1η στραγγαλιστική βαλβίδα CO <sub>2</sub>	13.79	12.26	9079.47	21.51	0.71	20.00	0.01	0.24	0.00	0.02	0.00	57.45
15	Αέριο προϊόν αναγέννησης 1ου flash CO <sub>2</sub>	30.41	15.77	153.20	62.18	30.61	0.00	0.34	5.66	0.00	0.04	0.00	0.00
16	Selexol™ εξόδου 1ου flash CO <sub>2</sub>	13.79	12.26	8925.20	20.83	0.17	20.34	0.00	0.15	0.00	0.02	0.00	58.44
17	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά την 2η στραγγαλιστική βαλβίδα CO <sub>2</sub>	3.45	5.95	8925.20	20.83	0.17	20.34	0.00	0.15	0.00	0.02	0.00	58.44
18	Αέριο προϊόν αναγέννησης 2ου flash CO <sub>2</sub>	3.45	5.95	7882.96	10.80	0.00	23.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	66.17
19	Selexol™ εξόδου 2ου flash CO <sub>2</sub>	3.45	5.95	1042.24	96.70	1.43	0.27	0.03	1.20	0.00	0.06	0.00	0.00
20	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά την 3η στραγγαλιστική βαλβίδα CO <sub>2</sub>	1.01	1.98	7882.96	10.80	0.00	23.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	66.17
21	Αέριο προϊόν αναγέννησης 3ου flash CO <sub>2</sub>	1.01	1.98	7302.42	3.79	0.00	24.76	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	71.43
22	Selexol™ εξόδου 3ου flash CO <sub>2</sub>	1.01	1.98	580.54	98.86	0.04	0.82	0.00	0.14	0.00	0.10	0.00	0.00
23	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά την 4η στραγγαλιστική βαλβίδα CO <sub>2</sub>	0.28	0.48	7302.42	3.79	0.00	24.76	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	71.43
24	Αέριο προϊόν αναγέννησης 4ου flash CO <sub>2</sub>	0.28	0.48	7095.21	1.08	0.00	25.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	73.52
25	Selexol™ εξόδου 4ου flash CO <sub>2</sub>	0.28	0.48	207.21	96.90	0.00	2.91	0.00	0.02	0.00	0.17	0.00	0.00
26	Συνολικό δεσμευμένο CO <sub>2</sub>	0.28	1.72	1829.99	97.41	0.82	0.74	0.02	0.73	0.00	0.08	0.00	0.00

Εφαρμόζοντας τα παρακάτω δεδομένα από την εργασία των Doctor, Molburg et al[69] , καταλήξαμε στα εξής αποτελέσματα:

*Πίν. 3.4.2.2: Δεδομένα σεναρίου 1 [69].*

<b>Απορροφητής H<sub>2</sub>S</b>	
Πίεση (bar)	31.1
<b>Απορροφητής CO<sub>2</sub></b>	
Πίεση (bar)	30.41
<b>Αναγεννητής CO<sub>2</sub></b>	
Πίεση 1 <sup>ου</sup> flash (bar)	3.45
Πίεση 2 <sup>ου</sup> flash (bar)	1.01
Πίεση 3 <sup>ου</sup> flash (bar)	0.28

*Πίν. 3.4.2.3: Αποτελέσματα των συγκριθέντων μοντέλων.*

Αέριο εξόδου από διεργασία Selexol™ (kmol/hr)

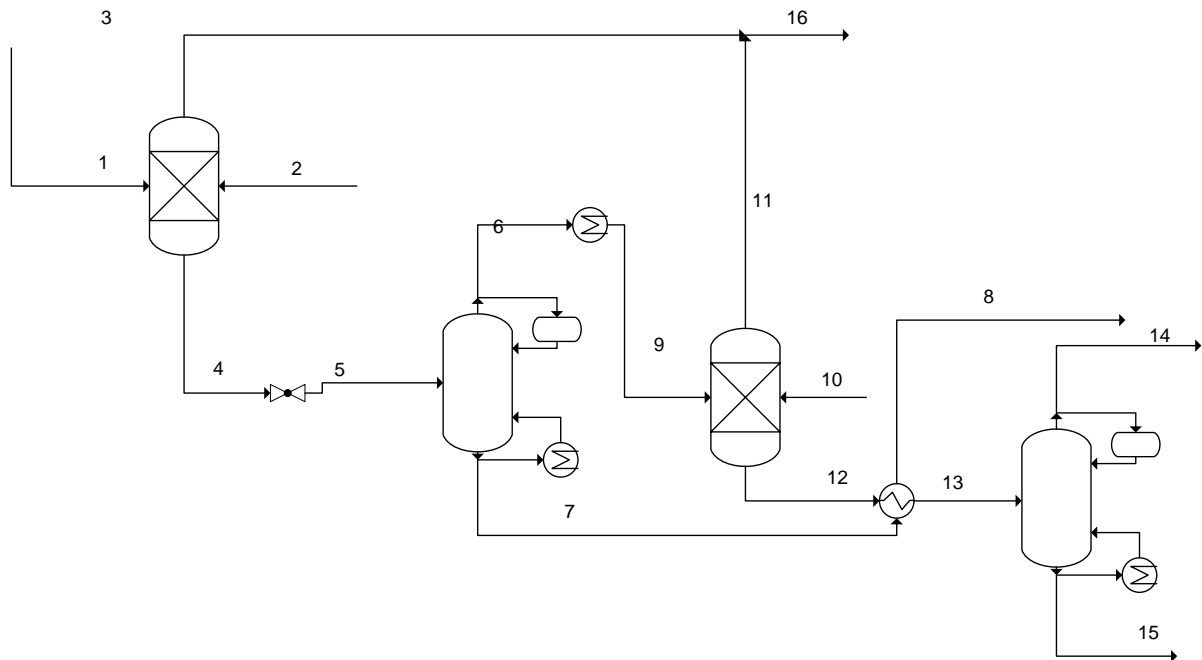
Συστατικά	[10]	Παρούσα διπλωματική εργασία
CO	20.27	20.16
CO <sub>2</sub>	19.55	35.80
H <sub>2</sub>	3072.37	3075.69
H <sub>2</sub> O	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	15.87	16.25
Ar	32.99	28.84
CH <sub>4</sub>	199.52	204.22
NH <sub>3</sub>	8.52	0.00
H <sub>2</sub> S	0.00	0.00
O <sub>2</sub>	0.00	0.00
COS	0.54	0.00
SO <sub>2</sub>	0.00	0.00
Σύνολο	3369.63	3380.96

Όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό δεν φαίνονται να υπάρχουν ιδιαίτερες αποκλίσεις. Εξετάζοντας όμως προσεκτικότερα τα αποτελέσματα του μοντέλου που αναπτύχθηκε για τη σύγκριση παρατηρούμε ότι υπάρχουν διαφορές στην ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα, της αμμωνίας, του αργού, του μεθανίου και κάποιες μικρότερες σε υδρογόνο και COS. Ο λόγος των αποκλίσεων αυτών έγκειται στο γεγονός της χρησιμοποίησης διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων. Η PC-SAFT που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε το 2002

[9] ενώ η εξεταζόμενη εργασία εκπονήθηκε το 1996. Έτσι λοιπόν δεν λαμβάνει αυτή υπόψη τη διαλυτότητα της αμμωνίας και του αργού στο διάλυμα Selexol™ [13], καθώς τα αέρια εισόδου και εξόδου έχουν την ίδια ποσότητα των συγκεκριμένων ουσιών, ενώ την ίδια στιγμή υπερεκτιμάται η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε αυτό.

### Περίπτωση 2<sup>η</sup> [70]

Στο συγκεκριμένο σενάριο λαμβάνει χώρα καθαρισμός αερίου ρεύματος από υδρόθειο. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα το αρχικό ρεύμα αερίου σύνθεσης περνάει από μια στήλη απορρόφησης, το προκύπτον διάλυμα αναγεννάται και το αέριο προϊόν της στήλης αναγέννησης εισέρχεται εκ νέου σε στήλη απορρόφησης και ακολούθως ξανά σε στήλη αναγέννησης.



Σχήμα 3.4.2.2: Διαγραμματική απεικόνιση εγκατάστασης [70].

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου που δημιουργήθηκε για την προσομοίωση της διεργασίας σε σύγκριση με τα αποτελέσματα που αναφέρονται στη συγκεκριμένη εργασία. Ως μοναδικά δεδομένα έχουμε το αέριο εισόδου, τις συνθήκες λειτουργίας των τμημάτων της μονάδας καθώς και τη διαγραμματική απεικόνιση της διεργασίας.

Ρεύμα	Σύντομη Περιγραφή	P (bar)	T (°C)	Παροχή (kmol/hr)	Στοιχειακή ανάλυση (%)						
					CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	COS	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	DEPG
1	Αέριο προς επεξεργασία	7.70	25.00	1241.80	63.22	0.03	35.63	0.02	0.72	0.37	0.00
2	Παροχή Selexol™ Απορροφητή H <sub>2</sub> S	7.60	25.00	1890.00	0.00	30.13	0.00	0.00	0.00	0.00	69.87
3	Ρεύμα CO <sub>2</sub>	7.60	31.07	618.53	99.64	0.27	0.05	0.03	0.02	0.00	0.00
4	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Selexol™	7.60	40.31	2513.27	6.72	22.61	17.59	0.01	0.35	0.18	52.54
5	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά την 1η στραγγαλιστική βαλβίδα	4.00	36.81	2513.27	6.72	22.61	17.59	0.01	0.35	0.18	52.54
6	Αέριο προϊόν πρώτου αναγεννητή	4.00	135.91	731.58	23.07	14.50	60.43	0.02	1.21	0.63	0.14
7	Selexol™ εξόδου πρώτου αναγεννητή	4.00	269.38	1781.69	0.00	25.94	0.00	0.00	0.00	0.00	74.06
8	Selexol™ στην έξοδο του εναλλάκτη	4.00	54.25	1781.69	0.00	25.94	0.00	0.00	0.00	0.00	74.06
9	Αέριο προϊόν στην είσοδο του δεύτερου απορροφητή (CO <sub>2</sub> )	4.00	46.00	731.58	23.07	14.50	60.43	0.02	1.21	0.63	0.14
10	Παροχή Selexol™ στον δεύτερο απορροφητή	3.95	25.00	1503.00	0.00	32.46	0.00	0.00	0.00	0.00	67.54
11	Αέριο προϊόν στην έξοδο του δεύτερου απορροφητή	3.95	28.70	145.25	98.20	0.51	0.54	0.06	0.69	0.00	0.00
12	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Selexol™ από τον δεύτερο απορροφητή	3.95	40.41	2089.33	1.25	28.39	21.12	0.00	0.38	0.22	48.63
13	Selexol™ στην έξοδο του εναλλάκτη	3.95	254.38	2089.33	1.25	28.39	21.12	0.00	0.38	0.22	48.63
14	Selexol™ μετά τη 2η στραγγαλιστική βαλβίδα	3.10	247.35	2089.33	1.25	28.39	21.12	0.00	0.38	0.22	48.63
15	Αέριο προϊόν 2ου αναγεννητή	3.10	134.97	748.66	3.46	37.56	57.34	0.00	1.03	0.58	0.02
16	Καθαρό Selexol™	3.10	244.12	1340.67	0.02	23.28	0.90	0.00	0.01	0.02	75.77
17	Συνολικό δεσμευμένο CO <sub>2</sub>	3.95	27.68	763.78	99.37	0.31	0.14	0.03	0.15	0.00	0.00

*Πιν. 3.4.2.5: Δεδομένα διεργασίας.*

<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	25
<b>Απορροφητής 1</b>	
Πίεση (bar)	76
<b>Αναγεννητής 1</b>	
Πίεση (bar)	40
<b>Απορροφητής 2</b>	
Πίεση (bar)	39.5
<b>Αναγεννητής 2</b>	
Πίεση (bar)	31

Πιν. 3.4.2.6: Αποτελέσματα μοντελοποίησης διεργασίας.

<u>Αέριο εξόδου μονάδας Selexol™</u>		
	[11]	Μοντέλο επαλήθευσης
NH <sub>3</sub>	0.4	1.11
CO <sub>2</sub>	758.4	760.35
COS	0.1	0.27
H <sub>2</sub> S	0.1	1.06
Μεθανόλη	-	-
H <sub>2</sub> O	0.1	2.4
Σύνολο	759.1	763.8

Πιν. 3.4.2.7: Αναγκαία παροχή Selexol™ [70]

Παροχή Selexol™ (kmol/hr)	[11]	Μοντέλο επαλήθευσης
Απορροφητής 1	1890	1890
Απορροφητής 2	1713	1503
Σύνολο	3603	3393

Οι διαφορές που παρατηρούνται στην ποιότητα του τελικού προϊόντος CO<sub>2</sub> είναι πολύ μικρές και πιθανότατα οφείλονται στις αποκλίσεις των θερμοφυσικών ιδιοτήτων που χρησιμοποιούνται σε κάθε ένα από τα δύο μοντέλα.

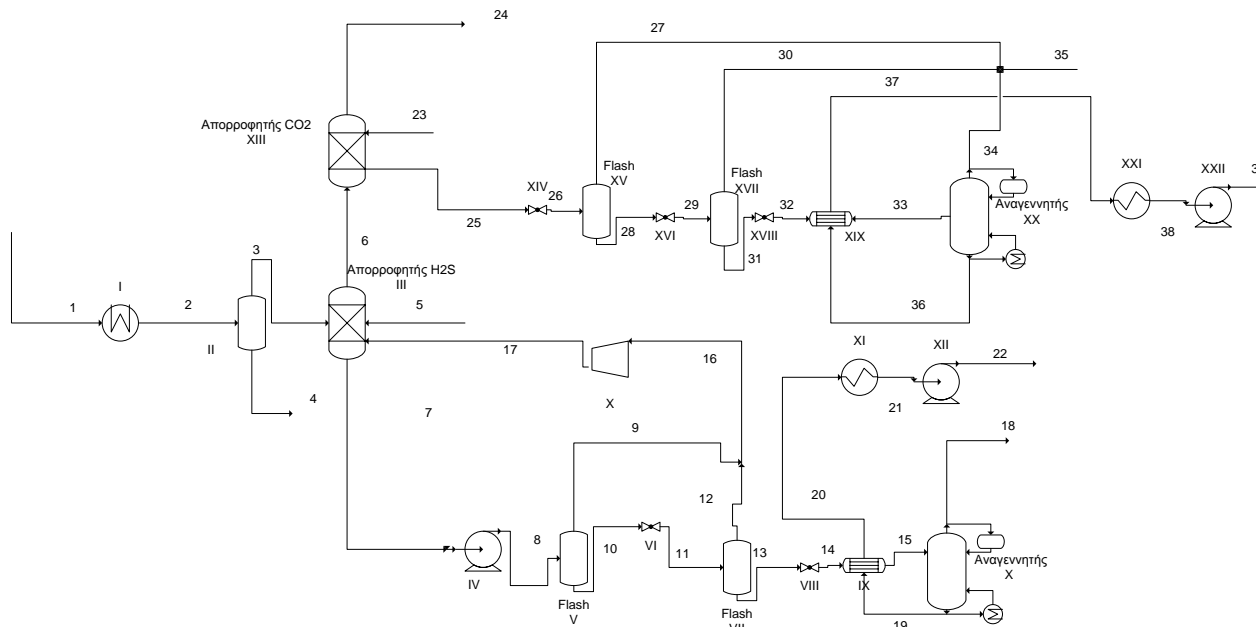
Η σημαντική απόκλιση που παρατηρείται στην αναγκαία παροχή διαλύτη οφείλεται στην έλλειψη επαρκών δεδομένων από το προς εξέταση σενάριο π.χ. ο 2<sup>ος</sup> απορροφητής μοντελοποιήθηκε κατά την παρούσα διπλωματική εργασία με 14 βαθμίδες κάτι που δεν επέτρεπε χρησιμοποίηση ρεύματος Selexol™ μεγαλύτερης παροχής.

### 3.4.3 Περιγραφή μοντέλου διεργασίας Selexol™ - Αποτελέσματα – Αναλύσεις ευαισθησίας

#### *Περιγραφή αναπτυχθέντος μοντέλου*

Όπως και στην περίπτωση της διεργασίας Rectisol™ μετά την επαλήθευση της αξιοπιστίας του μοντέλου αναπτύχθηκε η βασική προσομοίωση που εξετάζει τον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης που παράχθηκε κατά τη μοντελοποίηση της αεριοποίησης του black liquor.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αντίστοιχη της περίπτωσης 2 στη διεργασία Rectisol™ (βλ. αντίστοιχο κεφάλαιο). Μοναδική διαφορά αποτελεί το γεγονός ότι δεν ήταν αναγκαία η ψύξη του διαλύματος σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες. Η διαγραμματική απεικόνιση της μοντελοποίησης που αναπτύχθηκε είναι η παρακάτω:



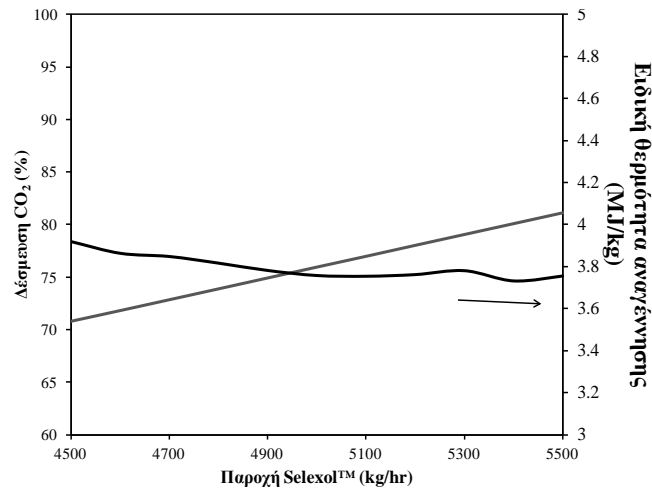
**Σχήμα 3.4.3.1:** Διαγραμματική απεικόνιση διεργασίας

Όπως και στη μοντελοποίηση της διεργασίας Rectisol™ έτσι και εδώ εξετάστηκε ο καθαρισμός του ίδιου αερίου σύνθεσης (Πίν. 3.3.3.1). Εν συνέχεια δόθηκαν αντίστοιχες τιμές στις παραμέτρους λειτουργίας του συστήματος (Πίν. 3.4.3.1) οι οποίες ακολούθως εξετάστηκαν ώστε να επιλεγούν οι βέλτιστες δυνατές.

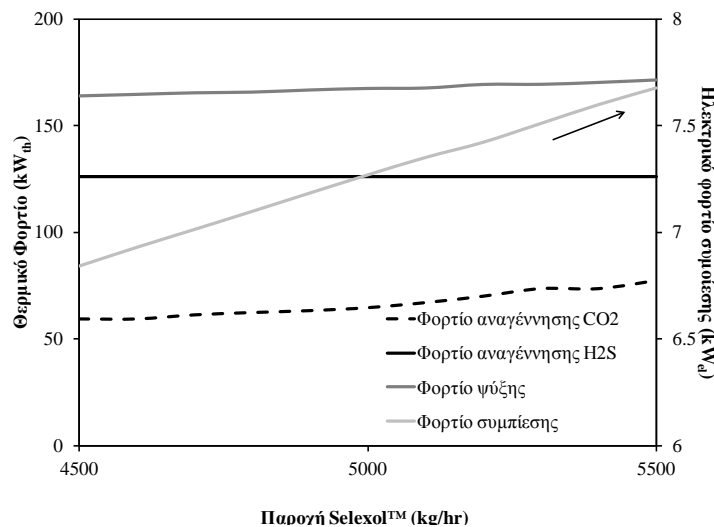
Πίν. 3.4.3.1: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Selexol™

<b>Ψύκτης εισερχόμενου αερίου</b>		<b>Αναγεννητής H<sub>2</sub>S</b>		<b>Διαλύτης Selexol™ Σύσταση (%κ.β.) [7]</b>	
Θερμοκρασία (°C)	45	Πίεση (bar)	4	DEPG	90
		Αριθμός βαθμίδων	5	H <sub>2</sub> O	10
<b>Απορροφητής H<sub>2</sub>S</b>		<b>Αναγεννητής CO<sub>2</sub></b>		<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	
Πίεση (bar)	26.5	Πίεση (bar)	1		0
Αριθμός βαθμίδων	16	Αριθμός βαθμίδων	5		
<b>Απορροφητής CO<sub>2</sub></b>					
Πίεση (bar)	26				
Αριθμός βαθμίδων	16				

Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση της παροχής διαλύτη Selexol™ στο ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> καθώς και στις ενεργειακές καταναλώσεις του συστήματος. Τα διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω:



**Σχήμα 3.4.3.2:** Επίδραση της παροχής Selexol™ προς τον απορροφητή CO<sub>2</sub> στο ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> και στην αναγκαία θερμότητα αναγέννησης.



**Σχήμα 3.4.3.3:** Εξάρτηση του φορτίου αναγέννησης, συμπίεσης και ψύξης από την παροχή Selexol™.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα που προέκυψαν σημειώνεται ότι:

- Όπως είναι αναμενόμενο με αύξηση της παροχής του διαλύτη Selexol™ αυξάνεται και η δέσμευση CO<sub>2</sub>. Πέραν των 5500kg/hr με την δεδομένη σύσταση επέρχεται ξήρανση, δηλαδή ο απορροφητής δέχεται πολύ μεγάλη ποσότητα διαλύτη και σε κάποιες βαθμίδες η παροχή της αέριας φάσης πρακτικά μηδενίζεται και έτσι δεν μπορεί να προχωρήσει στον απαραίτητο καθαρισμό.
- Η ειδική θερμότητα αναγέννησης παραμένει πρακτικά σταθερή, κάτι που παρατηρήθηκε και για το διαλύτη Rectisol™. Το θερμικό φορτίο αναγέννησης μπορεί να αυξάνεται ελαφρά (Σχήμα 3.4.3.3) όμως το ειδικό παραμένει ουσιαστικά σταθερό παρουσιάζοντας πολύ μικρή μεταβολή. Συνυπολογίζοντας τις δύο παρατηρήσεις (διατηρείται σταθερό η

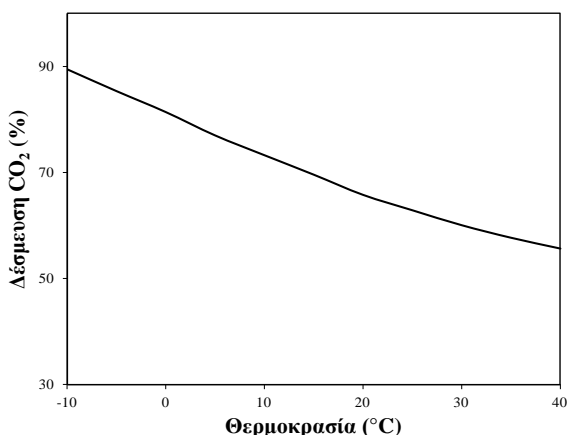


ειδική θερμότητα αναγέννησης ενώ με αύξηση της παροχής αυξάνεται η δέσμευση CO<sub>2</sub>) θα επιλεγεί προφανώς η μεγαλύτερη δυνατή παροχή κατά την οποία μπορεί να υπάρξει ομαλή λειτουργία του συστήματος.

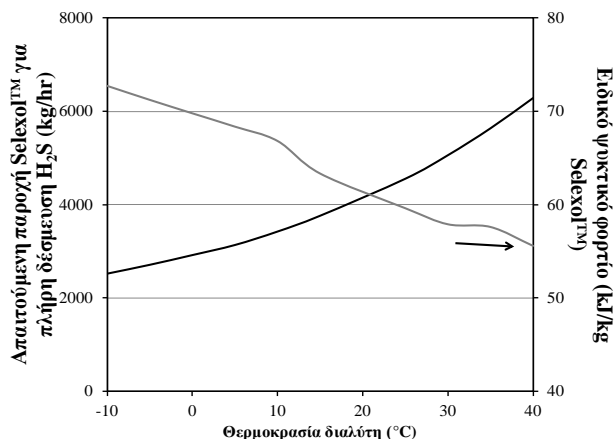
- Διατηρώντας σταθερή την παροχή Selexol™ προς τον απορροφητή H<sub>2</sub>S το αντίστοιχο θερμικό φορτίο αναγέννησης παραμένει αμετάβλητο (Σχήμα 3.4.3.3).
- Παράλληλα με την αύξηση της παροχής έχουμε και αύξηση του φορτίου ψύξης γεγονός απόλυτα λογικό και αναμενόμενο.
- Το φορτίο συμπίεσης παρουσιάζει μια αύξηση λόγω της αύξησης του διακινούμενου διαλύματος, αποτελεί ωστόσο ένα μικρό ποσοστό των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων.

Η τιμή για την παροχή Selexol™ στον απορροφητή CO<sub>2</sub> που επιλέχθηκε είναι **5500 kg/hr**.

Ακολούθως εξετάστηκε η παράμετρος της θερμοκρασίας εισόδου του διαλύτη και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω:



**Σχήμα 3.4.3.4:** Εξάρτηση του ποσοστού δέσμευσης από τη θερμοκρασία του διαλύτη.

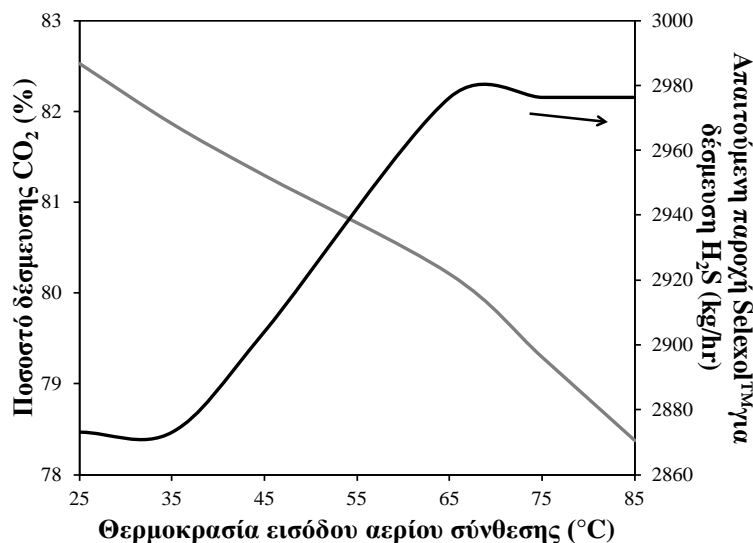


**Σχήμα 3.4.3.5:** Εξάρτηση της απαιτούμενης παροχής Selexol™ για πλήρη δέσμευση H<sub>2</sub>S και του ειδικού ψυκτικού φορτίου από τη θερμοκρασία του διαλύτη.

- Στο σχήμα 3.4.3.4 φαίνεται μια συμπεριφορά του διαλύτη Selexol™ ανάλογη με εκείνη του Rectisol™, δηλαδή με μείωση της θερμοκρασίας αύξηση του ποσοστού δέσμευσης. Και σε αυτήν την περίπτωση βέβαια η επιλογή για την θερμοκρασία του διαλύτη θα γίνει συνυπολογίζοντας και το ειδικό ψυκτικό φορτίο για ψύξη σε αυτήν καθώς και το κόστος της κατάλληλης εγκατάστασης.
- Η απαιτούμενη παροχή Selexol™ για πλήρη δέσμευση του H<sub>2</sub>S μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Το συγκεκριμένο γεγονός εξηγείται απόλυτα από την αύξηση της διαλυτότητας του H<sub>2</sub>S στον διαλύτη όταν η θερμοκρασία εισόδου του στην εγκατάσταση μειωθεί.
- Ταυτόχρονα το ειδικό ψυκτικό φορτίο αυξάνεται όπως είναι απολύτως λογικό όταν ελαττωθεί η θερμοκρασία του διαλύτη.

Λαμβάνοντας υπόψη και τις παραπάνω 3 παρατηρήσεις επιλέγεται ως θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη Selexol™ τους **0 °C**.

Στη συνέχεια η επόμενη παράμετρος λειτουργίας που εξετάστηκε ήταν η θερμοκρασία εισόδου του αερίου σύνθεσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 3.4.3.6:

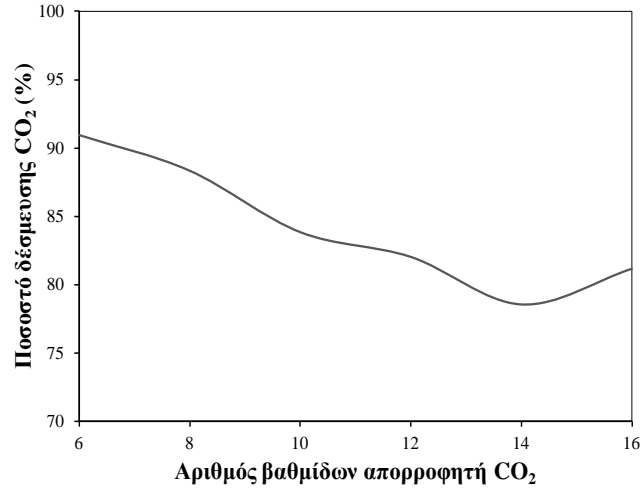


**Σχήμα 3.4.3.6:** Ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> και απαιτούμενη παροχή Selexol™ για πλήρη δέσμευση H<sub>2</sub>S συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου του αερίου σύνθεσης.

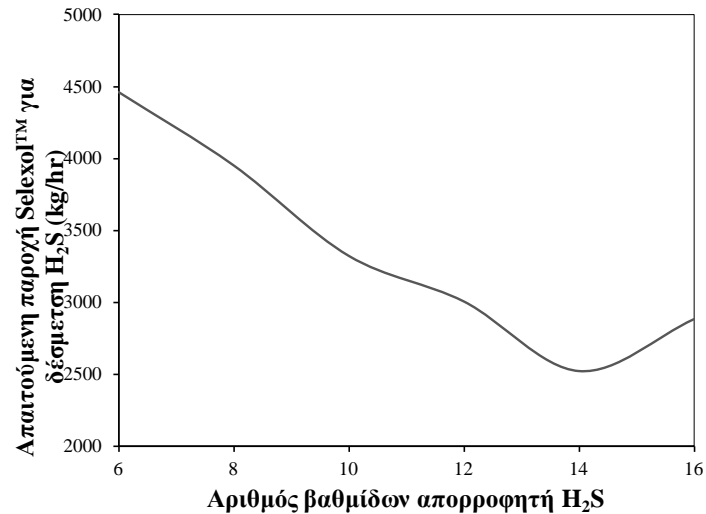
Όσον αφορά το ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> παρατηρείται αύξηση του με ελάττωση της θερμοκρασίας εισόδου του αερίου σύνθεσης. Ειδικότερα για θερμοκρασία 25°C έχουμε αύξηση το υποσύνολο δέσμευσης κατά 1% σε σχέση με την τιμή που υποβλήθηκε για την πραγματοποίηση των προηγούμενων αναλύσεων ευαισθησίας (45°C). Ταυτόχρονα για την ίδια τιμή θερμοκρασίας εισόδου του προς καθαρισμό ρεύματος προκύπτει και η ελάχιστη δυνατή παροχή Selexol™ που απαιτείται για πλήρη καθαρισμό από H<sub>2</sub>S. Με αύξηση της συγκεκριμένης θερμοκρασίας παρατηρείται μια αύξηση στην απαιτούμενη παροχή. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι το θερμοκρασιακό εύρος 25-35°C δεν απαιτεί εγκατάσταση ψυκτικού συστήματος για την επίτευξή του και προϋποθέτει τη χρήση ενός εναλλάκτη θερμότητας που πιθανότατα θα χρησιμοποιεί νερό. Με τον τρόπο αυτό όχι μόνο θα μειώνεται η θερμοκρασία του αερίου εξόδου από τον αεριοποιητή, και συνεπώς με παράλληλη αύξηση της αποδοτικότητας του συστήματος, αλλά θα γίνεται και ανάκτηση θερμότητας η οποία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σε προθέρμανση του διαλύματος κατά τη διαδικασία της αναγέννησής του.

Η επιλεγόμενη θερμοκρασία εισόδου του αερίου σύνθεσης στην εγκατάσταση καθαρισμού Selexol™ είναι **30°C**.

Εν συνεχεία επελέγη η βέλτιστη τιμή του αριθμού βαθμίδων και των δύο απορροφητών.



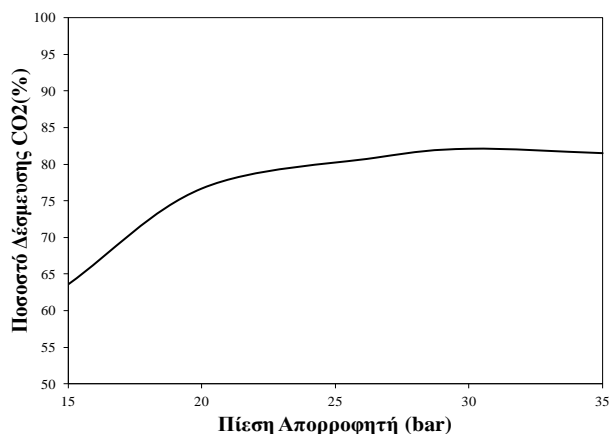
**Σχήμα 3.4.3.7:** Εξάρτηση του ποσοστού δέσμευσης CO<sub>2</sub> και της αναγκαίας παροχής Selexol™ για πλήρη δέσμευση του H<sub>2</sub>S από τον αριθμό των βαθμίδων του απορροφητή H<sub>2</sub>S.



**Σχήμα 3.4.3.8:** Εξάρτηση του ποσοστού δέσμευσης CO<sub>2</sub> από τον αριθμό των βαθμίδων του απορροφητή CO<sub>2</sub>.

Όπως γίνεται φανερό στο παραπάνω σχήμα (3.4.3.7) με μείωση των βαθμίδων του απορροφητή CO<sub>2</sub> παρατηρείται αύξηση του ποσοστού δέσμευσης. Επειδή όμως όπως προαναφέρθηκε οι απορροφητές έχουν συνήθως τουλάχιστον 10 βαθμίδες θα πρέπει να αποκλειστούν οι μικρότερες τιμές. Μια ανάλογη τάση παρατηρείται και με την παροχή που απαιτείται για πλήρη δέσμευση του υδρόθειου, με ιδανική τιμή για τον αντίστοιχο απορροφητή τις 14 βαθμίδες.

Επιλέγοντας με τα αντίστοιχα κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν και στην αντίστοιχη ανάλυση ευαισθησίας του διαλύτη Rectisol™ προκρίθηκαν οι εξής τιμές: **14 βαθμίδες** για τον απορροφητή H<sub>2</sub>S και **10 βαθμίδες** για τον αντίστοιχο CO<sub>2</sub>.

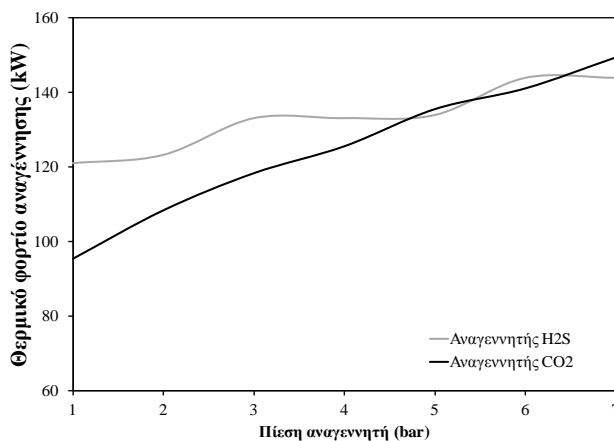


**Σχήμα 3.4.3.9:** Εξάρτηση του ποσοστού δέσμησης CO<sub>2</sub> από την πίεση του απορροφητή H<sub>2</sub>S.

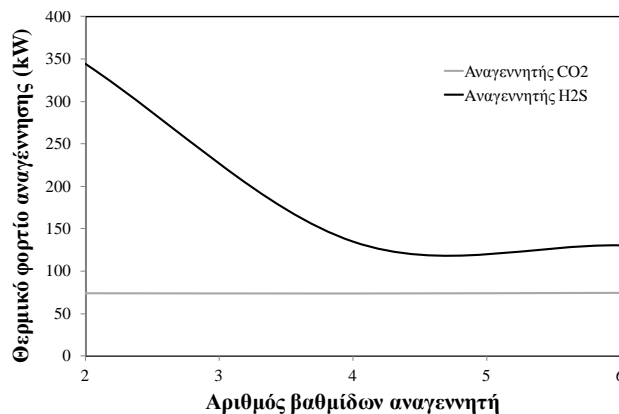
Όπως και στην περίπτωση του διαλύτη Rectisol™ θεωρήθηκε ότι η πτώση πίεσης από τον πρώτο απορροφητή ανέρχεται στα 0.5 bar. Στο σχήμα 3.4.3.9 αποτυπώνεται η αύξηση του ποσοστού δέσμησης CO<sub>2</sub> κατά την αύξηση της πίεσης λειτουργίας των απορροφητών γεγονός που αναλύθηκε κατά την παρουσίαση της λειτουργίας των μονάδων φυσικής διεργασίας. Πριν επιλεγεί η πίεση λειτουργίας πρέπει να ληφθεί υπόψη τυχόν φορτίο συμπίεσης σε περίπτωση που χρειαστεί να αυξηθεί η πίεση του εξερχόμενου από τον αεριοποιητή αερίου σύνθεσης.

Συνοπλοποιώντας όλα τα παραπάνω θεωρείται ότι η πίεση λειτουργίας του απορροφητή H<sub>2</sub>S ανέρχεται σε **26.5 bar** και του απορροφητή CO<sub>2</sub> σε **26 bar** αντίστοιχα.

Τέλος διεξήχθη ανάλυση ευαισθησίας για τη επιρροή της πίεσης λειτουργίας των αναγεννητών και των βαθμίδων στα θερμικά φορτία τους, για δεδομένη δέσμηση H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub>.



**Σχήμα 3.4.3.10:** Θερμικά φορτία αναγέννησης στους απορροφητές H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub> συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας τους.



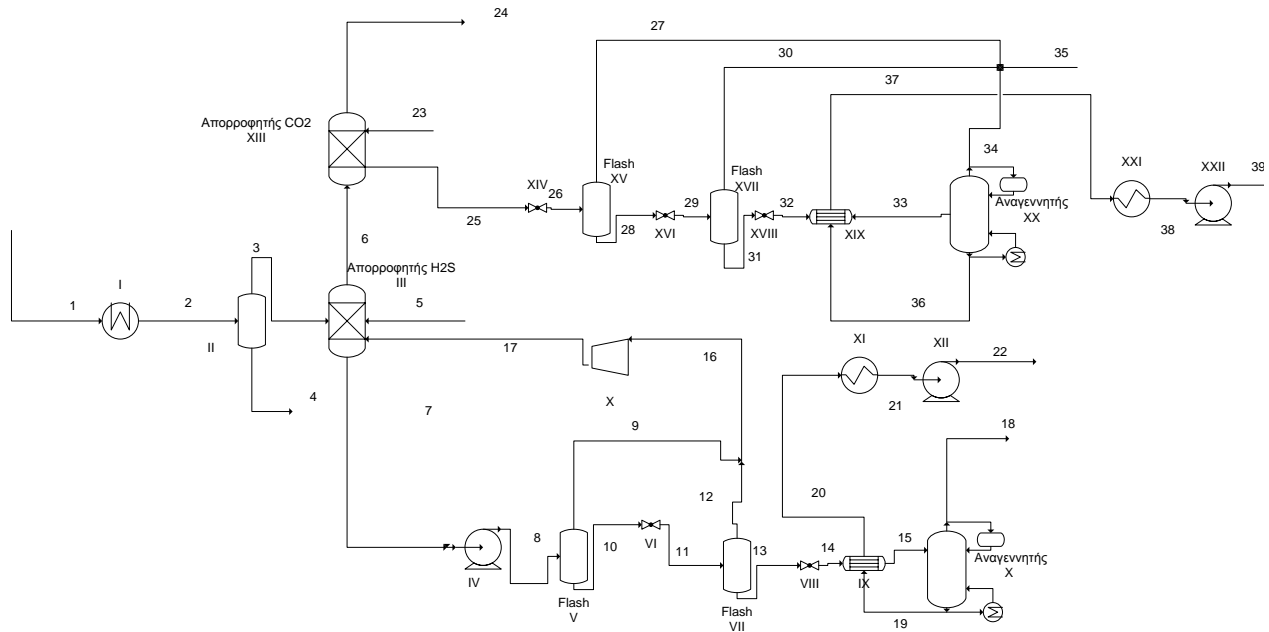
**Σχήμα 3.4.3.11:** Θερμικά φορτία αναγέννησης στους απορροφητές H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub> συναρτήσει των βαθμίδων τους.

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.4.3.10 με μείωση της πίεσης λειτουργίας των αναγεννητών μειώνονται σημαντικά και τα αντίστοιχα θερμικά φορτία που απαιτούνται για την πλήρη αναγέννηση των διαλυμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι όσο η πίεση είναι ψηλά, τόσο ο διαλύτης δυσκολεύεται να αποχωριστεί τις διαλυμένες ουσίες σ' αυτόν (H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub>). Η ενεργειακές όμως απαιτήσεις για την ακόλουθη συμπίεση των ρευμάτων ενδέχεται να αντισταθμίσουν το πλεονέκτημα που αποδίδει η μείωση της πίεσης.

Αντίστοιχα για αύξηση των βαθμίδων του αναγεννητή H<sub>2</sub>S παρατηρείται μείωση του αντίστοιχου απαιτούμενου θερμικού φορτίου, και παράλληλα το φορτίο του αναγεννητή CO<sub>2</sub> παραμένει πρακτικά σταθερό.

Για τους προαναφερθέντες λόγους θα γίνει σχεδιασμός με **5 βαθμίδες** και για τους δύο απορροφητές και η πίεση λειτουργίας τους θα ανέρχεται σε **1 bar**.

Έχοντας υπολογίσει όλες τις παραμέτρους λειτουργίας (Πίν. 3.4.3.2) παρουσιάζεται ο πίνακας 3.4.3.3 με τα αποτελέσματα των ρευμάτων της διεργασίας



Σχήμα 3.4.3.1: Διαγραμματική απεικόνιση διεργασίας

Πίν. 3.4.3.2: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Selexol™

Ψύκτης εισερχόμενου αερίου		Αναγεννητής H <sub>2</sub> S		Διαλύτης Selexol™ Σύσταση (%κ.β.) [7]	
Θερμοκρασία (°C)	30	Πίεση (bar)	1	DEPG	90
		Αριθμός βαθμίδων	5	H <sub>2</sub> O	10
Απορροφητής H <sub>2</sub> S		Αναγεννητής CO <sub>2</sub>		Θερμοκρασία (°C)	
Πίεση (bar)	26.5	Πίεση (bar)	1	0	
Αριθμός βαθμίδων	14	Αριθμός βαθμίδων	5		
Απορροφητής CO <sub>2</sub>					
Πίεση (bar)	26				
Αριθμός βαθμίδων	10				

Πίν. 3.4.3.3: Πίνακας αποτελεσμάτων μοντελοποίησης

Ρεύμα	Σύντομη Περιγραφή	P (bar)	T (°C)	Παροχή (kmol/hr)	Στοιχειακή ανάλυση (%)									
					CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>	DEPG	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	COS
1	Αέριο προς επεξεργασία χωρίς WGS	27.00	150.00	28.93	25.62	26.30	17.23	22.59	1.01	0.00	1.25	5.76	0.01	0.23
2	Αέριο μετά από ψύκτη I	27.00	30.00	28.93	25.62	26.30	17.23	22.59	1.01	0.00	1.25	5.76	0.01	0.23
3	Αέριο προϊόν Flash II	27.00	30.00	23.98	30.87	31.74	0.19	27.26	1.22	0.00	1.49	6.95	0.01	0.28
4	Συμπύκνωμα Flash II	27.00	30.00	4.96	0.25	0.00	99.65	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.01	0.01
5	Selexol™ προς απορροφητή III	26.50	0.00	17.48	0.00	0.00	63.33	0.00	0.00	36.67	0.00	0.00	0.00	0.00
6	Αέριο προϊόν απορροφητή III	26.50	18.53	22.48	27.89	33.91	0.12	29.15	1.31	0.00	0.00	7.43	0.00	0.19
7	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> S Selexol™	26.50	24.09	19.56	8.21	0.09	56.68	0.16	0.02	32.76	1.88	0.03	0.01	0.15
8	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S Selexol™ μετά από αντλία IV	28.00	24.12	19.56	8.21	0.09	56.68	0.16	0.02	32.76	1.88	0.03	0.01	0.15
9	Αέριο προϊόν Flash V	43.00	23.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	Συμπύκνωμα Flash V	43.00	23.31	19.56	8.21	0.09	56.68	0.16	0.02	32.76	1.88	0.03	0.01	0.15
11	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S Sel.™ μετά από στρ/βαλ. VI	8.00	22.83	19.56	8.21	0.09	56.68	0.16	0.02	32.76	1.88	0.03	0.01	0.15
12	Αέριο προϊόν Flash VI	8.00	22.83	0.32	79.03	5.33	0.42	8.95	0.83	0.00	2.91	1.75	0.02	0.77
13	Συμπύκνωμα Flash VI	8.00	22.83	19.24	7.04	0.00	57.62	0.02	0.00	33.31	1.86	0.00	0.01	0.14
14	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S Sel.™ μετά από στρ/βαλ. VII	4.00	19.03	19.24	7.04	0.00	57.62	0.02	0.00	33.31	1.86	0.00	0.01	0.14
15	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S Selexol™ μετά εναλλάκτη IX	4.00	145.63	19.24	7.04	0.00	57.62	0.02	0.00	33.31	1.86	0.00	0.01	0.14
16	Συνολικό αέριο προϊόν από flashes ανακυκλοφορίας	8.00	22.83	0.32	79.03	5.33	0.42	8.95	0.83	0.00	2.91	1.75	0.02	0.77
17	Συνολικό αέριο προϊόν από flashes μετά από συμπ XI	26.50	25.00	0.59	80.88	5.20	0.42	8.38	0.80	0.00	1.82	1.67	0.01	0.81
18	Αέριο προϊόν αναγεννητή X	1.00	124.21	3.16	42.79	0.03	44.58	0.11	0.02	0.25	11.29	0.02	0.07	0.84
19	Αναγεννημένο Selexol™	1.00	161.12	16.08	0.00	0.00	60.19	0.00	0.00	39.81	0.00	0.00	0.00	0.00
20	Αναγεννημένο Selexol™ μετά τον εναλλάκτη IX	1.00	33.92	16.08	0.00	0.00	60.19	0.00	0.00	39.81	0.00	0.00	0.00	0.00
21	Αναγεννημένο Selexol™ μετά τον ψύκτη XII	1.00	0.00	16.08	0.00	0.00	60.19	0.00	0.00	39.81	0.00	0.00	0.00	0.00
22	Αναγεννημένο Selexol™ μετά τον συμπιεστή XIII	26.00	0.49	16.08	0.00	0.00	60.19	0.00	0.00	39.81	0.00	0.00	0.00	0.00
23	Selexol™ προς απορροφητή XIV	26.00	0.00	52.59	0.00	0.00	63.33	0.00	0.00	36.67	0.00	0.00	0.00	0.00
24	Αέριο προϊόν απορροφητή XIV	26.00	9.22	17.29	7.86	43.70	0.09	37.20	1.62	0.00	0.00	9.52	0.00	0.00
25	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ από απορροφητή XIV	26.00	18.46	57.78	8.50	0.12	57.66	0.21	0.02	33.38	0.00	0.04	0.00	0.07
26	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά τη στρ/βαλ. XV	4.00	13.42	57.78	8.50	0.12	57.66	0.21	0.02	33.38	0.00	0.04	0.00	0.07
27	Αέριο προϊόν Flash XVI	4.00	13.42	2.17	88.77	3.10	0.61	5.47	0.55	0.00	0.00	1.05	0.00	0.45
28	Συμπύκνωμα Flash XVI	4.00	13.42	55.61	5.36	0.00	59.88	0.01	0.00	34.68	0.00	0.00	0.00	0.06
29	Συμπύκνωμα Flash XVI μετά από στρ/βαλ. XVII	2.00	9.74	55.61	5.36	0.00	59.88	0.01	0.00	34.68	0.00	0.00	0.00	0.06
30	Αέριο προϊόν Flash XVII	2.00	9.74	1.18	97.73	0.09	1.08	0.36	0.08	0.00	0.00	0.05	0.00	0.61
31	Συμπύκνωμα Flash XVIII	2.00	9.74	54.43	3.37	0.00	61.16	0.00	0.00	35.43	0.00	0.00	0.00	0.05
32	Συμπύκνωμα Flash XVIII μετά από στρ/βαλ. XIX	1.00	6.77	54.43	3.37	0.00	61.16	0.00	0.00	35.43	0.00	0.00	0.00	0.05
33	Πλούσιο σε CO <sub>2</sub> Selexol™ μετά εναλλάκτη XX	1.00	144.56	54.43	3.37	0.00	61.16	0.00	0.00	35.43	0.00	0.00	0.00	0.05
34	Συνολικό ανακτημένο CO <sub>2</sub>	1.00	143.13	5.96	30.75	0.00	68.06	0.00	0.00	0.75	0.01	0.00	0.00	0.44
35	Συνολικό αέριο προϊόν από Flashes (CO <sub>2</sub> )	1.00	112.32	9.31	52.76	0.74	43.85	1.32	0.14	0.48	0.00	0.25	0.00	0.46
36	Αναγεννημένο Selexol™	1.00	161.05	48.48	0.00	0.00	60.31	0.00	0.00	39.69	0.00	0.00	0.00	0.00
37	Αναγεννημένο Selexol™ μετά τον εναλλάκτη XX	1.00	21.77	48.48	0.00	0.00	60.31	0.00	0.00	39.69	0.00	0.00	0.00	0.00
38	Αναγεννημένο Selexol™ μετά τον ψύκτη XXI	1.00	0.00	48.48	0.00	0.00	60.31	0.00	0.00	39.69	0.00	0.00	0.00	0.00
39	Αναγεννημένο Selexol™ μετά τον συμπιεστή XXII	26.00	0.49	48.48	0.00	0.00	60.31	0.00	0.00	39.69	0.00	0.00	0.00	0.00

Πίν. 3.4.3.4: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων

Παροχή Selexol™ (kmol/hr)		Στοιχειομετρική σύσταση (%)	Αέριο εισόδου	Καθαρισμένο αέριο	Αέριο εξόδου αναγεννητή H <sub>2</sub> S	Αέριο εξόδου αναγεννητή CO <sub>2</sub>
Απορροφητής H <sub>2</sub> S	17.48	<b>CO<sub>2</sub></b>	25.62	7.86	42.79	52.76
Απορροφητής CO <sub>2</sub>	52.59	<b>H<sub>2</sub></b>	26.30	43.7	0.04	0.74
Σύνολο	70.07 (7993 kg/hr)	<b>H<sub>2</sub>O</b>	17.23	0.09	44.58	43.85
		<b>CO</b>	22.59	37.2	0.11	1.32
<b>Θερμικό φορτίο αναγέννησης(kW<sub>th</sub>)</b>		<b>CH<sub>4</sub></b>	1.01	1.62	0.02	0.14
Απορροφητής H <sub>2</sub> S	50.7	<b>DEPG</b>	0.00	0.00	0.25	0.48
Απορροφητής CO <sub>2</sub>	77.67	<b>H<sub>2</sub>S</b>	1.25	0.00	11.29	0.00
Σύνολο	128.37	<b>N<sub>2</sub></b>	5.76	9.52	0.02	0.25
		<b>NH<sub>3</sub></b>	0.01	0.00	0.07	0.00
<b>Ψυκτικό φορτίο (kW<sub>th</sub>)</b>		<b>COS</b>	0.23	0.00	0.84	0.46
64		<b>Παροχή (kmol/hr)</b>	28.93	17.29	3.16	9.31
		<b>P (bar)</b>	27.00	26.00	1.00	1.00
<b>Ηλεκτρικό φορτίο συμπίεσης (kW<sub>e</sub>)</b>		<b>T (°C)</b>	150.00	9.22	124.21	112.32
	5.8					

Όπως αποτυπώνεται στον πίνακα 3.4.3.4 παρατηρείται τελικά μικρότερο ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> με τη διεργασία Selexol™ όμως τα αέρια που προκύπτουν από τον καθαρισμό των διαλυμάτων παρουσιάζουν «καλύτερη» σύσταση. Το αέριο προϊόν του αναγεννητή H<sub>2</sub>S έχει μεγαλύτερο λόγο H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> λόγω της μεγάλης επιλεκτικότητας του διαλύτη. Το αντίστοιχο ρεύμα του δεύτερου αναγεννητή είναι καθαρό από διαλύτη. Το γεγονός αυτό εξηγείται από τη μεγάλη θερμοκρασία βρασμού του Selexol™ καθώς μην προσεγγίζοντας την δεν «περνάει» αυτό στην αέρια φάση.

Πίν. 3.4.3.5: Ενεργειακή σύγκριση μοντέλων

	Rectisol™	Selexol™
<b>Θερμικό φορτίο αναγέννησης(kW)</b>		
Απορροφητής H <sub>2</sub> S	85	50.7
Απορροφητής CO <sub>2</sub>	55.9	80.9
Σύνολο	140.9	131.60
<b>Ψυκτικό φορτίο (kW)</b>		
	245.8	61



Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η διεργασία Selexol™ ενεργειακά είναι πιο συμφέρουσα. Αν και η τιμή του θερμικού φορτίου αναγέννησης είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της Rectisol™ αυτό συνέβη καθώς απαιτήθηκε μεγαλύτερο φορτίο συμπίκνωσης του αναγεννητή λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού της μεθανόλης συγκριτικά με του DEPG. Εν ολίγοις ο λόγος Θερμικό φορτίο αναγέννησης/Φορτίο συμπίκνωσης αναγεννητή είναι αρκετά μεγαλύτερο για τη διεργασία Selexol™ δίνοντας της σε αυτόν τον τομέα ένα μειονέκτημα. Αντίθετα όπως παρατηρείται από τα φορτία ψύξης η Selexol™ υπερिशύει απόλυτα.

Τέλος όπως και στην περίπτωση του διαλύτη Rectisol παρουσιάστηκαν τα ρεύματα για την περίπτωση αναγέννησης με χρήση αζώτου (πίν. 3.4.3.6).

*Πίν. 3.4.3.6: Αποτελέσματα μοντέλου εκγύμνωσης με χρήση αζώτου.*

Στοιχειομετρική σύσταση (%)	Αέριο εισόδου	Αέριο εξόδου	Αέριο εξόδου αναγεννητή H <sub>2</sub> S	Αέριο εξόδου αναγεννητή CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	25.62	7.86	6.75	52.32
H <sub>2</sub>	26.30	43.70	0.00	0.85
H <sub>2</sub> O	17.23	0.09	1.91	1.47
CO	22.59	37.20	0.02	1.46
CH <sub>4</sub>	1.01	1.62	0.00	0.16
DEPG	0.00	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> S	1.25	0.00	1.19	0.00
N <sub>2</sub>	5.76	9.52	89.99	43.42
NH <sub>3</sub>	0.01	0.00	0.00	0.00
COS	0.23	0.00	0.13	0.33
Παροχή (kmol/hr)	28.93	17.29	30.41	8.03
P (bar)	27.00	26.00	1.00	2.00
T (°C)	150.00	9.22	5.77	9.03

<b>Παροχή N<sub>2</sub> (kmol/hr)</b>	
Απορροφητής H <sub>2</sub> S	27.38
Απορροφητής CO <sub>2</sub>	3.49
Σύνολο	30.86

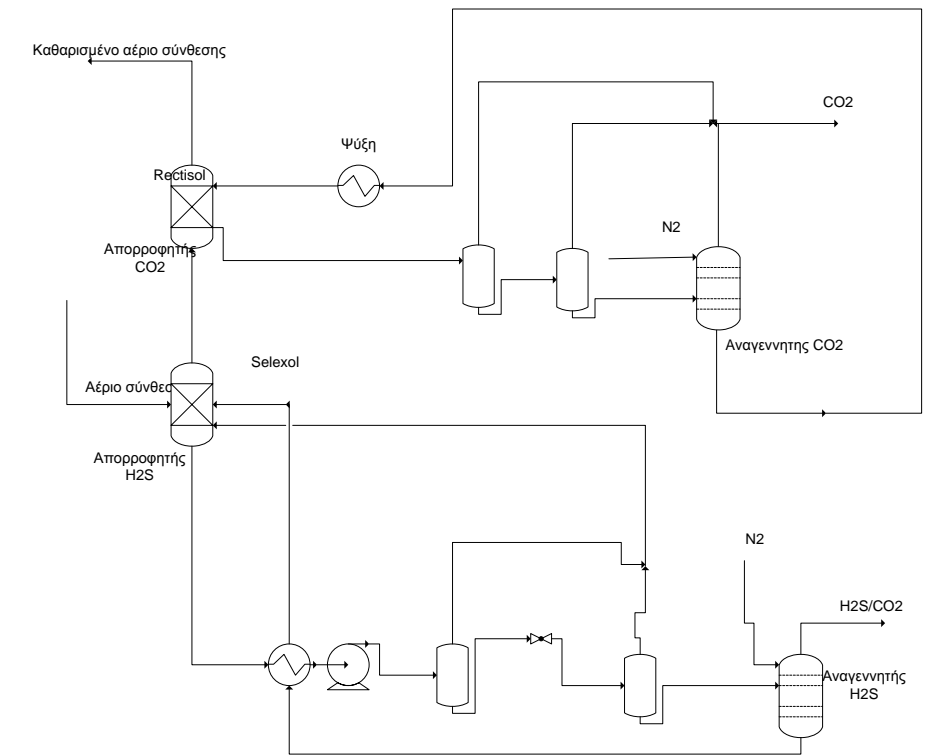
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### Συμπεράσματα

Η αεριοποίηση του black liquor αποτελεί μια σχετικά νέα εφαρμογή. Οι ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει το αέριο προϊόν της συγκεκριμένης τεχνικής εκμετάλλευσης του black liquor εξ αιτίας της αλληλεπίδρασης των ανόργανων της τέφρας έχουν αποτελέσει μέχρι στιγμής ανασταλτικό παράγοντα για τη μελέτη της σε περιβάλλον AspenPlus™. Παρόλ' αυτά μέσω της εξέτασης όλων των παραμέτρων που αναλύθηκαν διεξοδικά στο κεφάλαιο 2, κατέστη δυνατή τόσο η πρόβλεψη του προκύπτοντος αερίου σύνθεσης όσο και η ποιοτική πρόβλεψη του τήγματος.

Στη συνέχεια μοντελοποιήθηκαν οι διεργασίες φυσικής απορρόφησης Rectisol™ και Selexol™. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [44] η μοντελοποίηση των δύο διεργασιών μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η διεργασία Selexol™ παρουσιάζει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα στην απορρόφηση του H<sub>2</sub>S αντί του CO<sub>2</sub>. Αντίθετα η Rectisol™ μπορεί να δεσμεύσει μεγαλύτερο ποσοστό της αρχικής ποσότητας CO<sub>2</sub> ενώ απαιτεί και μικρότερο λόγο (θερμικού φορτίου αναγέννησης)/(φορτίο συμπύκνωσης) κατά την αναγέννηση του «πλουσίου» διαλύματος. Σημαντικό μειονέκτημα της είναι ότι λειτουργεί σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες έχοντας με αυτόν τον τρόπο μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις ψύξης οι οποίες μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να αντισταθμίσουν το πλεονέκτημα που παρουσιάζει στο θερμικό φορτίο αναγέννησης. Τέλος, σύμφωνα με την όλη διερεύνηση στο θέμα των δύο φυσικών διεργασιών, η βέλτιστη από πλευράς απόδοσης και ενεργειακών καταναλώσεων, λύση για τη δέσμευση και ανάκτηση CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S θα ήταν αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1, δηλαδή μια μονάδα η οποία στο τμήμα της δέσμευσης H<sub>2</sub>S θα λειτουργούσε με Selexol™ και η αναγέννηση θα πραγματοποιούνταν με έγχυση N<sub>2</sub> ενώ το τμήμα δέσμευσης CO<sub>2</sub> θα λειτουργούσε με το διαλύτη Rectisol™.

Οι μοντελοποιήσεις και των τριών διεργασιών έχουν τη δυνατότητα να αποτελέσουν εργαλεία-τιμήματα για την ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου συστήματος εκμετάλλευσης black liquor, καθαρισμού του προκύπτοντος αερίου, δέσμευσης και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> καθώς και ανακύκλωσης του περιεχόμενου στο H<sub>2</sub>S θείου.



**Σχήμα 4.1:** Προτεινόμενη εγκατάσταση για δέσμευση και ανάκτηση CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S.

Για δεδομένη παροχή Rectisol™ (1600kg/hr) και απαιτούμενη παροχή Selexol™ ώστε να υπάρχει πλήρης δέσμευση H<sub>2</sub>S προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πιν. 4.1

**Δέσμευση CO<sub>2</sub> (%)**

91.97

**Ενεργειακές καταναλώσεις ψύξης (kW)**

54

Η δέσμευση CO<sub>2</sub> είναι μικρότερη του διαλύτη Rectisol™ καθώς ο απορροφητής Selexol™ δεσμεύει λιγότερο CO<sub>2</sub>. Μοναδικές ενεργειακές καταναλώσεις του συστήματος πέρα από εκείνης συμπίεσης είναι οι ψύξης οι οποίες και παρουσιάζονται.

## Προτεινόμενη μελλοντική εργασία

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η μοντελοποίηση των συγκεκριμένων διεργασιών αφορά τμήματα ενός συστήματος παραγωγής αερίου σύνθεσης, καθαρισμού του και εν συνεχεία εκμετάλλευσης του ή και αποθήκευσης του προκύπτοντος αερίου. Σε περίπτωση δημιουργίας της συγκεκριμένης μονάδας γεννάται η ανάγκη για πρόβλεψη του παραγόμενου αερίου ή και της ενέργειας σε τυχόν εκμετάλλευσή του, ώστε να καταστεί δυνατή η πρόβλεψη της βιοσιμότητάς της. Με αφορμή τα παραπάνω θα ήταν δυνατή στο μέλλον η μοντελοποίηση του συνόλου της εγκατάστασης ως ένα χρήσιμο εργαλείο για επιχειρηματικές δραστηριότητες ειδικότερα σε χώρες με ανεπτυγμένη την βιομηχανία χάρτου.

Πέραν όμως της δυνατότητας λειτουργίας σε μια ευρύτερη βιομηχανική μονάδα εκμετάλλευσης black liquor τα αναπτυχθέντα μοντέλα φυσικής απορρόφησης έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν σε οποιαδήποτε βιομηχανική εγκατάσταση καθαρισμού. Για το λόγο αυτό θα ήταν προτεινόμενη η τεχνοοικονομική μελέτη της συμπεριφοράς τους για διάφορες συνθήκες λειτουργίας.

Στο κομμάτι της μοντελοποίησης της αεριοποίησης του black liquor θα ήταν χρήσιμη η επαλήθευση των αποτελεσμάτων όσον αφορά στη ακριβή σύσταση του green liquor καθώς στην παρούσα εργασία αυτό δεν ήταν δυνατό λόγω απουσίας έγκυρων δεδομένων. Ποιοτικά, στο συγκεκριμένο μοντέλο η σύσταση του green liquor είναι αυτή που συναντάται στη βιβλιογραφία, όμως είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η ακριβής ποσότητα του NaOH και Na<sub>2</sub>S στην περίπτωση που εξεταστεί το σύστημα μετατροπής του σε white liquor.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### Βιβλιογραφία

- [1] Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing, Chunshan Song, USA, 2006
- [2] Role of renewable energy sources in environmental protection: A review, N.L. Panwar, S.C. Kaushik, Surendra Kothari, India, 2011
- [3] [http://www.etcpitea.se/blg/document/PBLG\\_or\\_RB.pdf](http://www.etcpitea.se/blg/document/PBLG_or_RB.pdf)
- [4] M. Naqvi, J. Yan, E. Dahlquist. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8001–8015
- [5] Joelsson, J., Gustavsson, L., 2008. CO<sub>2</sub> emission and oil use reduction through black liquor gasification and energy efficiency in pulp and paper industry. *Resources, Conservation and Recycling* 52, 747–763
- [6] Marcelo Cardoso, Éder Domingos de Oliveira, Maria Laura Passos. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills, *Fuel* 88 (2009) 756–763
- [7] Lindberg D. Thermochemistry and melting properties of alkali mixtures in black liquor conversion processes, Academic dissertation (2007)
- [8] Kevin Whitty, Rainer Backman, Mikko Hupa. Influence of char formation conditions of pressurized black liquor gasification rates, *Carbon* Vol. 36, No. 11, pp. 1683–1692, 1998
- [9] Woei L. Saw , Graham J. Nathan ,Peter J. Ashman ,Zeyad T. Alwahabi , Mikko Hupa. Simultaneous measurement of the surface temperature and the release of atomic sodium from a burning black liquor droplet, *Combustion and Flame* 157 2010 769–777
- [10] Andrej Macek. Research on combustion of black-liquor drops, *Progress in Energy and Combustion Science* 25 (1999) 275–304
- [11] Kevin Whitty, Rainer Backman, Mikko Hupa. Influence of pressure on pyrolysis of black liquor: 1. Swelling, *Bioresource Technology* 99 (2008) 663–670
- [12] A. Gomez-Barea, B. Leckner. Modeling of biomass gasification in fluidized bed, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 2010 444–509
- [13] Maniatis K.. Progress in biomass gasification: an overview. In: Bridgwater AV, editor. *Progress in thermochemical biomass conversion*. London: Blackwell Science; 2001. p. 1–31.
- [14] N. Berglin, T. Berntsson. CHP in the pulp industry using black liquor gasification: thermodynamic analysis, *Applied Thermal Engineering* 18 (1998) 947-961
- [15] Li, J. and van Heiningen, A. R. P.. Mass transfer limitations in gasification of black liquor char by CO<sub>2</sub>, *J. Pulp Paper Sci.*, 1986, **12**(5), 146
- [16] Li, J. and van Heiningen, A. R. P.. Reaction kinetics of gasification of black liquor char, *Can. J. Chem. Eng.*, 1989, **67**, 693–697

- [17] Henrik Wiinikka, Per Carlsson, Fredrik Granberg, Johan Lofstrom, Magnus Marklund, Ragnar Tegman, Mats Lindblom, Rikard Gebart. Design and methodology of a high temperature gas sampling system for pressurized black liquor gasification, *Fuel* 89 2010 2583–2591
- [18] <http://www.gasification.eu/main.php?id=21>
- [19] Magnus Marklund, Ragnar Tegman, Rikard Gebart. CFD modelling of black liquor gasification: Identification, *Fuel* 86 (2007) 1918–1926
- [20] Higan C, van der Burgt M.. Gasification. Amsterdam: Gulf Professional Publishers/Elsevier Science; 2008
- [21] Fallavollita, J., Avedesian, M., Mujumdar, A.. 1987. Kraft black liquor recovery in a fluidized bed. Part I: a review. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 65, 812–817
- [22] M. Mansour et al.. Pulse-enhanced indirect gasification for black liquor recovery, in: Preprints of the 1989 International Chemical Recovery Conference, Ottawa, Canada, 1989, pp. 217-221
- [23] J.E. Kignell. Swedish Patent No. SE448173, 1987
- [24] L.L. Stigsson. A new concept for kraft recovery, in: Preprints of the 1989 International Chemical Recovery Conference, Ottawa, Canada, 1989, pp. 191-193
- [25] Kari Saviharju. Black liquor gasification: Results from laboratory and rig tests, *Bioresource Technology* 46 (1993) 145-151
- [26] Per Carlsson, Magnus Marklund, Erik Furusjö, Henrik Wiinikka, Rikard Gebart. Black Liquor Gasification - -CFD Model Predictions Compared with Measurements, Energy Technology Centre Pitea, Chemrec AB
- [27] IEA Bioenergy. Black liquor gasification, Summary and Conclusions from the IEA ExCo54 Bioenergy Workshop, September 2007
- [28] Long Menga, Yuan-Yuan Duan, Xiao-Dong Wang. Binary interaction parameter *kij* for calculating the second cross-virial coefficients of mixtures, China, 2007
- [29] S.R.Lee, K.M Nichols. CO<sub>2</sub> gasification of kraft black liquor char in a fixed bed reactor, Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia, USA, May 1992
- [30] <http://faostat.fao.org/site/626/DesktopDefault.aspx?PageID=626#anchor>
- [31] K. Lindedahl. Chemical reactions in kraft pulping, 2008
- [32] Viboon Sricharoenchaikul, Wm. James Frederick Jr., Pradeep Agrawal. Carbon distribution in char residue from gasification of kraft black liquor
- [33] Gustav Lindberg, Anders Larsson, Mathias Raberg, Dan Bostrom, Rainer Back man, Anders Nordin. Determination of thermodynamic properties of Na<sub>2</sub>S using solid-state EMF measurements, Sweden, 2006
- [34] A Cost-Benefit Assessment of Biomass Gasification Power Generation in the Pulp and Paper Industry, Princeton University, 2003
- [35] Aspen™ Physical Property Methods
- [36] Mikko Hupa. Recovery Boilers chemical principles, Tapi Kraft Recovery Short Course, 163-1 73 (1993)

- [37] A. O. S. Costa, E. C. Biscaia, Jr., E. L. Lima. Mathematical description of the kraft recovery boiler furnace, Rio de Janeiro, Brazil
- [38] Rosa Domenichini, Franco Gasparini, Paolo Cotone. Techno-Economic Evaluation of Biomass Fired or Co-Fired Power Plants with Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture, Stanley Santos, Italy
- [39] Howard Herzog, Elisabeth Drake, Eric Adams. CO<sub>2</sub> Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change, Cambridge, MA, January 1997
- [40] Mohamed Kanniche, René Gros-Bonnivard, Philippe Jaud, Jose Valle-Marcos, Jean-Marc Amann, Chakib Bouallou. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture, Paris, France, 2008
- [41] Lars Olof Nord, Rahul Anantharaman, Olav Bolland. Design and off-design analyses of a pre-combustion CO<sub>2</sub> capture process in a natural gas combined cycle power plant, Trondheim, Norway, 2008
- [42] B.J.P. Buhre, L.K. Elliott, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation Australia, 2004
- [43] Howard Herzog, Jerry Meldon, Alan Hatton. Advanced Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture, April 2009
- [44] Barry Burr and Lili Lyddon. A comparison of physical solvents for acid gas removal, Texas, USA
- [45] Kay Damen, Martijn van Troost, Andre' Faaij, Wim Turkenburg. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies The Netherlands, 2005
- [46] David deMontigny. Post-combustion capture, 2008
- [47] J.C.M. Pires, F.G Martins, Alvim-Ferraz, M. Simoes. Recent developments on carbon capture and storage: An overview, Portugal
- [48] Abass A. Olajire. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications e A review, Nigeria,
- [49] Arthur Kohl, Richard Nielsen. Gas purification, Gulf Publishing Company, USA, 1997
- [50] William Breck\*eneridge, Allan Holiday, James O Y Ong, Curtis Sharp. Use of Selexol Process in Coke Gasification to Ammonia Project Presented at the Laurence Reid Gas Conditioning Conference, February 27-March 1, 2000, The University of Oklahoma, Norman, Oklahoma
- [51] Roger A. Dewing, Sean Waring, David Burns. Adapting British Gas LNG Facilities to Varying Gas Compositions: The SELEXOL Process and Cryogenic Separation
- [52] Richard Noble, Patricia Terry. Principles of Chemical Separations with Environmental Applications, Cambridge University Press, 2004
- [53] Engineering advanced, Power plant carbon capture with CHEMCAD, rev. 031109
- [54] Rosalyn A. Preston. A computer model of the Rectisol process using the Aspen simulator, Massachusetts Institute of Technology, USA, 1981

- [55] C. Descamps, C. Bouallou, M. Kanniche. Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) power plant including CO<sub>2</sub> removal, Paris, France, 2006
- [56] Alejandro Esteban, Vicente Hernandez, Kevin Lunsford. Exploit the benefits of Methanol, Bryan Research & Engineering Inc, Texas, USA
- [57] <http://www.trentfugidry.net/post/2010/02/20/Soave-Redlich-Kwong-equationfugacities.aspx>
- [58] Dong Min Kim, Jungo Cho. A comparative study of carbon dioxide capture capabilities between methanol and aqueous monoethanol amine solution, Korea, 2010
- [59] H. Weiss. Rectisol wash for purification of partial oxidation gases, Linde Aktiengesellschaft, Werksgruppe TVT, D-8023 Hoellriegelskreuth, FRG, 1988
- [60] Chemical Engineering Science, 1972, p.1197-1203
- [61] Μάρκος Ι. Ασσαέλ, J.P. Martin Trusler, Θωμάς Φ. Τσολάκης. Θερμοφυσικές Ιδιότητες Ρευστών, Θεσσαλονίκη, 1997
- [62] Hans Leibold, Andreas Hornung, Helmut Seifert. HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis, Germany, 2007
- [63] Power Plant Carbon Capture with CHEMCAD, CHEMCAD
- [64] Προσωπική επικοινωνία με McJannett Jack, DOW Oil & Gas
- [65] Y.G. Pereira, L.Lona, M. Embirucu, G. Costa. Application of SAFT and PC-SAFT equations of state to modeling commercial LDPE-Ethylene phase equilibria.
- [66] Nicolas von Solms, Irene A. Kouskoumvekaki, Michael L. Michelsen, Georgios M. Kontogeorgis. Capabilities, limitations and challenges of a simplified PC-SAFT equation of state, Denmark, 2006
- [67] J. Rolker. Verzweigte Polymere: Neue Absorbentien in der Thermischen Verfahrenstechnik, Universität Erlagen, Nürnberg, 2009
- [68] J. Gross, G.Sadowski. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244
- [69] R.D. Doctor, J.C. Molburg, P.R. Thimmapuram. KRW Oxygen-Blown Gasification Combined Cycle: Carbon Dioxide Recovery, Transport, and Disposal Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439, August 1996
- [70] Production of Specialty Chemicals from a Coal Gasification Acid Gas Waste Stream
- [71] Chao Chen. A Technical and Economic Assessment of CO<sub>2</sub> Capture Technology for IGCC Power Plants, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, December 2005
- [72] Xu, Y., Schutte, R.P., Helper, L.G.. Solubilities of Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide in Physical Solvents, Can. J. Chem. Eng., 70, 569-573, 1992
- [73] Kai Kiesow, Feely Ruether, Gabriele Sadowski. Solubility, crystallization and oiling-out behavior of PEGDME: 1. Pure-solvent systems, Dortmund, Germany
- [74] Προσωπική επικοινωνία με Sadowski G. και Albers K.
- [75] Long Menga, Yuan-Yuan Duan, Xiao-Dong Wang. Binary interaction parameter *k<sub>ij</sub>* for calculating the second cross-virial coefficients of mixtures, China, 2007
- [76] Per Carlsson, Henrik Wiinikka, Magnus Marklund, Carola Grönberg, Esbjörn Pettersson,



Marcus Lidman, Rikard Gebart. Experimental investigation of an industrial scale black liquor gasifier. 1. The effect of reactor operation parameters on product gas composition, Pitea Sweden

[77] Johnson, J.L., Fundamentals of Coal Gasification, in «Chemistry of Coal Utilization» (Elliott, M.A.), Second Supplementary Volume, Committee on Chemistry of Coal, Wiley - Interscience, New York (1987), pp 1492-1594.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### Συμβολισμοί

$\alpha$	Παράμετρος RK-SOAVE
A	Παράμετρος RK-SOAVE
b	Παράμετρος RK-SOAVE
B	Παράμετρος RK-SOAVE
C	Συντελεστής
d	Διάμετρος τμημάτων (PC-SAFT)
f	Συντελεστής ενέργειας PC-SAFT
G	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs
H	Ενθαλπία
HHV	Ανώτερη Θερμογόνος Ικανότητα
k	Παγκόσμια σταθερά
m	Μάζα (κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> )
m	Αριθμός τμημάτων (PC-SAFT)
M	Μοριακό βάρος
S	Εντροπία
T	Θερμοκρασία
u	Αδιάστατη μερική πιθανότητα
Z	Παράμετρος RK-SOAVE
Z	Αδιάστατος παράγοντας συμπιεστότητας (PC-SAFT)
$\varepsilon/k$	Παράμετρος ενέργειας (PC-SAFT)
$g_{ii}^{hc} \sigma_{ii}$	Ακτινική συνάρτηση (PC-SAFT)
$\sigma$	Διάμετρος συστατικού μίγματος (PC-SAFT)

Δείκτες

<i>assoc</i>	Συσχετισμός
<i>BL</i>	<i>Black liquor</i>
<i>disp</i>	Απόθεση
<i>f</i>	Σχηματισμός
<i>hc</i>	Αλυσίδα
<i>inj</i>	Εγγρόμενος
<i>p</i>	Πίεση
<i>res</i>	Υπολειπόμενο
<i>stoich</i>	Στοιχειομετρικός