ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σχεδιασμός και αξιολόγηση συστημάτων δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα, σε πλοίο LNG ROPAX: Ενεργειακή και Οικονομική Ανάλυση

Αλέξανδρος Τζιμούλης

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Αντώνης Κοκόσης,

Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2025

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε το έτος 2024-2025 στον Τομέα ΙΙ: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων, της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα καταρχάς να ευχαριστήσω τον κ. Κοκόση για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την ευκαιρία να ενταχθώ στην ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου του, και την καθοδήγησή και υποστήριξή του κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Στην συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Πυργάκη μέλος του έργου «Minimal Environmental Footprint LNG Propelled ROPAX Design», για την εξαιρετική δουλεία και την καθοδήγησή του.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα, Γεώργιο Τασιό και τον κ. Αθανάσιο Νικολακόπουλο, ΕΔΙΠ, για την πολύτιμη βοήθειά τους. Αυτή η διπλωματική εργασία δεν θα είχε αυτή την μορφή χωρίς την συνδρομή τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδίας μου, τους πιο σημαντικούς ανθρώπους της ζωής μου, τους φίλους μου και την οικογένειά μου. Η συνεχής τους υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου, και όχι μόνο, μου έχει δώσει την δύναμη και το κουράγιο να βαδίζω συνεχώς μπροστά.

Αυτή η διπλωματική εργασία, είναι αφιερωμένη σε αυτούς, παρόντες και εκλειπόντες.

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος 2
Πίνακας περιεχομένων 3
Περίληψη 5
Abstract 7
1. Εισαγωγή 8
1.1 Εκπομπές ρύπων στην ναυτιλία, νομοθετικό πλαίσιο και μελλοντικοί στόχοι 9
1.2 Αποθήκευση του CO_2, η αλυσίδα αξίας του και ο ρόλος της ναυτιλίας 11
1.3 Κατηγορίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα 12
1.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση συστημάτων δέσμευσης CO_2 και εμπορικά διαθέσιμων λύσεων. 16
1.5 Σκοπός της εργασίας και περιγραφή της μεθοδολογίας 17
2. Χημική απορρόφηση 18
2.1 Κριτήρια επιλογής διαλυτών 18
2.2 Τύποι διαλυτών σε διεργασίες χημικής απορρόφησης 19
3. Θερμοδυναμικά μοντέλα και μοντέλα με βάση τον ρυθμό μεταφοράς, για διεργασίες δέσμευσης CO_2 24
3.1 Επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου 24
3.1.1 Μοντέλο συντελεστή ενεργότητας Electrolyte NRTL 25
3.1.2 Καταστατική εξίσωση SRK (Soave-Redlich-Kwong) 28
3.1.3 Καταστατική εξίσωση PC-SAFT (Perturbed-chain statistical associating fluid theory) 30
3.1.4 Νόμος του Henry 31
3.2 Μοντελοποίηση με βάση τον ρυθμό μεταφοράς (Rate-Based Modeling) 33
3.2.1 Μοντέλα ροής 34
3.2.2 Αντιδράσεις μεμβράνης (Film Reactions) 36
4. Σχεδιασμός διεργασιών CCS στο Aspen Plus 38
4.1 Περιγραφή της μελέτης περίπτωσης για το πλοίο LNG ROPAX 38
4.2 Προσομοίωση διάταξης συμπίεσης στο Aspen Plus 39
4.3 Προσομοίωση με διαλύτη MEA 41
4.3.1 Διάγραμμα ροής στο Aspen Plus και σχεδιαστικές παράμετροι 41
4.3.2 Σχεδιασμός διεργασίας CCS με διαλύτη 30%wt. MEA στο Aspen Plus 44
4.4 Προσομοίωση με διαλύτη MDEA-PZ 68
4.4.1 Διάγραμμα ροής στο Aspen Plus και σχεδιαστικές παράμετροι 68
4.4.2 Σχεδιασμός διεργασίας CCS με διαλύτη 30%wt. MDEA-PZ στο Aspen Plus 69

4.4.3 Αποτελέσματα της προσομοίωσης με διαλύτη MDEA-PZ και σύγκριση με την βιβλιογραφία 85
4.5 Προσομοίωση με διαλύτη K_2CO_3 89
4.5.1 Διάγραμμα ροής στο Aspen Plus και σχεδιαστικές παράμετροι 89
4.5.2 Σχεδιασμός διεργασίας CCS με διαλύτη 30%wt. K_2CO_3 στο Aspen Plus 91
4.5.3 Αποτελέσματα της προσομοίωσης με διαλύτη K_2CO_3 και σύγκριση με την βιβλιογραφία 100
4.6 Σύγκριση μεταξύ των προτεινόμενων συστημάτων CCS 101
5. Ενεργειακή Ολοκλήρωση 103
5.1 Ενεργειακή ολοκλήρωση με την μέθοδο του κόμβου ανάσχεσης (pinch analysis) 103
5.1.1 Μονάδα με διαλύτη MEA 106
5.1.2 Μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ 111
5.1.3 Μονάδα με διαλύτη K_2CO_3 114
5.1.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων ενεργειακής ολοκλήρωσης με την μέθοδο του κόμβου ανάσχεσης 116
5.2 Ενεργειακή ολοκλήρωση με την μέθοδο Συνολικής Ανάλυσης Μονάδας ή Total Site Heat Integration (TSHI) 118
5.2.1 Μονάδα με διαλύτη MEA και περιγραφή διαδικασίας 119
5.2.2 Μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ 128
5.2.3 Μονάδα με διαλύτη K_2CO_3 131
5.2.4 Αποτελέσματα ενεργειακής ολοκλήρωσης με την μέθοδο Συνολική Ανάλυσης Μονάδας (TSHI) και σύγκριση μεταξύ των τριών προτεινόμενων μονάδων 135
6. Κοστολόγηση διαστασιολόγηση και οικονομική αξιολόγηση 138
6.1 Κοστολόγηση βασικού εξοπλισμού 138
6.1.1 Κοστολόγηση αντλιών 138
6.1.2 Κοστολόγηση συμπιεστών 140
6.1.3 Κοστολόγηση εναλλακτών θερμότητας 141
6.1.4 Κοστολόγηση δοχείων πίεσης 143
6.1.5 Υπολογισμός Συνολικού κόστους εξοπλισμού εγκατάστασης 148
6.2 Πάγιο κόστος και συνολικό κόστος παραγωγής 150
6.2.1 Συνολικό Πάγιο Κόστος 150
6.2.2 Συνολικό Κόστος Παραγωγής 152
7. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα 163
Βιβλιογραφία 165

Περίληψη

Το 2024 οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα αναμένεται να φτάσουν το ιστορικό υψηλό, των 41,6 δισεκατομμυρίων τόνων και ένα σημαντικό ποσοστό αυτών, οφείλεται στην ναυτιλία. Ο IMO έχει θέσει σαφείς στόχους για τη δραστική μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου τις επόμενες δεκαετίες στον κλάδο της ναυτιλίας και ένας από τους τρόπους για την επίτευξη των στόχων αυτών, είναι η δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα. Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιείται μία συγκριτική αξιολόγηση συστημάτων δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα και σχεδιάζονται τρεις προσομοιώσεις σε λογισμικό Aspen Plus V14 για την δέσμευση των εκπομπών CO_2 από πλοίο τύπου ROPAX που κινείται με LNG. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι ο σχεδιασμός τριών συστημάτων δέσμευσης και αποθήκευσης CO_2, με την μέθοδο της χημικής απορρόφησης, χρησιμοποιώντας rate-based μοντέλα, για την εφαρμογή τους στο υπό εξέταση πλοίο, και η συγκριτική αξιολόγησή τους, τόσο ενεργειακά όσο και οικονομικά. Οι διαλύτες που επιλέγονται είναι η MEA, το μίγμα MDEA-PZ και το K_2CO_3 και όλοι χρησιμοποιούνται σε περιεκτικότητα 30%wt. για σκοπούς σύγκρισης.

Αρχικά δημιουργήθηκαν οι προσομοιώσεις στο λογισμικό με βάση τα προτεινόμενα templates του Aspen Plus, εξασφαλίζοντας ακριβή θερμοδυναμική μοντελοποίηση. Στην συνέχεια αναπτύχθηκαν τα διαγράμματα ροής της διεργασίας για κάθε διαλύτη και επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες μέσα από αναλύσεις ευαισθησίας για τις βασικές παραμέτρους σχεδιασμού. Κατά την επιλογή των συνθηκών, και των τροφοδοσιών, λαμβάνεται υπόψιν οι τιμές του lean CO_2 loading να κινούνται στα επίπεδα των τιμών που βρίσκονται στα templates, γιατί έξω από αυτά τα όρια οι θερμοδυναμικές μέθοδοι δεν παράγουν πάντα καλά αποτελέσματα λόγω κακού extrapolation. Το σύστημα CCS με διαλύτη MEA πέτυχε δέσμευση του CO_2 ίση με 92,56% κατά βάρος, της ποσότητας που υπάρχει στα καυσαέρια του πλοίου, με την τιμή του ειδικού φορτίου του αναβραστήρα στην στήλη απογύμνωσης (SRD) να είναι 5,47 MJ/kg CO_2 captured, η οποία είναι λίγο εκτός του εύρους που αναφέρεται στην βιβλιογραφία (συνήθως μεταξύ 3,2 και 4,5 MJ/kg CO_2 captured) αλλά συμφωνεί με τα αποτελέσματα του template του Aspen Plus στο οποίο βασίζεται η προσομοίωση. Για τους διαλύτες MDEA-PZ και K_2CO_3, η δέσμευση του CO_2 ανήλθε στο 92,5% και 85,9% αντίστοιχα, και η τιμή του SRD ήταν ίση με 3,98 και 4,4 MJ/kg CO_2. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ενεργειακή ολοκλήρωση των μονάδων με το ενεργειακό σύστημα του πλοίου, χρησιμοποιώντας την μέθοδο του Κόμβου Ανάσχεσης (Pinch Analysis) και της Συνολικής Ανάλυσης Μονάδας (Total Site Heat Integration). Επιβεβαιώθηκε το γεγονός ότι η pinch analysis είναι καταλληλότερη για την φάση του αρχικού σχεδιασμού καθώς υπερεκτιμά τη δυνατότητα εναλλαγής θερμότητας μεταξύ των δύο συστημάτων και άρα την πραγματική δέσμευση εκπομπών CO_2 (CO_2 avoidance %). Με την pinch analysis το CO_2 avoidance υπολογίζεται έως και 10% περισσότερο, κατά απόλυτη τιμή, σε σχέση με τα αποτελέσματα της TSHI. Με την μέθοδο TSHI, το CO_2 avoidance για τις μονάδες MEA, MDEA-PZ και K_2CO_3 ισούται με 58,9%, 62,52% και 65,6%, των εκπομπών CO_2 χωρίς σύστημα CCS, καθιστώντας την μονάδα CCS με διαλύτη K_2CO_3 την πιο αποδοτική, παρόλο που έχει το μικρότερο ποσοστό δέσμευσης στην φάση του σχεδιασμού. Η ενεργειακή ολοκλήρωση κρίνεται απαραίτητη καθώς οι θερμικές απαιτήσεις των συστημάτων CCS, αυξάνονται από 13,1 έως 36,9% και άρα οι απαιτήσεις καυσίμου από 6,8 έως 15,9% ανάλογα με το σύστημα, εάν δεν πραγματοποιηθεί ενεργειακή ολοκλήρωση. Τέλος, πραγματοποιείται η διαστασιολόγηση και η κοστολόγηση του εξοπλισμού των εγκαταστάσεων και υπολογίζεται το πάγιο κόστος, και το συνολικό κόστος προϊόντος-παραγωγής (TPC) με δύο μεθόδους, καθώς παρατηρούνταν σημαντικές αποκλίσεις

μεταξύ τους. Το συνολικό CAPEX για τα τρία συστήματα, κυμαίνεται μεταξύ 20,8-26,7M€, το οποίο είναι πολύ κοντά στην τιμή των 20,5M€ που υπολόγισε στην μελέτη της η Stena Bulk. Το χαμηλότερο CAPEX παρατηρείται στην μονάδα CCS με διαλύτη MEA, έπειτα με διαλύτη K_2CO_3 και το υψηλότερο στην μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ. Με την χρήση της μεθόδου υπολογισμού του TPC, που εφαρμόζονται στις περισσότερες μελέτες συστημάτων CCS για την ναυτιλία, το TPC υπολογίστηκε σε 137 €/ton CO_2 για το CCS με MEA, 144,44 €/ton CO_2 για την MDEA-PZ και 124.75€/ton CO_2 για το σύστημα με K_2CO_3 ως διαλύτη. Οι τιμές αυτές βρίσκονται κοντά στο κάτω όριο του κόστους που συναντάται στην βιβλιογραφία (100-300€/ton CO_2). Το σύστημα με διαλύτη K_2CO_3 επομένως, κρίνεται ως το πιο αποδοτικό τόσο από το CO_2 avoidance όσο και από το κόστος δέσμευσης CO_2. Η μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ παρόλο που επιτυγχάνει μεγαλύτερο CO_2 avoidance, δεν είναι όσο οικονομική όσο η μονάδα με MEA.

Abstract

In 2024, carbon dioxide emissions are expected to reach a historic high of 41.6 billion tons, with a significant share attributed to the shipping industry. The IMO has set clear targets for drastically reducing greenhouse gas emissions in the maritime sector over the coming decades, and one of the strategies to achieve these targets is carbon capture and storage (CCS). This study conducts a comparative evaluation of carbon capture systems and designs three simulations using Aspen Plus V14 software to capture CO_2 emissions from an LNG-fueled ROPAX vessel. This thesis aims to create three CCS systems using the chemical absorption method, employing rate-based models for their application to the studied vessel, and their comparative evaluation in terms of energy and economic performance. The selected solvents are MEA, the MDEA-PZ blend, and K_2CO_3, all used at a 30%wt concentration for comparison purposes.

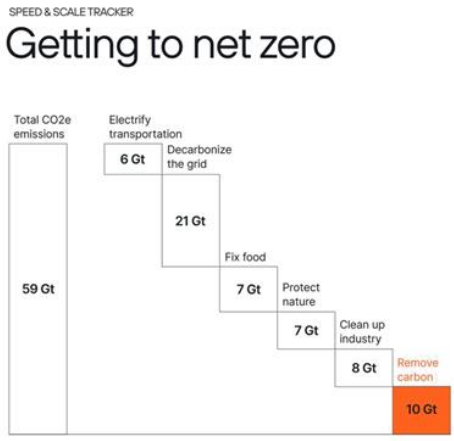
Initially, simulations were developed in the software based on the recommended Aspen Plus templates, ensuring accurate thermodynamic modeling. Subsequently, process flow diagrams were created for each solvent, and optimal conditions were determined through sensitivity analyses for key design parameters. During the selection of conditions and feed compositions, it was ensured that the lean CO_2 loading values remained within the range specified in the templates, as deviations from these limits often lead to inaccurate thermodynamic results due to poor extrapolation. The CCS system using MEA achieved a CO_2 capture rate of 92.56% by weight of the CO_2 contained in the vessel's flue gases, with a specific reboiler duty (SRD) of 5.47 MJ/kg CO_2 captured. This value is slightly outside the range reported in the literature (3.2-4.5 MJ/kg CO_2 captured) but aligns with the Aspen Plus template results on which the simulation is based. For the MDEA-PZ and K_2CO_3 solvents, the CO_2 capture rates were 92.5% and 85.9%, respectively, with corresponding SRD values of 3.98 and 4.4 MJ/kg CO_2.

Subsequently, energy integration of the CCS units with the vessel's energy system was performed using the Pinch Analysis and Total Site Heat Integration (TSHI) methods. It was confirmed that Pinch Analysis is more suitable for the preliminary design phase as it tends to overestimate the heat exchange potential between the two systems and, consequently, the actual CO_2 avoidance percentage. Using Pinch Analysis, CO_2 avoidance is calculated to be up to 10% higher in absolute terms compared to TSHI results. According to TSHI results, the CO_2 avoidance for the MEA, MDEA-PZ, and K_2CO_3 units is 58.9%, 62.52%, and 65.6%, respectively, relative to emissions without a CCS system. This makes the CCS unit with K_2CO_3 the most efficient, despite having the lowest capture rate at the design stage. Energy integration is deemed essential, as CCS system thermal demands increase by 13.1% to 36.9%, leading to fuel consumption increases ranging from 6.8% to 15.9%, depending on the system, if no heat integration takes place.

Finally, equipment sizing and cost estimation were conducted, calculating the capital expenditure (CAPEX) and the total product cost (TPC) using two different methods due to discrepancies between them. The total CAPEX for the three systems ranges from €20.8M to €26.7M, which is very close to the €20.5M estimated in the study by Stena Bulk. The lowest CAPEX is observed in the CCS unit with MEA, followed by K_2CO_3, while the highest corresponds to the MDEA-PZ system. Using the TPC calculation method applied in most CCS studies for shipping, the TPC was estimated at €137/ton CO_2 for the MEA system, €144.44/ton CO_2 for MDEA-PZ and €124.75/ton CO_2 for K_2CO_3. These values are close to the lower bound of the cost range found in the literature (€100-300/ton CO_2). Therefore, the K_2CO_3-based system is deemed the most efficient both in terms of CO_2 avoidance and capture cost. The MDEA-PZ unit, despite achieving a higher CO_2 avoidance rate, is not as cost-effective as the MEA unit.

1. Εισαγωγή

Το 2024 οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα αναμένεται να φτάσουν το ιστορικό υψηλό, των 41,6 δισεκατομμυρίων τόνων και θα συνεχίσουν να αυξάνονται όσο οι ανθρώπινες ανάγκες συνεχίζουν να βαίνουν αυξανόμενες [1]. Το παρόν παραγωγικό μοντέλο δεν είναι βιώσιμο και πρέπει να ληφθούν σημαντικές και γενναίες αποφάσεις για τον μετριασμό των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής. Το Διακυβερνητικό Συμβούλιο για την κλιματική αλλαγή ή Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) προειδοποιεί πως για να μην υπερβεί η μέση τιμής της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη, τους 2ºC, θα πρέπει μέχρι το 2050 να μην εκπεμφθεί πάνω από 1Tt CO_2. Η οριακή τιμή της αύξησης των 2ºC προέκυψε το 2015 κατά την συμφωνία του Παρισιού, όπου ως βάση τίθενται τα επίπεδα CO_2 στην ατμόσφαιρα πριν την βιομηχανική επανάσταση, ενώ τίθεται και η τιμή στόχος των 1,5ºC, για την μείωση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής. Μία αύξηση της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας πάνω από τους 1,5ºC, θα έχει καταστροφικές συνέπειες στην ανθρωπότητα, όπως την αύξηση των ακραίων καιρικών φαινομένων, την άνοδο της στάθμης της θάλασσας και την αύξηση της περιβαλλοντικής επανάστασης. Με αυτά τα δεδομένα, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει δεσμευτεί να είναι κλιματικά ουδέτερη μέχρι το 2050. Αυτό σημαίνει πως το ισοζύγιο των εκπομπών CO_2 της ηπείρου, θα είναι μηδενικό, το λεγόμενο net zero [2], [3], [4]. Για την επίτευξη ενός μηδενικού ισοζυγίου άνθρακα στην παγκόσμια οικονομία, θα πρέπει να γίνουν αλλαγές σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας, από τον τρόπο που παράγεται και αξιοποιείται η ενέργεια και τα αγαθά, μέχρι και την προστασία του περιβάλλοντος. Μέχρι το 2050 εκτιμάται πως οι ισοδύναμες εκπομπές CO_2 ($CO_{2,eq}$) στην ατμόσφαιρα θα είναι ίσες με 59Gt. Για την επίτευξη του net zero, είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση χρήσης και παραγωγής ενέργειας, η υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων με εναλλακτικές πηγές ενέργειας και πράσινα καύσιμα και άλλες τροποποιήσεις, οι οποίες μπορεί να επιφέρει μέχρι και 90% αποφυγή εκπομπής των $CO_{2,eq}$. Παρόλα αυτά, τουλάχιστον 15% των εκπομπών αυτών, θα πρέπει να δεσμευτούν μέσω τεχνολογιών δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα το λεγόμενο Carbon Capture [5]. Επομένως η εφαρμογή τεχνολογιών δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα είναι απαραίτητη.



Σχήμα 1: Επίτευξη του net zero μέχρι το 2050 [5]

1.1 Εκπομπές ρύπων στην ναυτιλία, νομοθετικό πλαίσιο και μελλοντικοί στόχοι

Σύμφωνα με τη μελέτη για τα αέρια του θερμοκηπίου, GHG 2020, του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού ή International Maritime Organization (IMO), οι συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) από τη ναυτιλία (διεθνή, εγχώρια και αλιευτική) ανήλθαν σε 1.076 εκατομμύρια τόνους $CO_{2,eq}$ το 2018, που αντιστοιχούσαν στο 2,89% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών GHG εκείνης της χρονιάς. Οι εκπομπές αυτές προέρχονταν κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων από τις μηχανές των πλοίων (κινητήρες, βοηθητικοί κινητήρες, λέβητες κ.λπ.). Ακολουθώντας ένα σενάριο επιχειρηματικής συνέχειας (business-as-usual), οι εκπομπές από τη διεθνή ναυτιλία θα μπορούσαν να αυξηθούν κατά 50% έως 250% έως το 2050, σύμφωνα με τον IMO. Στο πλαίσιο αυτό, τον Ιούλιο του 2023, η Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (MEPC) του IMO αναθεώρησε κατά την 80ή της σύνοδο (MEPC80) τη «Αρχική Στρατηγική του IMO για τη Μείωση των Εκπομπών GHG από τα Πλοία», η οποία είχε θεσπιστεί το 2018. Η αναθεωρημένη στρατηγική περιλαμβάνει στόχους για τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της διεθνούς ναυτιλίας, μεταξύ των οποίων [6]:

1. Μείωση των εκπομπών CO_2 ανά μονάδα μεταφορικού έργου της διεθνούς ναυτιλίας κατά τουλάχιστον 40% έως το 2030, σε σύγκριση με το 2008.
2. Μέγιστη μείωση των εκπομπών GHG από τη διεθνή ναυτιλία το συντομότερο δυνατό και επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας net zero έως ή γύρω στο 2050.

Για την επίτευξη αυτών των στόχων, έχουν τεθεί δύο ενδεικτικά ορόσημα:

- Μείωση των συνολικών εκπομπών GHG από τη διεθνή ναυτιλία κατά τουλάχιστον 20% (με επιδίωξη 30%) έως το 2030.
- Μείωση των συνολικών εκπομπών GHG κατά τουλάχιστον 70% (με επιδίωξη 80%) έως το 2040.

Και οι δύο στόχοι συγκρίνονται με τα επίπεδα εκπομπών του 2008. Για να παρέχει ένα ρυθμιστικό πλαίσιο σύμφωνο με την αρχική στρατηγική του, ο IMO εισήγαγε το 2020 υποχρεωτικά μέτρα με βάση στόχους, που αφορούν τη μείωση της έντασης άνθρακα και τη βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης στη διεθνή ναυτιλία. Αυτά περιλαμβάνουν [6]:

- Τον Δείκτη Έντασης Άνθρακα (CII) ο οποίος ορίζεται ως οι εκπομπές ενός ταξιδιού ανά τόνο φορτίου ανά την απόσταση που μεταφέρεται
- Τον Δείκτη Ενεργειακής Απόδοσης για Υφιστάμενα Πλοία (EEXI)
- Το Σχέδιο Διαχείρισης Ενεργειακής Απόδοσης Πλοίου (SEEMP) – Μέρος III

Τα παραπάνω έρχονται να προστεθούν στον Δείκτη Ενεργειακής Απόδοσης Σχεδίασης (EEDI), ο οποίος είχε εισαχθεί το 2013. Ωστόσο, ο IMO δεν είναι ο μόνος που επιδιώκει την απαλλαγή της διεθνούς ναυτιλίας από τις εκπομπές άνθρακα. Τον Δεκέμβριο του 2020, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) ανακοίνωσε την ενίσχυση των στόχων της για την κλιματική αλλαγή, θέτοντας ως στόχο τη μείωση των καθαρών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 55% έως το 2030, σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990. Δεδομένου ότι ο ναυτιλιακός τομέας ευθύνεται για 3-4% των συνολικών εκπομπών CO_2 στην ΕΕ, οι νομοθέτες της ΕΕ αποφάσισαν να εντάξουν τη ναυτιλία στο πακέτο πολιτικών “Fit for 55”, το οποίο ανακοινώθηκε τον Ιούλιο του 2021 και

αντικατοπτρίζει τις περιβαλλοντικές φιλοδοξίες της ΕΕ. Τα προτεινόμενα μέτρα περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων [6]:

- Την ένταξη των εκπομπών της ναυτιλίας στο Σύστημα Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών της ΕΕ (EU ETS), σύμφωνα με την Οδηγία 2003/87/ΕΚ, για πρώτη φορά, καλύπτοντας πλοία άνω των 5.000 GT. Το EU ETS Αναθεωρήθηκε ώστε να αποθαρρύνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη ναυτιλία στα ύδατα της ΕΕ.
- Τον κανονισμό FuelEU Maritime, ο οποίος επιδιώκει την εισαγωγή προστίμων με βάση την ένταση άνθρακα της ενέργειας που χρησιμοποιείται στα πλοία, ως μέσο για την ενίσχυση της ζήτησης καυσίμων χαμηλού άνθρακα. Ο κανονισμός αυτός επομένως, προωθεί την παραγωγή και τη χρήση καυσίμων τα οποία είναι βιώσιμα, ανανεώσιμα και χαμηλού άνθρακα.
- Κανονισμός για τις Υποδομές Εναλλακτικών Καυσίμων (AFIR): Αναθεωρήθηκε ώστε να διασφαλίσει ότι τα κράτη-μέλη της ΕΕ υιοθετούν εξίσου φιλόδοξους στόχους για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και να διευκολύνει την υιοθέτηση καυσίμων χαμηλού άνθρακα.
- Οδηγία για τη Φορολόγηση της Ενέργειας (ETD): Αναθεωρήθηκε ώστε να αποθαρρύνει τη χρήση ορυκτών καυσίμων στη ναυτιλιακή βιομηχανία.
- Οδηγία για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (RED): Τροποποιήθηκε ώστε να ενσωματώσει νέους στόχους για το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

Αν και είναι δυνατό να βελτιωθεί περαιτέρω ο δείκτης έντασης άνθρακα των πλοίων με τις υπάρχουσες τεχνολογίες, η μελέτη GHG του IMO για το 2020 υπογραμμίζει την ανάγκη εξεύρεσης νέων λύσεων, πέρα από την εξοικονόμηση ενέργειας και τη βελτιστοποίηση της πλεύσης, προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι της διεθνούς ναυτιλίας για το net zero. Προς αυτή την κατεύθυνση, η βιομηχανία φαίνεται να έχει γενική συναίνεση ότι η υιοθέτηση «εναλλακτικών ναυτιλιακών καυσίμων» είναι το κλειδί για την έναρξη μιας νέας εποχής πράσινης ναυτιλίας. Ωστόσο, η παραγωγή των περισσότερων καυσίμων αυτών, βρίσκεται σε αρχικό στάδιο και η βιομηχανία δεν είναι πιθανό να επωφεληθεί από σημαντική αύξηση της διαθεσιμότητάς τους σε προσιτή τιμή, βραχυπρόθεσμα έως μεσοπρόθεσμα. Βραχυπρόθεσμα, θα χρειαστεί να εφαρμοστούν άλλες λύσεις για την μείωση των GHG των υφιστάμενων πλοίων, ώστε να συμμορφώνονται με τους ολοένα και πιο αυστηρούς κανονισμούς, έως ότου τα εναλλακτικά καύσιμα γίνουν πιο ευρέως διαθέσιμα. Η χρήση τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα επί των πλοίων ή Onboard Carbon Capture and Storage (OCCS), έχει αναγνωριστεί ως μία επιλογή για τη μείωση των εκπομπών της ναυτιλίας. Αυτές οι τεχνολογίες θα μπορούσαν να μειώσουν σημαντικά την ποσότητα CO_2 που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα κατά τη μετάβαση στη χρήση εναλλακτικών καυσίμων. Σε αυτό το πλαίσιο, η στρατηγική σημασία της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα στη μείωση των εκπομπών των πλοίων και στην απανθρακοποίηση του ναυτιλιακού τομέα δεν μπορεί να υποτιμηθεί [6]. Αξιοποιώντας την διεθνή εμπειρία από τις εγκαταστάσεις δέσμευσης και αποθήκευσης CO_2 ή Carbon Capture and Storage (CCS), στην βιομηχανία, μπορεί να πραγματοποιηθεί η εμπορική ανάπτυξη και η εφαρμογή τέτοιων τεχνολογιών στην ναυτιλία. Ακόμη, η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα εντάσσεται στο πλαίσιο μίας οικονομίας άνθρακας, όπου θα πραγματοποιείται δέσμευση, αξιοποίηση και αποθήκευσή του, ή Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS). Το CCUS έχει αναγνωριστεί από τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (IEA) ως ένας από τους

τέσσερις βασικούς πυλώνες της παγκόσμιας ενεργειακής μετάβασης, μαζί με τον εξηλεκτρισμό βασισμένο σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τη βιοενέργεια και το υδρογόνο [7].

1.2 Αποθήκευση του CO_2, η αλυσίδα αξίας του και ο ρόλος της ναυτιλίας

Η εφαρμογή λύσεων OCCS στην ναυτιλία, προϋποθέτει εκτός από την δέσμευση, να λάβει χώρα και η αποθήκευσή του επί του πλοίου ή ακόμα και η μεταφορά του μέσω ειδικά σχεδιασμένων πλοίων, στα πλαίσια μίας οικονομίας άνθρακα. Υπάρχουν δύο τρόποι για την μετατροπή του αέριου CO_2 σε υγροποιημένο αέριο, η συμπίεση σε υψηλές πιέσεις μέσω αεροσυμπιεστών και ενδιάμεσής ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή η υγροποίησή του σε χαμηλότερες πιέσεις μέσω συστημάτων ψύξης που λειτουργούν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Τα συστήματα αυτά, είναι υπεύθυνα για ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού κόστους των παγίων και λειτουργικών εξόδων μίας μονάδας CCS. Τα συστήματα υγροποίησης μπορεί να αποτελούν μία καλή λύση σε εγκαταστάσεις υγροποίησης ή διαχωρισμού αερίων, και πλοία που μεταφέρουν LNG ή άλλα υγροποιημένα αέρια, λόγω της ύπαρξης ρευμάτων και παροχών που μπορούν να ικανοποιήσουν της θερμικές και θερμοκρασιακές απαιτήσεις της υγροποίησης του CO_2. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις όμως, μία τέτοια λύση είναι πιο ενεργοβόρα από μία διάταξη συμπίεσης, και για αυτό στην συγκεκριμένη μελέτη θα προτιμηθεί [8]. Οι συνθήκες και η προσομοίωση στο Aspen Plus θα παρουσιαστούν στο 4ο κεφάλαιο. Όσον αφορά την μεταφορά του CO_2, υπάρχουν δύο εναλλακτικές: η μεταφορά του σε δεξαμενές μέσης πίεσης σε δεξαμενόπλοια ή μέσω αγωγών. Οι τεχνικοί και οικονομικοί παράγοντες καθορίζουν ποια μέθοδος μεταφοράς θα χρησιμοποιηθεί. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου μεταφοράς επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι συχνά οδηγούν σε αντικρουόμενες κατευθύνσεις. Ως εκ τούτου, απαιτείται τεχνοοικονομική ανάλυση για τον καθορισμό της βέλτιστης εναλλακτικής σε κάθε περίπτωση. Ο όγκος του μεταφερόμενου CO_2 επηρεάζει σημαντικά τη μέθοδο μεταφοράς που μπορεί να εφαρμοστεί. Μικροί όγκοι ευνοούν τη μεταφορά με πλοία, ενώ μεγαλύτερες ποσότητες CO_2 προτιμώνται για μεταφορά μέσω αγωγών. Η απόσταση μεταφοράς επίσης, παίζει καθοριστικό ρόλο στην επιλογή της μεθόδου. Υπάρχει η λεγόμενη «break-even distance», πέρα από την οποία η μεταφορά με πλοία γίνεται πιο συμφέρουσα από τους αγωγούς, αν και αυτό εξαρτάται από τον όγκο του CO_2. Για μεγάλους όγκους CO_2 (20 Mt/year), η μεταφορά με πλοία είναι πιο συμφέρουσα σε αποστάσεις άνω των 1180 km, ενώ για μικρότερους όγκους (1-2 Mt/year), η απόσταση είναι μόλις 275 km. Η μεταφορά με πλοία προσφέρει ευελιξία στις επενδύσεις σε έργα CCS. Με αυτή τη μέθοδο, είναι ευκολότερη η αλλαγή των ταμιευτήρων αποθήκευσης όταν γεμίσουν. Επίσης, είναι πιο εύκολη η προσωρινή ή οριστική διακοπή της μεταφοράς του CO_2 αν η τιμή του CO_2 πέσει σε επίπεδα που δεν υποστηρίζουν οικονομικά την υλοποίηση ενός έργου CCS. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς οι αγωγοί μεταφοράς απαιτούν σημαντικές επενδύσεις και συνοδεύονται από υψηλά πάγια κόστη, ενώ και η ασυνεχής λειτουργία τους δεν ενδείκνυται. Επομένως, η μεταφορά με πλοία αποτελεί τη λογική επιλογή προς το παρόν και κατά τη φάση κλιμάκωσης της τεχνολογίας CCS, ενώ η μεταφορά μέσω αγωγών μπορεί να καταστεί πιο ευνοϊκή στο μέλλον [9].

Μετά την δέσμευση και την μεταφορά του CO_2 στο τελικό αποδέκτη, το αέριο μπορεί είτε να αποθηκευτεί μόνιμα σε κάποιο υπόγειο ταμιευτήρα αποθήκευσης, που συνήθως είναι κάποιο παλαιό κοίτασμα πετρελαίου ή φυσικού αερίου, είτε να αξιοποιηθεί περαιτέρω προς παραγωγή

προϊόντων προστιθέμενης αξίας, δημιουργώντας μία κυκλική οικονομία άνθρακα στα πλαίσια του CCUS. Ενδεικτικά, μερικές εφαρμογές του CO_2 είναι στον τομέα των καυσίμων, για την παραγωγή καυσίμων χαμηλότερου αποτυπώματος άνθρακα (μεθανόλη, κηροζίνη) αλλά και στον κλάδο της διύλισης, όπου ενισχύει την ανάκτηση πετρελαίου και φυσικού αερίου. Έχει ευρεία χρήση στην βιομηχανία τροφίμων, στα αναψυκτικά και την παραγωγή καφέ χωρίς καφεΐνη, μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί ψυκτικό, ως διαλύτης, ως μέσο πυρόσβεσης, ενώ μπορεί να αξιοποιηθεί και για τη σύνθεση χημικών προϊόντων, όπως ανθρακίτες, πολυμερή, ουρία κ.α. [10], [11]. Όσον αφορά την πρώτη περίπτωση, εκείνη είναι που φαίνεται πως θα κυριαρχήσει στο άμεσο μέλλον, καθώς μπορεί το CO_2 να έχει πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών, αλλά το ισοζύγιο προσφοράς-ζήτησης δεν επαρκεί για την επίτευξη των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί.

Ένα από τα μεγαλύτερα έργα που λαμβάνουν χώρα αυτή την στιγμή στην Ευρώπη, επάνω στην αποθήκευση του δεσμευόμενου CO_2, είναι το Prinos CCS project, που θα πραγματοποιηθεί στο εξαντλημένο κοίτασμα του Πρίνου ανοιχτά της Θάσου. Το έργο θα έχει την δυνατότητα αποθήκευσης 1 Mt/year στην πρώτη φάση του, και 2,5-3 Mt/year στην δεύτερη φάση, ενώ η συνολική επένδυση θα ανέρχεται σε πάνω από 1δις ευρώ, κατατάσσοντάς το ως ένα από τα μεγαλύτερα στην Ευρώπη και ένα από τα πρώτα στην Μεσόγειο. Το έργο αυτό πραγματοποιείται σε συνδυασμό με τα project «IFESTOS» και «OLYMPUS», τα οποία θα αποτελούν δύο από τα μεγαλύτερα έργα CCS στην Ευρώπη, για την παραγωγή τσιμέντου με ουδέτερο αποτύπωμα άνθρακα [12]. Πέραν της περίπτωσης του Πρίνου, ξεχωρίζει η επιχορήγηση για έργα αξίας 55 εκατ. ευρώ που προορίζεται για κατασκευαστικές εργασίες της εγκατάστασης αποθήκευσης CO_2 L10 στη Βόρεια Θάλασσα στην ολλανδική υφαλοκρηπίδα, καθώς και η επιχορήγηση σχεδόν 12 εκατ. ευρώ για την εγκατάσταση CO_2 Norne στη Δανία. Σημειώνεται ότι τα έργα CO2 που χρηματοδοτούνται από το μηχανισμό CEF αναμένεται να συμβάλουν στον στόχο των 50 εκατομμυρίων τόνων ετήσιας δυναμικότητας έγχυσης CO_2 για το 2030 [6], [13], [14].

Όπως είναι εμφανές, η ναυτιλία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αλυσίδα αξίας του CO_2, καθώς αποτελεί έναν από τους κύριους τρόπους μεταφοράς του, αλλά και των προϊόντων που θα παράγονται από αυτό. Για εφαρμογές CCUS, θα απαιτηθούν μεγαλύτερες χωρητικότητες σε σύγκριση με τη χωρητικότητα των υφιστάμενων πλοίων που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά CO_2 [6]. Εφόσον αναλύθηκε η θέση του CCS στην ναυτιλία και περιεγράφηκε η αλυσίδα αξίας του, μπορεί να αναλυθεί περισσότερο η ίδια η τεχνολογία και να παρουσιαστούν οι κατηγορίες και οι τρόποι με τους οποίους είναι δυνατή δέσμευση του CO_2.

1.3 Κατηγορίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα ή Carbon Capture and Storage-Sequestration (CCS), αναφέρεται σε μια σειρά τεχνολογιών που δεσμεύουν το CO_2 σε κάποιο στάδιο, από διεργασίες όπως η καύση (κυρίως για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας) ή η αεριοποίηση. Πολλές βιομηχανικές διεργασίες, όπως η παραγωγή τσιμέντου, η χαλυβουργία και η επεξεργασία φυσικού αερίου, παράγουν εγγενώς CO_2 και μπορούν να εξοπλιστούν με τεχνολογίες δέσμευσης CO_2. Για αυτές τις βιομηχανίες, το CCS αποτελεί μία από τις ελάχιστες εναπομείνασες μεθόδους μείωσης των εκπομπών CO_2, καθώς η βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία, π.χ. σε όρους ενεργειακής απόδοσης, έχει ήδη εφαρμοστεί. Το δεσμευμένο CO_2 στη συνέχεια συμπιέζεται σε 100 bar (ή και περισσότερο) πριν μεταφερθεί σε χώρο

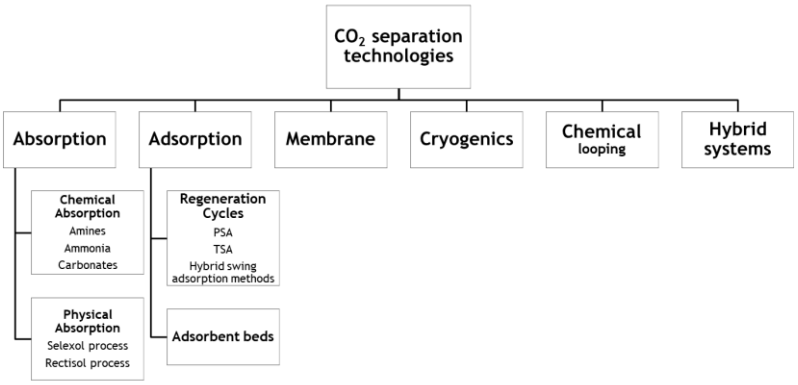
αποθήκευσης, όπου πραγματοποιείται έγχυση σε έναν από τους διαθέσιμους σταθερούς γεωλογικούς σχηματισμούς, αποτρέποντας την εκπομπή του στην ατμόσφαιρα. Όλα τα επιμέρους στάδια της αλυσίδας CCS, από τη δέσμευση έως και την αποθήκευση, έχουν αποδειχθεί σε βιομηχανική ή σχεδόν βιομηχανική κλίμακα. Ωστόσο, η ολοκλήρωσή τους σε μια ενιαία διαδικασία αποτελεί μια σημαντική (αλλά τελικά επιλύσιμη) μηχανική πρόκληση. Υπάρχει μεγάλος αριθμός διαφορετικών τεχνολογιών CCS, κάποιες εκ των οποίων είναι πιο κοντά στην ευρεία εφαρμογή από άλλες [15]. Αρχικά όμως, η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα χωρίζεται σε τρείς κατηγορίες [16]:

Δέσμευση πριν την καύση (Pre-combustion Capture): Σε αυτήν την περίπτωση, το CO_2 δεσμεύεται πριν από τη διαδικασία καύσης μέσω διεργασιών αναμόρφωσης και αεριοποίησης, παράγοντας το λεγόμενο αέριο σύνθεσης (syngas), το οποίο αποτελείται κυρίως από H_2 και CO και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως χημικό για την παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης είτε ως καύσιμο για την βιομηχανική εγκατάσταση. Η αποδοτικότητα και η ποιότητα του καυσίμου, ορίζονται από την περιεκτικότητα του syngas σε υδρογόνο. Επομένως, εκτός από τη δέσμευση του CO_2, στόχος αυτής της διαδικασίας είναι η παραγωγή ενός ρεύματος αερίου με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες IGCC (Ολοκληρωμένος Συνδυασμένος Κύκλος Αεριοποίησης). Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους, αυτή η τεχνολογία δεν έχει ευρεία εφαρμογή[16].

Καύση με καθαρό οξυγόνο (Oxy-fuel combustion): Σε αυτή τη διαδικασία, η καύση πραγματοποιείται με ένα ρεύμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο (συνήθως ένα μίγμα καθαρού οξυγόνου και καυσαερίων σε ανακυκλοφορία) ή ακόμα και καθαρό οξυγόνο, αντί για ατμοσφαιρικό αέρα. Το τελικό προϊόν είναι ένα ρεύμα καυσαερίων με υψηλή συγκέντρωση σε CO_2, το οποίο μπορεί να δεσμευτεί και να αποθηκευτεί άμεσα. Το κύριο πρόβλημα αυτής της τεχνολογίας είναι η ανάγκη για συνεχή παροχή καθαρού οξυγόνου, γεγονός που οδηγεί σε υψηλό λειτουργικό κόστος[16].

Δέσμευση μετά την καύση (Post-combustion Capture): Η τρίτη μέθοδος και εκείνη που απαντάται στις περισσότερες περιπτώσεις όταν γίνεται αναφορά στο carbon capture, είναι η post-combustion capture. Σε αυτή την μέθοδο το CO_2 δεσμεύεται από τα καυσαέρια που παράγονται κατά την καύση του καυσίμου. Σε γενικές γραμμές, το CO_2 βρίσκεται σε αραιωμένη μορφή στα καυσαέρια, καθιστώντας απαραίτητη τη χρήση ειδικών διεργασιών για την απομάκρυνσή του[16].

Επομένως, αυτή την στιγμή η post-combustion carbon capture είναι η πιο ελκυστική και διαδεδομένη κατηγορία, καθώς δεν αντιμετωπίζει τα προβλήματα των άλλων δύο. Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες διαχωρισμού, όπως η προσρόφηση, η φυσική απορρόφηση, η κρυογενική μέθοδος διαχωρισμού, οι μεμβράνες απορρόφησης, το chemical looping, ακόμα και συνδυαστικές μέθοδοι (hybrid). Οι μέθοδοι αυτοί παρουσιάζονται συνοπτικά στο παρακάτω διάγραμμα και αναλύονται συνοπτικά στην συνέχεια.



Διάγραμμα 1: Μέθοδοι και τεχνολογίες post-combustion carbon capture

Χημική Απορρόφηση: Ο υγρός διαλύτης λειτουργεί ως φορέας που απορροφά το CO_2 και στη συνέχεια αναγεννάτε ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί. Πρόκειται για μια καθιερωμένη και ώριμη τεχνολογία, ήδη σε χρήση σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και πιλοτικά ναυτιλιακά έργα [17], [18].

Φυσική Απορρόφηση: Βασίζεται στον νόμο του Henry για την απορρόφηση του CO_2 σε υγρούς διαλύτες. Στη φυσική απορρόφηση, το CO_2 απορροφάται σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση, ενώ η αναγέννηση του διαλύτη επιτυγχάνεται είτε με αύξηση της θερμοκρασίας είτε με μείωση της πίεσης ή και με τα δύο. Ωστόσο, επειδή η απορρόφηση του CO_2 πραγματοποιείται σε υψηλές μερικές πιέσεις, απαιτείται σημαντική ποσότητα ενέργειας για τη συμπίεση των καυσαερίων. Συνεπώς, η φυσική απορρόφηση είναι κατάλληλη για ρεύματα που βρίσκονται ήδη σε υψηλές πιέσεις, όπως στη δέσμευση CO_2 στο στάδιο πριν την καύση, των εργοστασίων ολοκληρωμένου συνδυασμένου κύκλου αεριοποίησης (IGCC). Η φυσική απορρόφηση δεν είναι οικονομικά βιώσιμη για καυσαέρια με μερικές πιέσεις CO_2 μικρότερες από 15% vol (τα καυσαέρια των πλοίων περιέχουν περίπου 4-8% CO_2) [19], [20].

Διαχωρισμός με Μεμβράνες: Οι μεμβράνες αποτελούν ένα φυσικό σύστημα φιλτραρίσματος που απορροφά διάφορες προσμείξεις, συμπεριλαμβανομένου του CO_2, συνήθως απαιτώντας επιβολή σημαντικών πιέσεων. Παρόλα αυτά, κατά την λειτουργία ενός συστήματος μεμβρανών, παρατηρούνται αδυναμίες, όπως ότι είναι ανεπαρκείς για διαχείριση μεγάλων όγκων καυσαερίων, χαμηλή εκλεκτικότητα και σταθερότητα [20].

Calcium looping: Είναι χημική διεργασία μετασχηματισμού κατά την οποία το CO_2 απορροφάται από υδροξείδιο του νατρίου προς σχηματισμό ανθρακικού νατρίου και στη συνέχεια υποβάλλεται σε επεξεργασία για τη δημιουργία στερεού ανθρακικού ασβεστίου και την αναγέννηση του υδροξειδίου του νατρίου. Το τελικό προϊόν είναι ένα στερεό υλικό, το οποίο είναι ευκολότερο να διαχειριστεί και να αποθηκευτεί συγκριτικά με το αέριο ή υγρό CO_2. Όμως, οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση ($T > 650^oC$) δεν κάνουν την μέθοδο αυτή εύκολα εφαρμόσιμη για τις ανάγκες της ναυτιλίας [6].

Προσρόφηση: Τα προσροφητικό υλικά μπορούν να διαχωρίσουν το CO_2 από ένα ρεύμα αερίου μέσω της προσρόφησης του στην επιφάνειά τους. Στη συνέχεια το δεσμευμένο CO_2 εκροφάται είτε με εφαρμογή θερμότητας είτε με μείωση της πίεσης. Η προσρόφηση με μεταβολή της πίεσης ή pressure swing absorption (PSA) έχει μικρότερο χρόνο αναγέννησης και μπορεί να εφαρμοστεί σε μικρότερο χώρο σε σύγκριση με την προσρόφηση με μεταβολή θερμοκρασίας, ή temperature swing absorption (TSA). Οι προσμείξεις στα καυσαέρια επηρεάζουν αρνητικά την PSA, καθώς τα προσροφημένα αέρια H_2S, SOx και NOx δεν μπορούν να απομακρυνθούν

από τους πόρους του προσροφητικού μέσου σε ατμοσφαιρική πίεση. Ωστόσο, η TSA έχει υψηλό ενεργειακό κόστος, καθώς η αναγέννηση γίνεται συνήθως σε υψηλή θερμοκρασία [21], [22].

Κρυογονικός Διαχωρισμός: Ο κρυογονικός διαχωρισμός του CO_2 είναι μια διεργασία καθαρισμού και συμπύκνωσης του CO_2 από διάφορα ρεύματα αερίων. Αυτή η μέθοδος εκμεταλλεύεται τα διαφορετικά σημεία ζέσης των αερίων του μείγματος, ψύχοντας το αέριο σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η κρυογονική μέθοδος διαχωρισμού μπορεί να αποτελέσει ελκυστική λύση σε πλοία που μεταφέρουν υγροποιημένα αέρια, π.χ. LNG, τα οποία διαθέτουν ψυχρές παροχές στις χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται. Ακόμα, λόγω του διαχωρισμού και της υγροποίησης σε χαμηλές θερμοκρασίες, δεν υπάρχει ανάγκη για συμπίεση σε υψηλές πιέσεις [6], [19].

Παρακάτω παρατίθεται η σύγκριση μεταξύ των μεθόδων CCS που αναφέρθηκαν προηγουμένως, όπου παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε μίας:

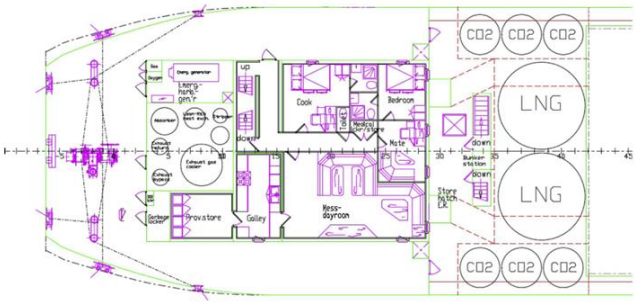
Πίνακας 1: Σύγκριση μεθόδων CCS

	Πλεονεκτήματα	**Μειονεκτήματα**
Chemical Absorption *[17], [19], [23]*	• Ώριμη τεχνολογία • Υψηλή απόδοση διαχωρισμού (>90%) • Ο διαλύτης αναγεννιέται και επαναχρησιμοποιείται • Είναι εύχρηστη και εύκολα προσαρμόσιμη για διαφορετικές διεργασίες και εφαρμογές	• Υψηλή απαιτήσεις σε ενέργεια για την αναγέννηση του διαλύτη • Περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την αποικοδόμηση του διαλύτη (κυρίως για τις αμίνες)
Membrane Separation *[24], [25]*	• Συμπαγής σχεδιασμός και χαμηλές απαιτήσεις σε χώρο • Ταχύτερος και συνεχής διαχωρισμός • Μειωμένες θερμικές απαιτήσεις • Χαμηλή επικινδυνότητα	• Η απόδοση επηρεάζεται από τις προσμίξεις τον καυσαερίων όπως τα NOx και SOx • Υψηλή απαιτούμενη πίεση εισόδου • Λειτουργικά προβλήματα όπως χαμηλές ροές και επικαθίσεις • Απαιτεί μεμβράνες υψηλής εκλεκτικότητας και διαπερατότητας για να είναι οικονομικά αποδοτική η λειτουργία
Calcium Looping *[26], [27]*	• Συμπαγής σχεδιασμός και χαμηλές απαιτήσεις σε χώρο • Χαμηλές απαιτήσεις σε ψύξη • Το ανθρακικό ασβέστιο που παράγεται δεν αποτελεί επικίνδυνη ένωση	• Υψηλά κόστη επένδυσης • Το NaOH που χρησιμοποιείται είναι ισχυρό διαβρωτικό • Χαμηλή αποδοτικότητα • Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες • Η διεργασία είναι ακόμα υπό ανάπτυξη και δεν υπάρχει εμπειρία σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα
Adsorption *[19], [21]*	• Η διαδικασία είναι αντιστρεπτή και το προσροφητικό υλικό μπορεί να ανακυκλωθεί • Μπορεί να επιτευχθεί υψηλή απόδοση προσρόφησης (85%) • Απαιτεί λιγότερη θερμότητα και χαμηλότερη θερμοκρασία για αναγέννηση σε σύγκριση με την απορρόφηση • Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε λειτουργίες μεταβολής θερμοκρασίας, κενού ή πίεσης (temperature, vacuum or pressure swing operations)	• Δεν έχει καλή απόδοση για χαμηλές συγκεντρώσεις CO_2 • Δεν έχει αναπτυχθεί κάποιο αποδοτικό προσροφητικό υλικό ακόμα και απαιτούνται περαιτέρω μελέτες σε αυτό τον κλάδο • Το κόστος των προσροφητικών υλικών είναι υψηλό
Cryogenics *[19]*	• Μπορεί να παράγει ρεύμα CO_2 πολύ υψηλής καθαρότητας • Ευρέος διαδεδομένη και αποδεδειγμένη τεχνολογία	• Υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις για την ψύξη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες • Ακριβή μέθοδος και οικονομικά αποδοτική μόνο σε εξειδικευμένες εφαρμογές που απαιτούν υψηλής καθαρότητας CO_2

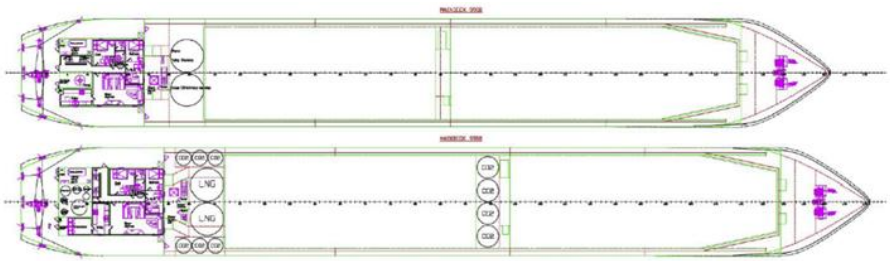
Μεταξύ αυτών, η χημική απορρόφηση είναι αναμφίβολα η πιο ελκυστική μέθοδος. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι μπορεί να ενσωματωθεί εύκολα σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις, σε αντίθεση με τις άλλες δύο επιλογές, γεγονός που είναι πολύ σημαντικό λόγω των απαιτήσεων σχεδιασμού ενός συστήματος CCS σε ένα πλοίο.

1.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση συστημάτων δέσμευσης CO_2 και εμπορικά διαθέσιμων λύσεων.

Ο κλάδος του OCCS μπορεί να είναι νέος και ανερχόμενος, αλλά έχουν ήδη ξεκινήσει να πραγματοποιούνται οι πρώτες αναλυτικές μελέτες και εφαρμογές τέτοιων συστημάτων σε πραγματικά πλοία. Η Stena Bulk και η OCGI (Oil & Gas Climate Initiative) συνέταξαν μία μελέτη που αξιολογούσε την εφαρμογή ενός συστήματος CCS σε ένα δεξαμενόπλοιο αργού πετρελαίου τύπου Suezmax, όπου επιτεύχθηκαν ποσοστά δέσμευσης 90% [28]. Η μελέτη ανέφερε ότι τα πλοία που κινούνται με LNG παρουσίασαν λιγότερες τεχνικές δυσκολίες, καθώς χρησιμοποιούν κινητήρα που παρέχει επαρκή θερμότητα στα καυσαέρια, καύσιμο χωρίς προσμίξεις και διαθέτουν υποδομές επί του πλοίου που θα μπορούσαν να είναι ωφέλιμες για την υγροποίηση και αποθήκευση του δεσμευμένου CO_2. Παρ' όλα αυτά, καθώς είναι λιγότερο αντιπροσωπευτικά του παγκόσμιου στόλου, επιλέχθηκε η μελέτη περίπτωσης με HFO. Στη μελέτη MMMCZCS το σύστημα δέσμευσης CO_2 εξετάστηκε χωρίς να περιλαμβάνει συστήματα υγροποίησης ή αποθήκευσης. Η μελέτη αξιολόγησε διαφορετικούς συνδυασμούς τύπου πλοίου, μεγέθους και καυσίμου. Το μέγιστο επιτεύξιμο ποσοστό δέσμευσης θεωρήθηκε ότι είναι 82%. Ωστόσο, επισημάνθηκε ότι η πραγματική εξοικονόμηση CO_2 μειώνεται όταν λαμβάνεται υπόψη η αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου (έως και 45%) που προκαλείται από το ίδιο το σύστημα τησσμευσης CO_2. Ακόμα, η μελέτη BV/Wah Kwong, αξιολόγησε την ενσωμάτωση της συστήματος δέσμευσης, υγροποίησης και αποθήκευσης CO_2 σε δύο εν λειτουργία bulk carriers, από τον στόλο της Wah Kwong. Αυτά είναι τα Tianjin Venture (53.000 DWT) και CSSC Wan Mei (176.000 DWT). Για τη μελέτη αυτή, η QIYAO Environmental Technology ανέπτυξε προσαρμοσμένες μονάδες CCS, οι οποίες υποβλήθηκαν στο Bureau Veritas για έγκριση και το Bureau Veritas αξιολόγησε τη συμμόρφωση των μονάδων με της ισχύοντες κανονισμούς. Σύμφωνα με την QIYAO Environmental Technology, το ποσοστό δέσμευσης CO_2 του συστήματος CCS μπορεί να φτάσει το 85%, ενώ το σύστημα μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα με τον τύπο και το μέγεθος του πλοίου. Στο πλαίσιο της της μελέτης, αξιολογήθηκαν ποσοστά δέσμευσης της τάξης του 30% [6]. Της μελέτες αυτές αναλύθηκε και η εγκατάσταση του συστήματος CCS και οι επιπτώσεις του στην ικανότητα μεταφοράς φορτίου. Η μάζα της συστήματος OCCS κυμαινόταν από 289-364 ton ανάλογα με την εφαρμογή, οδηγώντας αναπόφευκτα σε απώλειες από το φορτίο που μπορεί να μεταφερθεί. Παρακάτω παρατίθενται και της αντιπροσωπευτικές κατόψεις σχεδιασμένων συστημάτων OCCS.



Σχήμα 2: Ανασχεδιασμός του πλοίου με τον εξοπλισμό δέσμευσης τοποθετημένο στην καπνοδόχο, καθώς και της δεξαμενές αποθήκευσης CO_2 [17], [23]



Σχήμα 3: Μέρος της γενικής διάταξης. Κύριο κατάστρωμα. Στην κορυφή βρίσκεται ο πρότυπος σχεδιασμός, ενώ από κάτω ο προτεινόμενος σχεδιασμός [17], [23]

Εκτός των παραπάνω μελετών, πολλές εταιρείες έχουν ξεκινήσει να παρέχουν λύσεις CCS ή και μείωσης των εκπομπών άλλων GHG όπως τα SOx και Nox, αξιοποιώντας διάφορες τεχνολογίες carbon capture. Στην παρακάτω εικόνα παρατίθενται μερικοί πάροχοι ενδεικτικά.

Εικόνα 1: Πάροχοι λύσεων CCS στην ναυτιλία

1.5 Σκοπός της εργασίας και περιγραφή της μεθοδολογίας

Σε αυτή την μελέτη θα προσομοιωθούν σε λογισμικό Aspen Plus V14, τρείς μονάδες CCS που προορίζονται για την εφαρμογή τους στην ναυτιλία. Οι τρείς αυτές μονάδες θα έχουν παρόμοιο σχεδιασμό και οι επιλεγμένοι διαλύτες -MEA, MDEA-PZ, K_2CO_3- θα έχουν την ίδια περιεκτικότητα, 30%wt., έτσι ώστε να αξιολογηθεί η αποδοτικότητά τους. Η εγκατάσταση όμως, μίας τέτοιας μονάδας σε ένα ήδη υπάρχον πλοίο, συνοδεύεται από πληθώρα προκλήσεων, όπως η περιορισμένη δυνατότητα παροχής ενέργειας μέσω του ενεργειακού συστήματος του πλοίου. Για αυτό, πραγματοποιείται η ενεργειακή ολοκλήρωση της εκάστοτε μονάδας CCS με το προς μελέτη πλοίο, που εντάσσεται στο έργο «Minimal Environmental Footprint LNG Propelled ROPAX Design» [29], [30], [31], με την Μέθοδο του Κόμβου Ανάσχεσης (Pinch Analysis) και την Μέθοδο Ανάλυσης Συνολικής Μονάδας (Total Site Heat Integration). Ακόμα, πραγματοποιείται διαστασιολόγηση και κοστολόγηση των προτεινόμενων μονάδων προς εγκατάσταση στο υπό εξέταση πλοίο.

Επομένως οι κύριοι στόχοι αυτής της μελέτης είναι οι εξής:

- Σχεδιασμός διεργασιών δέσμευσης CO_2 με τρείς διαφορετικούς διαλύτες (MEA, MDEA-PZ, K_2CO_3) στο λογισμικό Aspen Plus V14, με γνώμονα τους περιορισμούς που υπάρχουν, δεδομένου ότι οι μονάδες θα σχεδιαστούν για εγκατάσταση σε πλοίο.
- Σχεδιασμός διεργασίας συμπίεσης του δεσμευμένου CO_2 με σκοπό την αποθήκευσή του σε συμπιεσμένη/υγροποιημένη μορφή στο πλοίο.
- Λεπτομερής περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα, με την χρήση μοντέλου προσομοίωσης που βασίζεται στον ρυθμό (rate-

based) και όχι στην ισορροπία (equilibrium), ώστε να παρέχονται ρεαλιστικά αποτελέσματα, συγκρίσιμα με την διεθνή βιβλιογραφία.

- Προκαταρκτική προσπάθεια βελτιστοποίησης των λειτουργικών και σχεδιαστικών παραμέτρων, μέσω αναλύσεων ευαισθησίας.
- Διαστασιολόγηση και κοστολόγηση: Αρχικά διαστασιολογείται ο βασικός εξοπλισμός μέσω APEA (Aspen Process Energy Analyzer) και στην συνέχεια υπολογίζεται το βασικό κόστος εξοπλισμού f.o.b (free on board) μέσω της μεθόδου Guthrie.
- Υπολογισμός της πάγιας επένδυσης κεφαλαίου, του συνολικού πάγιου κόστους κεφαλαίου και του συνολικού κόστους παραγωγής, των μονάδων CCS, με βάση την βιβλιογραφία και σύγκρισή τους με βιβλιογραφικές μελέτες.
- Συγκριτική αξιολόγηση των μονάδων με βάση την πραγματική αποφυγή εκπομπών CO_2 στην ατμόσφαιρα (CO_2 avoidance).

2. Χημική απορρόφηση

Κατά την δέσμευση CO_2 με την μέθοδο της χημικής απορρόφησης, χρησιμοποιούνται υγροί διαλύτες που μπορούν να απορροφήσουν και να αποδεσμεύσουν στην συνέχεια, χημικά το CO_2 μέσω μιας αντιστρεπτής χημικής αντίδρασης. Οι διαλύτες που βασίζονται σε αμίνες είναι οι πιο διαδεδομένοι για αυτόν τον σκοπό, λόγω της καλής ικανότητάς τους να απορροφούν CO_2 και της εκτεταμένης εμπειρίας στη χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές στην ξηρά. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη τροφοδοσία των καυσαερίων μέσα σε μια στήλη απορρόφησης, όπου ο διαλύτης έρχεται σε επαφή με το ρεύμα αερίου και απομακρύνει το CO_2. Ο διαλύτης που εξέρχεται από τη στήλη απορρόφησης είναι «πλούσιος» σε CO_2 (rich solvent) και στη συνέχεια εισάγεται σε μια στήλη απογύμνωσης (stripper column), όπου θερμαίνεται για να απελευθερώσει το απορροφημένο CO_2, παράγοντας ένα καθαρό ρεύμα CO_2 που μπορεί στην συνέχεια να συμπιεστεί και να υγροποιηθεί ώστε να αποθηκευτεί. Ο διαλύτης που έχει απογυμνωθεί από το CO_2 (lean solvent) ανακυκλοφορεί πίσω στο σύστημα, προκειμένου να συνεχίσει την απορρόφηση του CO_2 σε μια κυκλική διαδικασία. Ο ανακτημένος διαλύτης πρέπει πρώτα να ψυχθεί πριν επανεισαχθεί στη στήλη απορρόφησης. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω εναλλαγής θερμότητας σε αντιρροή μεταξύ των ρευμάτων rich και lean που αναφέρθηκαν προηγουμένως, σε έναν εναλλάκτη θερμότητας (lean/rich heat exchanger). Ανάλογα με τον τύπο του διαλύτη που χρησιμοποιείται και την εκάστοτε εφαρμογή, οι συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση κ.λπ.) μπορεί να διαφέρουν. Επομένως είναι ιδιαίτερα σημαντική η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη ή μίγματος διαλυτών, ώστε να είναι η διαδικασία αποδοτική.

2.1 Κριτήρια επιλογής διαλυτών

Τα κριτήρια επιλογής ενός διαλύτη πρέπει να βασίζονται στην ενεργειακή του απόδοση, την απόδοση δέσμευσης, το κόστος, την σταθερότητά του και άλλα. Οι κύριες παράμετροι που αξιολογήθηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Επισκόπηση των δεικτών απόδοσης (KPI) που αξιολογήθηκαν για την επιλογή διαλύτη σε συστήματα OCCS [32]

Δείκτης Απόδοσης (KPI)	**Τύπος δείκτη**	**Επίδραση**
TRL (Technology Readiness Level)	Αποτελεσμάτων	Ένα υψηλό TRL προσθέτει εμπιστοσύνη για επιτυχή εφαρμογή
Ευκολία λειτουργίας	Αποτελεσμάτων	Πιο αυτοματοποιημένη διαδικασία με λιγότερες απαιτήσεις σε ανθρώπινη εργασία
Ρυθμός απορρόφησης	Αποδοτικότητας	Ο υψηλός ρυθμός απορρόφησης οδηγεί στον σχεδιασμό μικρότερων πύργων απορρόφησης
Θερμικό φορτίο	Αποδοτικότητας	Εάν οι θερμικές απαιτήσεις του συστήματος είναι υψηλές, περιορίζεται η επίτευξη του επιθυμητού ρυθμού δέσμευσης, εάν δεν μπορεί να εξαχθεί ή να παραχθεί αρκετή επιπλέον θερμότητα στο πλοίο
Μέγιστη πίεση απορρόφησης	Αποδοτικότητας	Όσο υψηλότερη είναι η πίεση απορρόφησης, τόσο χαμηλότερο είναι το κόστος συμπίεσης και η απαίτηση για ψύξη του προϊόντος CO_2
Μέγιστη θερμοκρασία απορρόφησης	Αποδοτικότητας	Συνδέεται με τη θερμική αποδόμηση. Υψηλή θερμική αποδόμηση οδηγεί σε απώλειες διαλύτη και πιθανές εκπομπές πτητικών ενώσεων, συνήθως τοξικών
Οξειδωτική αποδόμηση	Αποδοτικότητας	Υψηλή οξειδωτική αποδόμηση οδηγεί σε απώλειες διαλύτη και πιθανές εκπομπές πτητικών ενώσεων, συνήθως τοξικών
Πτητικότητα «φτωχού» διαλύτη (lean solvent)	Αποδοτικότητας	Υψηλή πτητικότητα του διαλύτη οδηγεί σε αυξημένες απώλειες διαλύτη και διασπορά του στην ατμόσφαιρα μέσω του ρεύματος κορυφής της στήλης απορρόφησης
Βιοδιασπασιμότητα	Υγεία, Ασφάλεια, Περιβάλλον (HSE)	Οι διαλύτες με χαμηλή βιοδιασπασιμότητα δεν προτιμώνται καθώς θα παραμείνουν στο περιβάλλον όπου εκλύθηκαν
Οικοτοξικότητα	Υγεία, Ασφάλεια, Περιβάλλον (HSE)	Οι διαλύτες με υψηλή οικοτοξικότητα δεν προτιμώνται σε θαλάσσιο περιβάλλον
Τοξικότητα στον άνθρωπο	Υγεία, Ασφάλεια, Περιβάλλον (HSE)	Οι διαλύτες με τοξικές ενώσεις δεν προτιμώνται από τον χρήστη για λόγους ασφαλείας

2.2 Τύποι διαλυτών σε διεργασίες χημικής απορρόφησης

Αφού αναλύθηκαν τα κριτήρια επιλογής των διαλυτών, μπορούν να παρουσιαστούν οι συνήθεις διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε συστήματα CCS με την μέθοδο της χημικής απορρόφησης. Η πρώτη κατηγορία διαλυτών που θα αναλυθεί, είναι οι αμίνες. Μία αμίνη είναι μια οργανική ένωση που μπορεί να θεωρηθεί ως παράγωγο της αμμωνίας (NH_3). Υπάρχει μεγάλη ποικιλία αμινών κατάλληλων για δέσμευση CO_2, οι οποίες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες με βάση τον βαθμό υποκατάστασης (αριθμό ατόμων υδρογόνου που συνδέονται) στο άτομο αζώτου τους. Αυτές είναι οι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες, οι οποίες διαθέτουν αντίστοιχα δύο, ένα και κανένα άτομο υδρογόνου συνδεδεμένο στην αμινομάδα. Η γενική δομή μιας αμίνης μπορεί να παρασταθεί ως $R{-}NH_2$, όπου R είναι μία ανθρακική αλυσίδα. Τα πρωτοταγή ($R{-}NH_2$) και δευτεροταγή (R_1R_2NH) διαλύματα αμινών είναι ασθενής βάσεις και αντιδρούν με το CO_2 και σχηματίζουν καρβαμίδια (carbamates). Αυτή

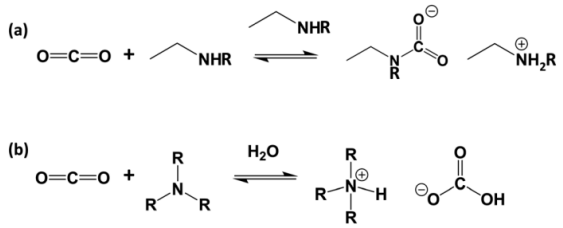
η αντίδραση είναι αναστρέψιμη μέσω της παροχής θερμότητας και αποτελεί την κύρια αρχή που αξιοποιείται στη διαδικασία δέσμευσης CO_2. Οι τριτοταγείς αμίνες ($R_1R_2R_3N$) σχηματίζουν διττανθρακικά άλατα [6].

Η αντίδραση των αμινούχων διαλυτών με το CO_2 παρουσία νερού περιγράφεται παρακάτω [20]:

$$CO_2 + 2RNH_2 \leftrightarrow RNHCOO^- + RNH^+ \quad (2.1)$$

$$CO_2 + R_1R_2R_3N + H_2O \leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ + HCO^-_3 \quad (2.2)$$

Η αντίδραση 2.1 περιγράφει την αντίδραση των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών με το CO_2. Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι εμφανές πως δύο moles αμίνης απαιτούνται για την αντίδραση με ένα mole CO_2. Αυτό σημαίνει πως η «φόρτωση» του διαλύτη σε CO_2 δεν μπορεί να ξεπερνάει τα 0,5 mole CO_2 ανά mole αμίνης [20]. Ως φόρτωση ή loading, ορίζεται η ποσότητα των mole του CO_2 που δεσμεύονται, προς τα mole του διαλύτη. Στην αντίδραση 2.2 είναι εμφανές πως ένα mole τριτοταγούς αμίνης μπορεί να δεσμεύσει μέχρι και ένα mole CO_2. Παρακάτω παρατίθεται και ο ενδεικτικός μηχανισμός της αντίδρασης των αμινών με το CO_2.



Εικόνα 2: Μηχανισμός αντίδρασης του CO_2 με (a) πρωτοταγή ή δευτεροταγή αμίνη απουσία νερού (b) τριτοταγής αμίνες παρουσία νερού

Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες έχουν ταχύτερες κινητικές αντίδρασης αλλά και υψηλές θερμότητες αντίδρασης και επομένως απαιτούν μεγάλες ενέργειες αναγέννησης, ενώ οι τριτοταγείς αμίνες έχουν υψηλότερη ικανότητα απορρόφησης CO_2, χαμηλότερες θερμότητες απορρόφησης, χαμηλές ενέργειες αναγέννησης αλλά αργές κινητικές αντίδρασης[20].

Η πιο κοινή πρωτοταγής αμίνη που χρησιμοποιείται για διεργασίες CCS είναι η μονοαιθανολαμίνη (MEA), η οποία και θεωρείται «διαλύτης αναφοράς» (benchmark solvent) για όλους τους υπόλοιπους, καθώς ήταν από τις πρώτες αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν για τέτοιες εφαρμογές και έχει μέχρι σήμερα ευρεία χρήση στην βιομηχανία λόγω της ικανότητάς της να δεσμεύσει το CO_2 από ρεύματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε αυτό (χαμηλή μερική πίεση CO_2) [33]. Η MEA έχει τα χαρακτηριστικά των πρωτοταγών αμινών, αλλά η χρήση της συνοδεύεται και από προβλήματα όπως η διάβρωση, η απώλεια ατμών της λόγω της πτητικότητάς της και η αποσύνθεσή της [20], [33], [34]. Η αποσύνθεση του διαλύτη MEA, λαμβάνει χώρα μέσα από δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός είναι αυτός της οξειδωτικής αποσύνθεσης, η οποία λαμβάνει χώρα όταν υπάρχει παρουσία οξυγόνου στα καυσαέρια, ενώ δεν απαιτείται η ύπαρξη CO_2 ή συνθηκών υψηλής θερμοκρασίας για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις. Τα προϊόντα της οξειδωτικής αποσύνθεσης της MEA περιλαμβάνουν αλδεΰδες, αμμωνία, νιτροαμίνες και άλλες οργανικές ενώσεις με υψηλή τοξικότητα και αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ακόμα, οδηγεί στην δημιουργία θερμοσταθερών αλάτων τα οποία εναποτίθενται στην επιφάνεια του μηχανολογικού εξοπλισμού και μαζί με τις προηγούμενες ενώσεις παρούσες, συντελούν στην διάβρωσή του. Συνήθως, για την αποτροπή των

φαινομένων αυτών, προστίθενται ενώσεις στο διάλυμα του διαλύτη που αποτρέπουν αυτές τις αντιδράσεις. Ο δεύτερος μηχανισμός, είναι εκείνος του πολυμερισμού του καρβαμιδίου, ο οποίος σε αντίθεση με τον πρώτο, απαιτεί για να συμβεί υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία CO_2. Πραγματοποιείται μία σειρά αντιδράσεων όπου το τελευταίο βήμα στην αποικοδόμηση είναι η συμπύκνωση της υποκατεστημένης αμινοαιθυλενδιαμίνης σε υποκατεστημένη πιπεραζίνη. Αυτό το πρόβλημα δεν αντιμετωπίζεται από τις τριτοταγείς αμίνες εφόσον δεν έχουν την τάση να δημιουργούν καρβαμίδια[34] .

Η μεθυλ-διαιθανολαμίνη (MDEA) είναι μία τριτοταγής αμίνη η οποία χρησιμοποιείται για την δέσμευση του CO_2 κυρίως σε όξινα αέρια τα οποία περιλαμβάνουν εκτός από CO_2 και H_2S και έχει ευρεία χρήση στην βιομηχανία του φυσικού αερίου. Χαρακτηρίζεται από δυνατότητα για υψηλό loading όπως έχει αναφερθεί, χαμηλούς ρυθμούς αποικοδόμησης, χαμηλές ενθαλπίες αντίδρασης και χαμηλές απώλειες λόγω δημιουργίας πτητικών ατμών της. Το μειονέκτημά της είναι οι αργοί ρυθμοί αντίδρασης με το CO_2 και για αυτό συνηθίζεται να χρησιμοποιείται με κάποια άλλη αμίνη ή και ένωση με ταχύτερη κινητική, η οποία προωθεί τις αντιδράσεις αυτές (promoter) [35].

Τέλος, η τρίτη αμίνη που θα εξεταστεί είναι η πιπεραζίνη (PZ). Αποτελεί μία δευτεροταγής κυκλική διαμίνη που μπορεί να δημιουργήσει καρβαμίδια. Συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των τριτοταγών αμινών με γρήγορες κινητικές αντιδράσεις και υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις λειτουργίας, αλλά είναι ιδιαίτερα τοξική και σχεδόν καθόλου βιοδιασπώμενη[32], [36]. Ακόμα, έχει την τάση να δημιουργεί στερεά ιζήματα (solid precipitates) και για αυτό δεν χρησιμοποιείται συχνά μόνη της σαν διαλύτης αλλά σε μίγματα [6].

Μία άλλη κατηγορία διαλυτών που θα εξεταστεί είναι τα αλκαλικά διαλύματα και συγκεκριμένα τα διαλύματα ανθρακικών αλάτων. Τα υδατικά διαλύματα ανθρακικών αλάτων όταν χρησιμοποιούνται ως διαλύτες για διεργασίες CCS έχουν τα εξής πλεονεκτήματα: (i) χαμηλό κόστος διαλύτη, (ii) υψηλή διαλυτότητα του CO_2 στο διάλυμα, (iii) χαμηλή τοξικότητα του διαλύματος, (iv) χαμηλή τάση για αποικοδόμηση και διάβρωση, και (v) αποδοτική και οικονομική αναγέννηση σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε σύγκριση με άλλα διαλύματα ανθρακικών αλάτων, το διάλυμα ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) έχει υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης και χρησιμοποιείται ευρύτερα. Η αντίδραση απορρόφησης μεταξύ του CO_2 και του διαλύματος K_2CO_3 είναι εξώθερμη και το ανθρακικό μετατρέπεται σε διττανθρακικό, όπως δίνεται στην παρακάτω χημική αντίδραση:

$$CO_2 + H_2O + K_2CO_3 \leftrightarrow 2KHCO_3 \quad (2.3)$$

Ωστόσο, η χρήση των διαλυμάτων K_2CO_3 για την απορρόφηση CO_2 συνοδεύεται από το μειονέκτημα ότι ο ρυθμός απορρόφησης είναι αργός. Για να βελτιωθεί ο ρυθμός αντίδρασης και η αποδοτικότητα της διεργασίας, αρκετοί ερευνητές έχουν διερευνήσει τη χρήση κάποιων επιταχυντών ή promoters στο διάλυμα. Οι promoters μπορούν να αυξήσουν τον ρυθμό της αντίδρασης απορρόφησης του CO_2, μειώνοντας έτσι το μέγεθος της στήλης απορρόφησης και τα αρχικά πάγια κόστη [20].

Η τελευταία κατηγορία διαλυτών που θα αναλυθεί μετά τις αμίνες και τα ανθρακικά άλατα, είναι τα αμμωνιακά διαλύματα. Οι διαλύτες με βάση την αμμωνία έχουν το πλεονέκτημα της χαμηλής αποσύνθεσης και διάβρωσης, ενώ αναγεννούνται εύκολα και έχουν υψηλή δυνατότητα απορρόφησης CO_2. Παράλληλα, έχουν την δυνατότητα να δεσμεύσουν προσμίξεις των καυσαερίων όπως NOx και SOx. Ειδικά τα υδατικά διαλύματα αμμωνίας επιτρέπουν την λειτουργία της στήλης απογύμνωσης σε υψηλές πιέσεις με αποτέλεσμα να μειώνονται τα κόστη

για την συμπίεση και υγροποίηση του CO_2. Οι εξισώσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω:

$$CO_2 + NH_3 \leftrightarrow NH_2COONH_4 \quad (2.4)$$

$$NH_2COONH_4 + H_2O \leftrightarrow NH_4HCO_3 + NH_3 \quad (2.5)$$

$$NH_4HCO_3 + NH_3 \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 \quad (2.6)$$

$$NH_2COONH_4 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2NH_4HCO_3 \quad (2.7)$$

$$CO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4HCO_3 \quad (2.8)$$

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι λόγω της πτητικότητας της αμμωνίας, μεγάλο μέρος της εξατμίζεται και συμπαρασύρεται με το «φτωχό» σε CO_2 ρεύμα των καυσαερίων προς την ατμόσφαιρα. Για να αποφευχθεί αυτό, καθώς η αμμωνία είναι και ιδιαίτερα τοξική, πρέπει να εγκατασταθεί μία επιπλέον στήλη έκπλυσης (water wash column) όπου το ρεύμα των καυσαερίων θα έρχεται σε απευθείας επαφή με νερό το οποίο και θα δεσμεύει τους ατμούς της αμμωνίας. Ακόμα, η ψύξη των καυσαερίων και του διαλύτη είναι απαραίτητες. Όλα αυτά συντελούν στην χρήση μεγάλων ποσοτήτων νερού διεργασίας το οποίο μετέπειτα τα πρέπει να επεξεργαστεί, και σε απαιτήσεις μεγάλων ποσοτήτων διαλύτη στο ρεύμα αναπλήρωσης. Όλα αυτά αυξάνουν το κόστος και καθιστούν αυτή την επιλογή μη εφαρμόσιμη στον κλάδο της ναυτιλίας. Στην συνέχεια, παρατίθεται η συγκριτική αξιολόγηση των διαλυτών που αναλύθηκαν παραπάνω.

Πίνακας 3: Συγκριτική αξιολόγηση πιθανών διαλυτών σε συστήματα CCS [20], [37], [38], [39]

Διαλύτης	**Μηχανισμός αντίδρασης απορρόφησης CO_2**	**Πλεονεκτήματα**	**Μειονεκτήματα**	**Προτάσεις βελτίωσης του διαλύτη**
Carbonate solution	$CO_2+H_2O+K_2CO_3 \leftrightarrow 2KHCO_3$	• Χαμηλή τοξικότητα, διαβρωτικότητα, αποικοδόμηση και ενέργεια αναγέννησης σε σύγκριση με τα διαλύματα αμινών • Χαμηλό κόστος διαλύτη • Υψηλή διαλυτότητα	• Αργοί ρυθμοί αντίδρασης • Χαμηλότεροι ρυθμοί απορρόφησης συγκριτικά με τις αμίνες	• Χρήση promoters (άλατα, ένζυμα, αμίνες, πολυμερή, οξέα) • Χρήση αναστολέων διάβρωσης (διχρωμικό κάλιο, αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), μεταβαναδικό νάτριο, ανθρακικό χαλκό)
Ammonia solution	$CO_2+NH_3+H_2O \leftrightarrow NH_4HCO_3$	• Επίτευξη υψηλών τιμών CO_2 loading • Γρήγοροι ρυθμοί απορρόφησης • Χαμηλή διαβρωτικότητα, αποικοδόμηση και ενέργεια αναγέννησης • Δυνατότητα δέσμευσης και άλλων ρύπων (NOx & SOx)	• Απώλεια ατμών αμμωνίας και αμινικών ενώσεων και φόβοι για δευτερογενή μόλυνση του περιβάλλοντος	• Έκπλυση με νερό και όξινα διαλύματα • Χρήση promoter στο διάλυμα • Συνδυασμός του συστήματος με μεμβράνες (hybrid systems) • Παραμετρική βελτιστοποίηση της εγκατάστασης
Amine Solution	Primary and secondary $CO_2+2RNH_2 \leftrightarrow RNHCOO^- + RNH_3^+$ Tertiary $CO_2+R_1R_2R_3N+H_2O \leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ + HCO_3^-$	• Γρήγοροι ρυθμοί αντίδρασης • Μεγάλη απορροφητική ικανότητα • Μεγάλη εμπειρία στην χρήση και εφαρμογή τους	• Υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις αναγέννησης • Υψηλοί ρυθμοί διάβρωσης, αποικοδόμησης και οξείδωσης	• Χρήση μιγμάτων αμινών • Χρήση μη υδατικών διαλυτών • Χρήση promoters • Χρήση αναστολέων διάβρωσης και αποικοδόμησης

Στην συνέχεια, ακολουθεί μία σύγκριση μεταξύ των αμινών που αναλύθηκαν. Οι MEA, MDEA και PZ είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αμίνες λόγω της υψηλής ικανότητάς τους για απορρόφηση CO_2, γρήγορων ρυθμών αντίδρασης και καλής εκλεκτικότητας ως προς το CO_2 [20].

Πίνακας 4: Σύγκριση μεταξύ διαλυμάτων αμινών

Διαλύτης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
MEA	• Γρήγοροι ρυθμοί απορρόφησης	• Υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις αναγέννησης • Υψηλοί ρυθμοί διάβρωσης, αποικοδόμησης και οξείδωσης
MDEA	• Μεγάλη απορροφητική ικανότητα • Χαμηλή ενεργειακή απαίτηση αναγέννησης	• Χαμηλοί ρυθμοί απορρόφησης
PZ	• Γρήγοροι ρυθμοί αντίδρασης • Καλή θερμική σταθερότητα • Ιδανικός σαν promoter	• Υψηλή τοξικότητα και κόστος
MDEA/PZ	• Καλή θερμική σταθερότητα • Χαμηλοί ρυθμοί οξειδωτικής αποδόμησης • Χαμηλή θερμότητα απορρόφησης	• Απαίτηση για καυσαέρια με χαμηλή περιεκτικότητα σε NOx για να μην υπερβαίνονται οι εκπομπές σε νιτροαμίνες

Ένας ιδανικός διαλύτης θα πρέπει να έχει υψηλό ρυθμό αντίδρασης με το CO_2, χαμηλό κόστος αναγέννησης, υψηλή θερμική σταθερότητα, υψηλή ικανότητα απορρόφησης, χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και χαμηλό κόστος διαλύτη. Αυτό σημαίνει ότι ένα διάλυμα μεμονωμένης αμίνης μπορεί να είναι περιορισμένο στην απόδοση απορρόφησης και στην αναπτυξιακή του προοπτική. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται διάφορα μείγματα (κυρίως μίγματα πρωτοταγών και τριτοταγών αμινών) για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων. Η αύξηση της ποσότητας των αμινομάδων στον διαλύτη μπορεί: (i) να αυξήσει τη φόρτιση και τον ρυθμό απορρόφησης του CO_2 λόγω της αύξησης των δραστικών θέσεων για τον σχηματισμό καρβαμικού και δικαρβαμικού, και (ii) να ενισχύσει την απόδοση αναγέννησης του απορροφητικού μειώνοντας το θερμικό φορτίο και αυξάνοντας τον ρυθμό απογύμνωσης [20]. Για αυτό επιλέχθηκε και το μίγμα MDEA/PZ για ένα από τα συστήματα της παρούσας εργασίας. Ακόμα, επιλέγεται το διάλυμα αμίνης MEA καθώς αποτελεί σημείο αναφοράς για την σύγκριση με τους υπόλοιπους διαλύτες. Τέλος, επιλέγεται το διάλυμα K_2CO_3 λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζει από τα διαλύματα αμινών.

3. Θερμοδυναμικά μοντέλα και μοντέλα με βάση τον ρυθμό μεταφοράς, για διεργασίες δέσμευσης CO_2

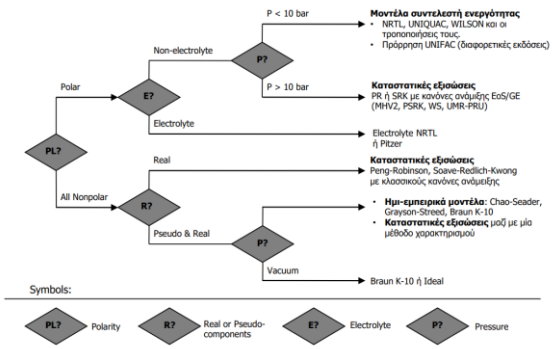
3.1 Επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγράφουν τα τρία βασικά θερμοδυναμικά μοντέλα τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στις προσομοιώσεις που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια. Ακόμα, θα αναλυθεί η χρήση μοντέλου που βασίζεται στον ρυθμό μεταφοράς, τα οποία προτιμώνται αντί των μοντέλων ισορροπίας για διεργασίες απορρόφησης.

Η επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου, αποτελεί κομβικό σημείο για την περιγραφή και την προσομοίωση μίας διεργασίας απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε διαλύτη, καθώς μόνο έτσι θα διαβεβαιωθεί η σωστή λειτουργία των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης και μόνο έτσι θα λαμβάνονται ρεαλιστικά αποτελέσματα. Το θερμοδυναμικό μοντέλο θα πρέπει να περιγράφει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων μεταξύ ατμού-υγρού αλλά και την ισορροπία φάσεων στην υγρή φάση του συστήματος[40].

Τα προς εξέταση συστήματα έχουν ως κύρια συστατικά το νερό (H_2O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μετά έναν από τους παρακάτω διαλύτες που αναλύονται σε κάθε μία από τις τρείς περιπτώσεις που θα εξεταστούν: Μονοαιθανολαμίνη(MEA), μεθυλ-διαιθανολοναμίνη (MDEA) και πιπεραζίνη (PZ) και τέλος, το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3). Τα μίγματα των μορίων αυτών χαρακτηρίζονται από σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανικότητα στην υγρή φάση, καθώς εκτός από τις διαμοριακές δυνάμεις, υπάρχουν και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που επηρεάζουν την συμπεριφορά τους, λόγω της πολικότητας των μορίων. Εκτός αυτού, τα διαλύματα αυτά είναι ηλεκτρολυτικά λόγω των ιόντων που δημιουργούν τα μόριά τους, συνεισφέροντας ακόμα περισσότερο στην απόκλισή τους από την ιδανικότητα.

Όλες οι διεργασίες, θα λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές πιέσεις στην υγρή φάση, η οποία θα είναι και εκείνη με την μεγαλύτερη απόκλιση από την ιδανικότητα. Επομένως η μεθοδολογία για την περιγραφή της μη ιδανικής υγρής φάσης, θα είναι η μεθοδολογία γ-φ ή μοντέλων συντελεστή ενεργότητας (γ). Χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο που προτείνεται από το Aspen Plus για την επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου, αλλά και δεδομένα της βιβλιογραφίας, επιλέγεται το μοντέλο Electrolyte NRTL[41].



Εικόνα 3: Αλγόριθμος επιλογής θερμοδυναμικού μοντέλου

3.1.1 Μοντέλο συντελεστή ενεργότητας Electrolyte NRTL

Το μοντέλο Electrolyte NRTL που δημιουργήθηκε για να περιγράφει με ακρίβεια ηλεκτρολυτικά συστήματα και χρησιμοποιείται κατά κόρον για την μοντελοποίηση συστημάτων CCS με την μέθοδο της χημικής απορρόφησης. Στο Aspen Plus υπάρχουν δύο μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρολυτικά συστήματα. Η ELECNRTL και η ENRTL-RK.

Για διαλύματα ηλεκτρολυτών, η διαφορά μεταξύ των δύο μοντέλων δεν είναι σημαντική. Παρόλα αυτά, τα δύο μοντέλα δεν αντιμετωπίζουν τα διπολικά ιόντα (είδη με θετικά και αρνητικά φορτία αλλά με μηδενικό καθαρό φορτίο) με τον ίδιο τρόπο. Δεδομένου ότι αυτά τα είδη δεν είναι πτητικά, η ELECNRTL τα αντιμετωπίζει ως κατιόντα, ενώ η ENRTL-RK τα αντιμετωπίζει ως μοριακούς διαλύτες στον υπολογισμό της ενθαλπίας του διαλύματος και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Τα δύο μοντέλα αποτελούν εκδόσεις για την μοντελοποίηση ηλεκτρολυτών του ίδιου βασικού μοντέλου, χρησιμοποιώντας την ίδια ασύμμετρη κατάσταση αναφοράς για τα ιόντα. Θεωρητικά, και τα δύο μοντέλα χρησιμοποιούν την ίδια καταστατική εξίσωση RK (Redlich-Kwong) για τη φάση ατμού. Ωστόσο, στα πρότυπα του Aspen για τη μοντελοποίηση της δέσμευσης CO_2 με διάλυμα MDEA-PZ, η ENRTL-RK χρησιμοποιεί την PC-SAFT ως καταστατική εξίσωση. ψ [42]. Οι περισσότερες μελέτες που έχουν γίνει στην βιβλιογραφία, χρησιμοποίησαν το μοντέλο ELECNRTL, διότι προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια στην επιβεβαίωση των πειραματικών δεδομένων [43]. Επομένως και στην παρούσα μελέτη επιλέγεται αυτό το μοντέλο.

Το μοντέλο ELECNRTL μπορεί να περιγράψει συστήματα υδατικών διαλυτών αλλά και μίγματα διαλυτών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, ενώ πρέπει να σημειωθεί πως η ατμώδης φάση περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση SRK (Soave-Redlich-Kwong), κάτι το οποίο στο πρόγραμμα Aspen Plus μπορεί να τροποποιηθεί[34]. Η περιγραφή της διαλυτότητας των υπερκρίσιμων αερίων, συνίσταται να μοντελοποιείται με την χρήση του νόμου του Henry. Μάλιστα, στην παρούσα μελέτη τα CO_2, O_2, N_2, ορίζονται ως Henry components στο Aspen Plus, δηλαδή για αυτά τα αέρια εφαρμόζεται ο νόμος του Henry[41].

Το μοντέλο ELECNRTL είναι ένα ημιεμπειρικό μοντέλο τοπικής σύστασης, υπολογισμού της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος[40],και υποθέτει πως αυτή είναι το άθροισμα δύο συνεισφορών[34]:

- Δυνάμεις μικρού εύρους (short-range forces),δηλαδή τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντος-μορίου, μορίου-μορίου, ιόντος-ιόντος.
- Δυνάμεις μεγάλου εύρους (long-range forces), δηλαδή τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος.

Ενώ ακόμα, το μοντέλο βασίζεται σε δύο σημαντικές παραδοχές:

- Παραδοχή άπωσης όμοιων ιόντων (like-ion repulsion assumption): Λόγω των ισχυρών αποστικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων ίδιου φορτίου, γίνεται η υπόθεση πως η τοπική σύσταση των κατιόντων που βρίσκονται ανάμεσα σε κατιόντα και η τοπική σύσταση ανιόντων που βρίσκονται ανάμεσα σε ανιόντα, είναι μηδενική.
- Παραδοχή τοπικής ηλεκτροουδετερότητας (local electroneutrality assumption): Γίνεται η παραδοχή πως η κατανομή κατιόντων και ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό μόριο διαλύτη είναι τέτοια ώστε το συνολικό τοπικό φορτίο των ιόντων να είναι μηδενικό.

Έτσι, η έκφραση για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, όπως υπολογίζεται από το μοντέλο Electrolyte NRTL, μπορεί να εκφραστεί ως:

$$g^{ex*} = g^{ex*,LR} + g^{ex*,local} \quad (3.1)$$

Όπου:

- g^{ex*}: η γραμμομοριακή περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs
- $g^{ex*,LR}$: η γραμμομοριακή περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs λόγω συνεισφοράς δυνάμεων μεγάλου εύρους
- $g^{ex*,local}$: η μολαρική περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs λόγω δυνάμεων μικρού εύρους

Οι συνεισφορές από τις δυνάμεις μεγάλου εύρους αναπαρίστανται ως συνδυασμός της συνεισφοράς Pitzer-Debye-Hückel και της έκφρασης Born, ενώ η συνεισφορά των τοπικών αλληλεπιδράσεων προκύπτει σύμφωνα με το μοντέλο NRTL. Στο μοντέλο Electrolyte NRTL, η εξίσωση Pitzer-Debye-Hückel χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της συνεισφοράς των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεγάλου εύρους στη γραμμομοριακή περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Η συνεισφορά των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεγάλου εύρους δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$g_{PDH}^{ex*} = -RT\left(\sum_k X_k\right)\left(\frac{1000}{M_s}\right)^{\left\{\frac{1}{2}\right\}} * \left(\frac{4 * A_\varphi * I_x}{\rho}\right) \ln\left(1 + \rho * I_x^{\frac{1}{2}}\right) \quad (3.2)$$

Όπου:

- X_k: το κλάσμα περιεκτικότητας ενός συστατικού k σε mol στην υγρή φάση
- M_s: το μοριακό βάρος του διαλύτη σε kg/kmol
- A_φ: η παράμετρος Debye-Hückel
- I_x: η ιοντική ισχύς βάσει του X_k
- ρ : η παράμετρος πλησιέστερης προσέγγισης.

Η παράμετρος Debye-Hückel δίνεται από την σχέση:

$$A_\phi = \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi N_0 d}{1000}\right)^{1/2}\left(\frac{e^2}{D_w k_B T}\right)^{1.5} \quad (3.3)$$

Όπου:

- N_0: ο αριθμός Avogadro
- d: η πυκνότητα του διαλύτη
- e: το φορτίο ενός ηλεκτρονίου
- D_w: η διηλεκτρική σταθερά του νερού
- k_B: η σταθερά του Boltzmann

- T: η θερμοκρασία σε K.

Ακόμα, η ιοντική ισχύς δίνεται από την εξίσωση:

$$I_x = 0.5 \sum_k x_k z_k^2 (3.4)$$

Όπου:

- z_k: το φορτίο του ιόντος k.

Στις περιπτώσεις που θα αναλυθούν, η κατάσταση αναφοράς για τα ιοντικά είδη είναι εκείνη της άπειρης αραίωσης σε μείγμα διαλυτών. Το μοντέλο Electrolyte NRTL ορίζει την κατάσταση αναφοράς για τα ιοντικά είδη ως εκείνη της άπειρης αραίωσης σε νερό. Επομένως χρειάζεται κάποια έκφραση διόρθωσης για να μπορέσει να εφαρμοστεί το μοντέλο.

Αυτή είναι η έκφραση του Born, όπου μαζί με τον όρο Debye-Hückel δίνουν την γραμμομοριακή περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs λόγω συνεισφοράς δυνάμεων μεγάλου εύρους:

$$g^{ex*,LR} = g_{PDH}^{ex*} + g^{ex*,Born} (3.5)$$

Η έκφραση Born δίνεται από την εξίσωση:

$$g^{ex*,Born} = RT\left(\frac{e^2}{2k_B T}\right)\left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w}\right)\left(\sum_k x_k z_k^2 \frac{1}{r_k}\right) 10^{-2} (3.6)$$

Όπου:

D_s: Η διηλεκτρική σταθερά του μίγματος διαλυτών

r_k: Η ακτίνα Born του είδους k

Όσον αφορά τον όρο της τοπικής συνεισφοράς, αυτός λαμβάνεται από το μοντέλο NRTL. Η μοναρική περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs λόγω δυνάμεων μικρού εύρους, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$g_{\text{molar}}^{\text{ex}} = \left(\sum_m X_m * \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}}\right) + \sum_c X_c \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'} \sum_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{(\sum_{a''} X_{a''}) * (\sum_k X_k G_{kc,a'c})}\right) + \cdots + \cdots$$
$$+ \sum_a X_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'} \sum_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{(\sum_{c''} X_{c''}) * (\sum_k X_k G_{ka,c'a})}\right) (3.7)$$

Μαζί με τις εξισώσεις:

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} (3.8)$$

$$G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} (3.9)$$

$$a_{c,a} = \frac{\sum_a X_a a_{c,a}}{\sum_a X_a} (3.10)$$

$$a_{a,x} = \frac{\sum_x X_x a_{a,x}}{\sum_x X_x} (3.11)$$

Στις παραπάνω σχέσεις, οι δείκτες c,a,m αναφέρονται σε κατιόντα (cations), ανιόντα (anions) και μόρια (molecules) αντίστοιχα.

$$X_j = x_j C_j, \text{όπου } C_j = Z_j \text{ για ιόντα, και } C_j = 1 \text{ για μόρια} \quad (3.12)$$

$$G_{jc,a'c} = \exp(-a_{jc,a'c}\tau_{jc,a'c}) (3.13)$$

$$G_{ja,c'\alpha} = \exp\left(-a_{ja,c'\alpha}\tau_{ja,c'\alpha}\right) (3.14)$$

$$G_{ca,m} = \exp\left(-a_{ca,m}\tau_{ca,m}\right) (3.15)$$

$$G_{im} = \exp(-a_{im}\tau_{im}) (3.16)$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{a,m} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} (3.17)$$

Όπου:

α: Παράμετρος μη τυχαίας κατανομής

τ: δυαδική παράμετρος ενεργειακής αλληλεπίδρασης

Οι μόνες μεταβαλλόμενες παράμετροι στο μοντέλο Electrolyte NRTL είναι οι δυαδικές παράμετροι ενεργειακής αλληλεπίδρασης, οι οποίες δεν μετρούνται πειραματικά, αλλά εμπειρικά μέσω γραμμικής παλινδρόμησης από διαθέσιμα δεδομένα. Ακόμα, αυτές οι παράμετροι είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενες, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση:

$$\tau = a + \frac{b}{T} (3.18)$$

3.1.2 Καταστατική εξίσωση SRK (Soave-Redlich-Kwong)

Η καταστατική εξίσωση SRK αποτελεί μία τροποποίηση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης (ΚΚΕ) Redlich-Kwong, η οποία είναι πιο ικανή στο να περιγράψει της ισορροπία ατμού υγρού (VLE) σε ελαφρώς πολικά μίγματα αερίων και σε ορισμένα πολικά αέρια. Τέτοια μπορεί να είναι ελαφροί υδρογονάνθρακες και ελαφρά αέρια, όπως το υδρόθειο (H_2S), το υδρογόνο, το άζωτο και το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είναι το σημείο ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης [41].

Η ΚΚΕ δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m - b)} (3.19)$$

Όπου:

$\frac{RT}{V_m - b}$: Ο απωστικός όρος, από την εξίσωση vdW

$\frac{a}{V_m(V_m - b)}$: Ο ελκτικός όρος

V_m: Ο μολαρικός όγκος

α, b: Θετικές σταθερές που εξαρτώνται από την κυβική καταστατική εξίσωση και την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και πίεση (P_c).

Το α αναφέρεται στην έλξη μεταξύ των μορίων, ενώ το b είναι σταθερά που αναφέρεται στον όγκο των μορίων[40]. Το α στην SRK είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενο, οδηγώντας σε καλύτερη πρόβλεψη της τάσης ατμών και δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις[34], [40], [41]:

$$a = a_0 + a_1 (3.20)$$

Όπου ο όρος ανάμιξης a_0 (quadratic mixing term)εκφράζεται από την σχέση:

$$a_0 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left(1 - k_{ij}\right) (3.21)$$

Και ο ασύμμετρος (πολικός) όρος a_1 (asymmetric (polar) term) από την αντίστοιχη σχέση:

$$a_1 = \sum_{i=1}^{n} x_i \left(\sum_{j=1}^{n} x_j \left(\left(\sqrt{a_i a_j}\right)^{1/2} * l_{j,i} \right)^{(1/3)} \right)^3 (3.22)$$

$$b = \sum_{i} x_i b_i (3.23)$$

$$k_{ij} = k_{ji} (3.24)$$

$$a_i = \alpha_i(T) \cdot 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} (3.25)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{R T_{ci}}{P_{ci}} (3.26)$$

Όπου:

- T_{ci}: Είναι η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού i.
- P_{ci}: Είναι η κρίσιμη πίεση του συστατικού i.

Το $\alpha_i(T)$ είναι η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ελκτικού όρου που προτάθηκε από τον Soave για την βελτίωση της συσχέτισης της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών, και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\alpha_i(T) = \left(1 + m_i \left(1 - T_{r,i}\right)^{1/2}\right)^2 (3.27)$$

$$m_i = 0.48508 + 1.55171 \omega_i - 0.15613 \omega_i^2 (3.28)$$

Όπου $T_{r,i}$ είναι η ανηγμένη θερμοκρασία του συστατικού i και ω είναι ο ακκεντρικός παράγοντας.

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} (3.29)$$

$$k_{ji} = k_{ij} (3.30)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)} T + \frac{l_{ij}^{(3)}}{T} (3.30)$$

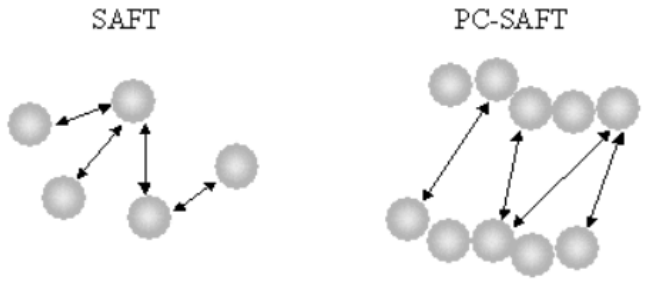
Οι δυαδικές παράμετροι k_{ij} θα πρέπει να υπολογίζονται από γραμμική παλινδρόμηση δεδομένων ισορροπίας, για καλύτερα αποτελέσματα.

Οι καταστατικές εξισώσεις τείνουν να έχουν σημαντικά σφάλματα κοντά στο κρίσιμο και στο τριπλό σημείο, επομένως αυτό θα πρέπει να τηρείται υπόψιν κατά την διάρκεια της επιλογής των συνθηκών του σχεδιασμού.

3.1.3 Καταστατική εξίσωση PC-SAFT (Perturbed-chain statistical associating fluid theory)

Η ΚΕ PC-SAFT αποτελεί μια βελτιωμένη εκδοχή της καταστατικής εξίσωσης SAFT EOS. Ως εκ τούτου, η εφαρμοσιμότητά της περιλαμβάνει ρευστά συστήματα που αποτελούνται από μικρά και/ή μεγάλα μόρια, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης. Η PC-SAFT υπερτερεί άλλων ΚΕ (όπως οι Sanchez-Lacombe και SAFT) στην περιγραφή των ιδιοτήτων των συμβατικών χημικών ουσιών. Στην πραγματικότητα, η ακρίβειά της είναι συγκρίσιμη και συχνά ανώτερη από αυτήν της Peng-Robinson ή άλλων παρόμοιων κυβικών καταστατικών εξισώσεων για μικρά μόρια [41]. Ακόμη, είναι ικανή να προβλέπει τις ιδιότητες ατμού, διατηρώντας την αξιοπιστία της ακόμα και σε υψηλές πιέσεις, όπου αδυνατούν άλλες ΚΚΕ, αλλά και την συμπεριφορά τριαδικών και τεταρτοταγών μιγμάτων [44].

Ο όρος διαταραχής (perturbation term) στην εξίσωση SAFT λαμβάνει υπόψη τις ελκτικές (διασποράς) αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Στην PC-SAFT, οι Gross και Sadowski χρησιμοποίησαν τη θεωρία διαταραχής (perturbation theory) δευτέρου βαθμού Barker-Henderson για σφαιρικά μόρια και την επέκτειναν στα μοριακά συστήματα αλυσίδων. Η βασική ιδέα είναι ότι η θεωρία διαταραχής εφαρμόζεται σε τμήματα που συνδέονται σε αλυσίδες, σε αντίθεση με την κλασική SAFT, όπου τα τμήματα αντιμετωπίζονται ως ασύνδετα μεταξύ τους. Δηλαδή λαμβάνονται υπόψη οι ελκτικές (διασποράς) αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συνδεδεμένων τμημάτων, αντί για εκείνες μεταξύ των ασύνδετων. Αυτή η διαφοροποίηση μπορεί να επεξηγηθεί καλύτερα σχηματικά, όπως φαίνεται στην συνέχεια[41]:



Εικόνα 4: Συγκριτική απεικόνιση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνονται υπόψιν, στις ΚΕ SAFT & PC-SAFT

Αυτή η προσέγγιση παρέχει μια πιο ρεαλιστική περιγραφή της συμπεριφοράς των μοριακών αλυσίδων, όπως οι υδρογονάνθρακες, τα ολιγομερή και τα πολυμερή, σε διαλύματα.

Η μοριακά βασισμένη καταστατική εξίσωση (EOS) όχι μόνο παρέχει μια χρήσιμη θερμοδυναμική βάση για τον υπολογισμό των χημικών δυναμικών ή των συντελεστών τάσεων διαφυγής, που απαιτούνται στις προσομοιώσεις ισορροπίας φάσεων, αλλά επιτρέπει επίσης το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των επιδράσεων της μοριακής δομής και των αλληλεπιδράσεων, στις μακροσκοπικές ιδιότητες και στη συμπεριφορά φάσεων[44].

Στην SAFT, η συνεισφορά της διαταραχής (ελκτική αλληλεπίδραση) εκφράζεται ως μια σειρά ανάπτυξης συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας, όπου κάθε συντελεστής εξαρτάται από την πυκνότητα και τη σύσταση του συστήματος. Στην PC-SAFT, ο ελκτικός όρος της εξίσωσης εκφράζεται ως το άθροισμα δύο όρων (όροι διαταραχής πρώτης και δεύτερης τάξης):

$$\frac{A^{pert}}{RT} = \frac{A_1}{RT} + \frac{A_2}{RT} \quad (3.31)$$

όπου A είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz χρησιμοποιείται ευρέως στη στατιστική θερμοδυναμική για την έκφραση καταστατικών εξισώσεων, επειδή οι περισσότερες ιδιότητες του συστήματος, όπως η πίεση, μπορούν να προκύψουν μέσω κατάλληλης παραγώγισης της A. Οι συντελεστές A_1, A_2 εξαρτώνται από την πυκνότητα, τη σύσταση, καθώς και το μοριακό μέγεθος. Όλες οι απαραίτητες σταθερές που εμφανίζονται σε αυτούς τους συντελεστές προσδιορίστηκαν από τους Gross και Sadowski (2000) μέσω παλινδρόμησης θερμοφυσικών ιδιοτήτων των καθαρών n-αλκανίων.

Πέντε βασικές παράμετροι χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή της PC-SAFT:

- Αριθμός τμημάτων (segment number), m
- Ενέργεια τμήματος (segment energy), ε/k_B (K)
- Μέγεθος τμήματος (segment size), σ (Å)
- Ενέργεια συσχέτισης (association energy). ε^{AB}/k_B (K)
- Αποτελεσματικός όγκος συσχέτισης (effective association volume), k^{AB} (Å)

Αυτές οι παράμετροι προκύπτουν μέσω προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων της τάσης ατμών και του μοριακού όγκου υγρής φάσης για καθαρά συστατικά.

Επιπλέον, ένας δυαδικός παράγοντας αλληλεπίδρασης k_{ij}, χρησιμοποιείται για την προσαρμογή των δεδομένων ισορροπίας φάσεων των δυαδικών συστημάτων. Αν δεν είναι διαθέσιμη κάποια συγκεκριμένη τιμή, αυτός ο παράγοντας θεωρείται μηδενικός. Το αναλυτικό μοντέλο και οι εξισώσεις υπολογισμού της PC-SAFT επιλέγεται να μην παρουσιαστούν για λόγους συντομίας χώρου, αλλά μπορούν να βρεθούν στα άρθρα των J. Gross και G. Sadowski, τα οποία είναι ευρέως διαθέσιμα.

3.1.4 Νόμος του Henry

Ως διαλυτότητα ενός αερίου σε ένα υγρό, ορίζεται η ισορροπία μεταξύ των μορίων του CO_2 στη φάση ατμών και στα υγρά διαλύματα, και υπολογίζεται με τον νόμο του Henry, όπως στην παρακάτω εξίσωση [45]:

$$P \cdot y_{CO_2} \cdot \phi_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot x_{CO_2} \cdot \gamma *_{CO_2} \quad (3.32)$$

Όπου:

P: Είναι η πίεση του συστήματος,

y_{CO_2}: Είναι το μοριακό κλάσμα του CO_2 στη φάση ατμών,

ϕ_{CO_2}: Είναι ο συντελεστής της τάσης διαφυγής του CO_2 στην ατμώδη φάση, η οποία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση SRK

H_{CO_2}: Είναι η σταθερά του νόμου του Henry για το CO_2 σε υδατικό διάλυμα,

x_{CO_2}: Είναι το μοριακό κλάσμα του CO_2 στη υγρή φάση, και

γ $*_{CO_2}$: Είναι ο συντελεστής ενεργότητας του CO_2 σε υδατικό διάλυμα.

Η σταθερά του Henry του μίγματος (H_i) μπορεί να υπολογιστεί μέσα από τις δυαδικές σταθερές του Henry για καθαρούς διαλύτες [45]:

$$\ln\left(\frac{H_i}{\gamma_i^{\infty}}\right) = \sum_A w_A \ln\left(\frac{H_{iA}}{\gamma_{i,A}^{\infty}}\right) (3.33)$$

Όπου:

H_{iA}: Είναι η σταθερά του Henry για δυαδικά σύστημα (π.χ. CO_2-H_2O, CO_2-MEA).

γ_i^{∞}: Είναι ο συντελεστής ενεργότητας άπειρης αραίωσης της διαλυμένης ουσίας i σε μίγμα διαλυτών,

$\gamma_{i,A}^{\infty}$: Είναι ο συντελεστής ενεργότητας άπειρης αραίωσης της διαλυμένης ουσίας i σε καθαρό διαλύτη A,

w_A: Ο συντελεστής βάρους, που υπολογίζεται από την εξίσωση [45] :

$$w_A = \frac{x_A (V_{iA}^{\infty})^{2/3}}{\sum_B x_B \left(V_{iB}^{\infty}\right)^{2/3}} (3.34)$$

Όπου:

x_A: Είναι το μοριακό κλάσμα του διαλύτη A με βάση την συγκέντρωση ελεύθερη από την διαλυμένη ουσία,

V_{iA}^{∞}: Είναι ο μερικός μοριακός όγκος της διαλυμένης ουσίας i σε άπειρη αραίωση σε καθαρό διαλύτη A.

Οι σταθερές του νόμου του Henry για το CO_2 με νερό και με τον εκάστοτε διαλύτη είναι απαραίτητες, και υπολογίζονται ως ακόλουθα [45]:

$$\ln\left(H_{i-j}\right) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T (3.35)$$

Όπου:

H_{i-j}: Είναι η δυαδική σταθερά του Henry μεταξύ του καθαρού συστατικού i και j,

T: Είναι η θερμοκρασία του συστήματος, και

C_1, C_2, C_3, C_4, είναι οι συσχετίσεις για τον υπολογισμό των σταθερών του Henry.

3.2 Μοντελοποίηση με βάση τον ρυθμό μεταφοράς (Rate-Based Modeling)

Υπάρχουν δύο τρόποι για να προσεγγιστεί ένα πρόβλημα μοντελοποίησης της μεταφοράς μάζας και της μεταφοράς συστατικών μεταξύ των φάσεων, παρουσία χημικών αντιδράσεων. Η πρώτη προσέγγιση είναι εκείνη της μοντελοποίησης με βάση την ισορροπία (equilibrium model) και η δεύτερη προσέγγιση είναι εκείνη με βάση τον ρυθμό μεταφοράς.

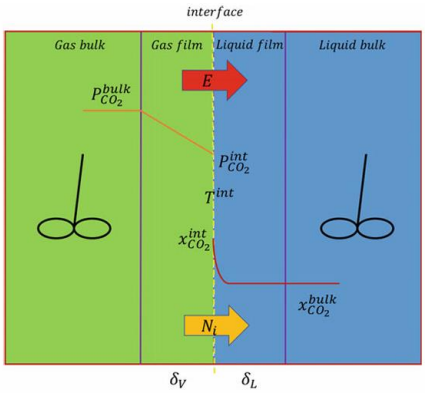
Σε αυτή την ενότητα και στις προσομοιώσεις που θα παρουσιαστούν, έχει επιλεχθεί η δεύτερη προσέγγιση (rate-based), η οποία είναι και σχεδόν απαραίτητη για την ακριβή μοντελοποίηση των διεργασιών δέσμευσης CO_2, λόγω της πολυπλοκότητάς τους και των πολλών φαινομένων μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα[16].

Ο κλασσικός τρόπος μοντελοποίησης στηλών απορρόφησης και εκρόφησης είναι εκείνος με βάση μοντέλων ισορροπίας, όπου θεωρείται πως η στήλη είναι χωρισμένη σε έναν αριθμό βαθμίδων, και η υγρή και η ατμώδης φάση φεύγουν από κάθε στάδιο, όντας σε ισορροπίας μεταξύ τους. Όπως είναι εύκολα αντιληπτό, αυτή η θεώρηση είναι πολύ απλουστευμένη και γενικευμένη, για πραγματικές εφαρμογές. Μπορεί να γίνει χρήση των συντελεστών Murphy, που εκφράζουν την αποδοτικότητα της κάθε βαθμίδας ή παραγόντων όπως το ισοδύναμο ύψος με βάση μία θεωρητική βαθμίδα (HETP), αλλά οι διεργασίες διαχωρισμού παρουσία αντιδράσεων , αποκλίνουν τόσο πολύ από την ιδανικότητα και την ισορροπία, όπου καθίσταται αναγκαία η χρήση rate-based μοντέλων[16], [34], [41].

Γενικά, οι εξισώσεις που λύνονται από το Aspen Plus όταν γίνεται η επιλογή του rate-based μοντέλου, είναι[34]:

- Ισοζύγια μάζας και θερμότητας για τις ατμώδεις και υγρές φάσεις
- Μοντέλα ρυθμού μεταφοράς μάζας και θερμότητας για τον υπολογισμό των ρυθμών μεταφοράς μεταξύ των φάσεων
- Εξισώσεις ισορροπίας ατμού-υγρού στη διεπιφάνεια
- Υπολογισμός των συντελεστών μεταφοράς μάζας και θερμότητας καθώς και των διεπιφανειών
- Ενίσχυση των διεργασιών μεταφοράς μάζας και θερμότητας μέσω χημικών αντιδράσεων

Τα rate-based μοντέλα βασίζονται στην θεωρία των δύο φιλμ (two-film theory) των Lewis & Whitman, η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μεταφοράς μάζας των συστατικών μεταξύ υγρής και ατμώδους φάσης. Σύμφωνα με την θεωρία, υπάρχει στην πλευρά του αερίου, το ατμώδες φιλμ, στην πλευρά του υγρού, το υγρό φιλμ και ανάμεσα των δύο υπάρχει η διεπιφάνεια ατμού-υγρού η οποία βρίσκεται σε ισορροπία. Εκτός της περιοχής της διεπιφάνειας, υπάρχει ο κυρίως όγκος του υγρό και του αέριο ή μακροσκοπικό (bulk) υγρό και αέριο. Επομένως χωρίζονται έτσι οι δύο φάσεις σε δύο ζώνες: την ζώνη bulk και την ζώνη φιλμ. Ακόμη, γίνεται η υπόθεση πως οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μόνο στο υγρό φιλμ [16], [45].



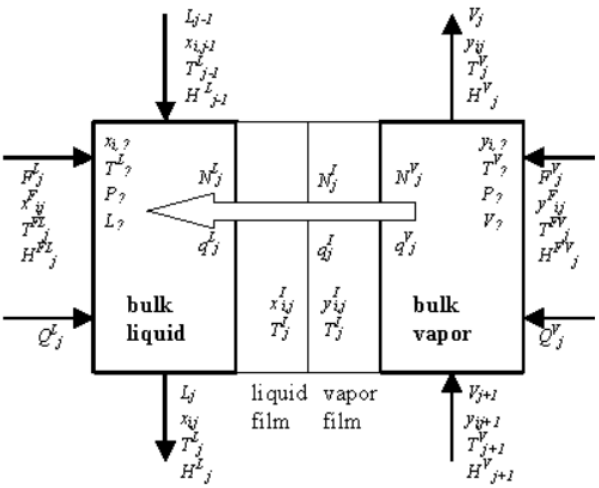
Εικόνα 5: Απεικόνιση της θεωρίας των δύο φιλμ για ένα rate-based μοντέλο[16]

Επομένως, γίνεται αντιληπτό πως πρέπει να περιγράφουν τα φαινόμενα στις δύο ζώνες, bulk και φιλμ. Αυτό γίνεται δυνατό μέσω του ορισμού του μοντέλου ροής και των αντιδράσεων στο φιλμ (film reactions).

3.2.1 Μοντέλα ροής

Στο Aspen επιτρέπεται ο καθορισμός διαφορετικών μοντέλων ροής για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του κύριου όγκου των ρευστών (bulk properties), οι οποίες χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των ροών μάζας και ενέργειας, καθώς και των ρυθμών αντίδρασης. Όλα αυτά τα μοντέλα βασίζονται σε ένα κοινό μοντέλο βαθμίδας (stage model), με διαφορετικές μακροσκοπικές ιδιότητες (bulk properties). Ο δείκτης (?) στις μεταβλητές των μακροσκοπικών περιοχών υγρού και ατμού, στην παρακάτω εικόνα, υποδεικνύει πως οι τιμές μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με το μοντέλο ροής. Ανάλογα με το μοντέλο ροής, οι μεταβλητές αυτές μπορούν να λαμβάνουν [41]:

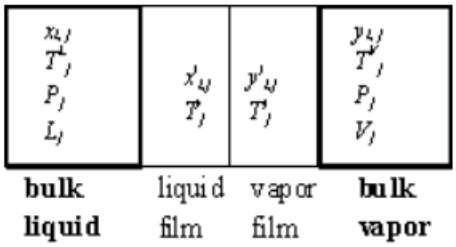
- Τιμές ίδιες με τις συνθήκες εξόδου (? = j)
- Την μέση τιμή μεταξύ των συνθηκών εισόδου και εξόδου (? = avg)



Εικόνα 6: Απεικόνιση βαθμίδας με την προσέγγιση rate-based, στο Aspen Plus[41]

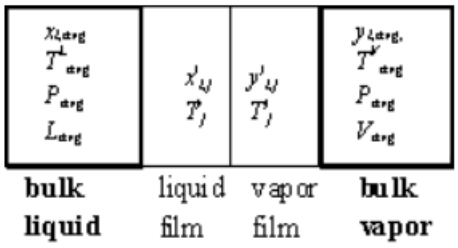
Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα διαθέσιμα μοντέλα ροής, όπως παρουσιάζονται στο λογισμικό Aspen Plus [41].

1. Στο μοντέλο ροής Mixed Flow (μικτή ροή), τα bulk properties για κάθε φάση θεωρούνται ίσα με τις συνθήκες εξόδου της αντίστοιχης φάσης από τη βαθμίδα (? = j).



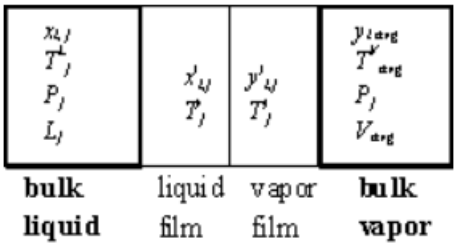
Εικόνα 7: Απεικόνιση μοντέλου Mixed Flow

2. Στο μοντέλο ροής Countercurrent Flow (αντιρροή), τα bulk properties για κάθε φάση είναι ο μέσος όρος των συνθηκών εισόδου και εξόδου (? = avg). Αυτή η μέθοδος δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα για στήλες με πληρωτικό υλικό (packing), αλλά είναι υπολογιστικά απαιτητική. Ακόμα, όταν οι διαστάσεις των τμημάτων του πληρωτικού υλικού είναι πολύ μεγάλες, το μοντέλο αυτό μπορεί να υπερεκτιμήσει τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας, οδηγώντας σε προβλήματα σύγκλισης.



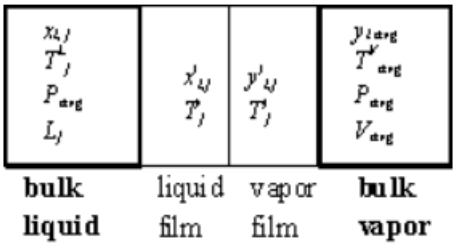
Εικόνα 8: : Απεικόνιση μοντέλου Countercurrent Flow

3. Στο μοντέλο ροής VPlug, χρησιμοποιούνται οι συνθήκες εξόδου για το υγρό και ο μέσος όρος των συνθηκών εισόδου-εξόδου για τον ατμό. Στους υπολογισμούς βέβαια, χρησιμοποιείται η πίεση εξόδου. Αυτό το μοντέλο συνιστάται τόσο για αποστακτικές στήλες με δίσκους όσο και για στήλες με πληρωτικό υλικό, ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να εμφανιστούν τα ίδια προβλήματα που παρατηρούνται στο μοντέλο Countercurrent Flow. Επομένως σε τέτοιες περιπτώσεις που εμφανίζονται προβλήματα σύγκλισης, πρέπει να επιλεγεί το μοντέλο Mixed Flow.



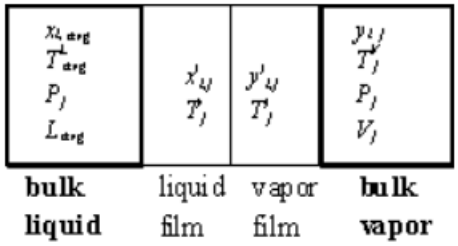
Εικόνα 9: Απεικόνιση μοντέλου VPlug

4. Στο μοντέλο ροής VPlugP, χρησιμοποιούνται οι συνθήκες εξόδου για το υγρό και οι μέσες τιμές των συνθηκών για τον ατμό, αλλά αντί για πίεση εξόδου, χρησιμοποιείται η μέση πίεση. Όπως και στο VPlug, μπορεί να εμφανιστούν τα ίδια προβλήματα σύγκλισης όπως στο Countercurrent Flow και έτσι εκ νέου, σε αυτές τις περιπτώσεις, πρέπει να επιλεγεί το μοντέλο Mixed Flow.



Εικόνα 10: Απεικόνιση μοντέλου VplugP

5. Στο μοντέλο ροής LPlug, χρησιμοποιούνται οι συνθήκες εξόδου για τον ατμό και οι μέσες τιμές των συνθηκών για το υγρό, ενώ η πίεση εξόδου χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς. Μπορεί επίσης να εμφανιστούν τα ίδια προβλήματα όπως στο Countercurrent Flow, οπότε το μοντέλο Mixed Flow είναι η καλύτερη επιλογή σε τέτοιες περιπτώσεις.



Εικόνα 11: Απεικόνιση μοντέλου LPlug

Οι ροές υγρού και ατμού που αντιστοιχούν σε αυτά τα μοντέλα ροής χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς μεταφοράς μάζας και θερμότητας και στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων που απαιτούνται τους υπολογισμούς αυτών. Ωστόσο, στους υπολογισμούς όγκου του κατακρατούμενου υγρού (liquid holdup), πτώσης πίεσης (pressure drop) και πλημμύρισης (flooding), το μοντέλο Mixed Flow χρησιμοποιείται πάντα. Δηλαδή, λαμβάνονται υπόψη οι ροές υγρού και ατμού που εξέρχονται από τη βαθμίδα [16].

3.2.2 Αντιδράσεις μεμβράνης (Film Reactions)

Μέσω του μοντέλου των δύο φιλμ, πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί των μοντέλων μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην εικόνα που απεικονίζει την θεωρία των δύο φιλμ, λόγω της απουσίας αντιδράσεων στη φάση του αερίου, το προφίλ είναι γραμμικό. Μετά την απορρόφηση του CO_2 στο υγρό, αυτό αντιδρά πολύ γρήγορα με τον διαλύτη και για αυτό δικαιολογείται το έντονα μη γραμμικό προφίλ στο υγρό φιλμ. Για να περιγράφουν αυτές οι διαφορετικές συμπεριφορές των δύο φιλμ, είναι διαθέσιμες διάφορες επιλογές στο Aspen Plus, προκειμένου να ληφθούν υπόψη οι ειδικές αντιστάσεις του φιλμ της κάθε φάσης [34], [41]:

- Ignore film: Θεωρείται πως δεν υπάρχει αντίσταση λόγω φιλμ και άρα πραγματοποιεί υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων.
- Consider film: Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνεται υπόψη μόνο η διάχυση των συστατικών, και όχι οι αντιδράσεις.
- Film reactions: Θεωρείται πως λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις στο φιλμ και ο ρυθμός της αντίδρασης υπολογίζεται μέσω μίας παραμέτρου, του συντελεστή συνθηκών αντίδρασης ή reaction condition factor.

- Discretize film: Αυτή είναι η πιο αξιόπιστη και καταλληλότερη επιλογή όταν υπάρχουν γρήγορες αντιδράσεις στο φιλμ. Σε αυτή την περίπτωση, το Aspen επιτρέπει τη διακριτοποίηση του φιλμ σε διακριτά τμήματα και υπολογίζει τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών σε κάθε ένα από αυτά τα διακριτά σημεία, έτσι ώστε να προκύψει ένα ακριβές προφίλ συγκέντρωσης στο φιλμ. Επιτρέπει επίσης στον χρήστη να ορίσει τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης (discretization points) καθώς και τον λόγο διακριτοποίησης (discretization ratio). Επιπλέον, παρέχεται η δυνατότητα καθορισμού σημείων στο φιλμ όπου απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση διακριτοποιημένων σημείων. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τον καθορισμό σημείων κοντά στη διεπιφάνεια.

Έχοντας αναλύσει τις πιθανές επιλογές, για τις προσομοιώσεις επιλέχθηκαν τα εξής:

- Η επιλογή Consider Film χρησιμοποιήθηκε για τη φάση του αερίου, καθώς δεν υπάρχουν αντιδράσεις.
- Η επιλογή Discretize film στην περίπτωση του υγρού φιλμ, όπου λόγω της παρουσίας ταχέων αντιδράσεων, το φιλμ πρέπει να διακριτοποιηθεί και να οριστούν διάφορες παράμετροι, ώστε να περιγραφεί σωστά η απότομη μεταβολή των προφίλ.

Όταν η επιλογή Discretize film είναι ενεργοποιημένη, η μεμβράνη διακριτοποιείται σε ορισμένο αριθμό σημείων. Για τη σωστή τοποθέτηση των σημείων διακριτοποίησης, ο καθορισμός συγκεκριμένων παραμέτρων είναι κρίσιμος. Από φυσικής άποψης, επειδή οι αντιδράσεις στη μεμβράνη του υγρού είναι γρήγορες, τα προφίλ συγκέντρωσης και θερμοκρασίας παρουσιάζουν έντονες μεταβολές κοντά στη διεπιφάνεια. Επομένως, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται μικρός αριθμός σημείων, τοποθετώντας τα κοντά στη διεπιφάνεια, αντί για μεγάλο αριθμό ομοιόμορφα κατανεμημένων σημείων [16]. Για τον σκοπό αυτό, ενεργοποιήθηκε η γεωμετρική διακριτοποίηση (geometric discretization) στον πίνακα Rate-Based Setup.

Για τη σωστή εφαρμογή της διακριτοποίησης, απαιτείται ο καθορισμός τριών παραμέτρων:

1. Παράγοντας συνθηκών αντίδρασης (Reaction Condition Factor - RCF)

   Ο παράγοντας αυτός λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1 και καθορίζει τη σχετική βαρύτητα των συστάσεων και της θερμοκρασίας, στη διεπιφάνεια και στον κύριο όγκο των ρευστών, στη διαμόρφωση του ρυθμού αντίδρασης μέσα στο φιλμ. Όταν οι αντιδράσεις στο φιλμ είναι πολύ γρήγορες (π.χ. απορρόφηση CO_2 σε διαλύτη), οι συνθήκες στον κύριο όγκο των ρευστών (bulk) πρέπει να έχουν μεγαλύτερη βαρύτητα. Σε αυτήν την περίπτωση, πρέπει να επιλεγεί υψηλή τιμή του RCF.

2. Αριθμός σημείων διακριτοποίησης στη μεμβράνη
3. Λόγος διακριτοποίησης της μεμβράνης (Film Discretization Ratio - FDR)

Αυτή η παράμετρος καθορίζει το πλάτος των διακριτοποιημένων τμημάτων στο φίλμ του υγρού. Για τιμές μεγαλύτερες από 1, τα τμήματα γίνονται μικρότερα καθώς πλησιάζουν τη διεπιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο, τα σημεία διακριτοποίησης συγκεντρώνονται κοντά στη διεπιφάνεια. Ωστόσο, πρέπει να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ του αριθμού των σημείων και του FDR, καθώς πολύ υψηλές τιμές μπορεί να προκαλέσουν αριθμητικά προβλήματα, λόγω των πολύ μικρών βημάτων διακριτοποίησης κοντά στη διεπιφάνεια.

4. Σχεδιασμός διεργασιών CCS στο Aspen Plus

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί αναλυτικά η διαδικασία της σύνθεσης μίας προσομοίωσης ενός συστήματος CCS σε περιβάλλον Aspen Plus, με την χρήση των διαλυτών που έχουν επιλεγεί. Το εκάστοτε σύστημα σχεδιάζεται με σκοπό την ενσωμάτωσή του σε πλοίου τύπου ROPAX, το οποίο κινείται με την χρήση καυσίμου LNG και με σκοπό να επιτυγχάνει ποσοστό δέσμευσης των καυσαερίων που εισέρχονται σε αυτό, μεγαλύτερο του 90%, όπου αυτό είναι δυνατόν.

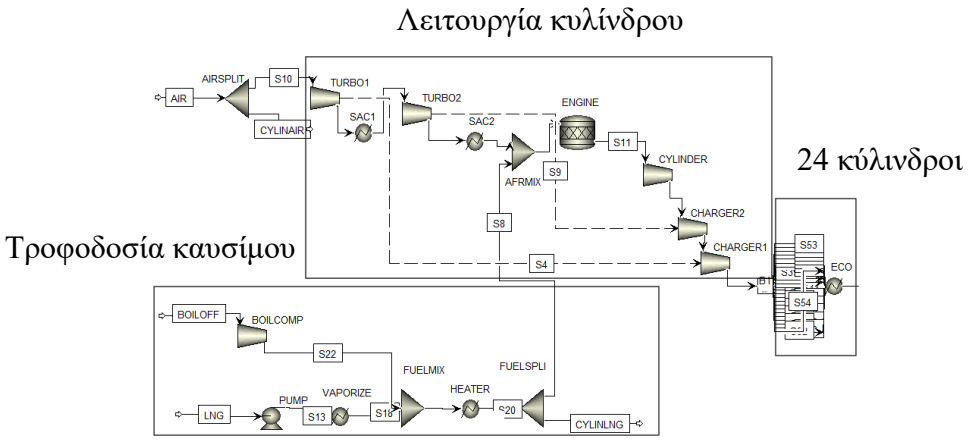
4.1 Περιγραφή της μελέτης περίπτωσης για το πλοίο LNG ROPAX

Το υπό μελέτη πλοίο τύπου ROPAX αποτελεί ένα επιβατηγό - οχηματαγωγό πλοίο μήκους 150 μέτρων, το οποίο κινείται από δύο μηχανές Wärtsilä 31, 16 και 8 κυλίνδρων, με σχεδιασμό και λειτουργία κυλίνδρου στα D=310mm, H=430mm, compression ratio ≈12, air to fuel ratio (AFR) = 59, πίεση εισόδου 4-5 bar και θερμοκρασία εισόδου 40ºC. Η παραγόμενη ισχύς τους κυμαίνεται από 4.2 έως και 10.4 MW στις 720 και 750 rpm. Ο κινητήρας προσφέρεται για χρήση ντίζελ, διπλού καυσίμου (NG-diesel) και με καθαρό αέριο συμμορφούμενη με τις προδιαγραφές IMO Tier 3 κατά τη χρήση με αέριο και με τη χρήση SCR σε λειτουργία ντίζελ. Σε λειτουργία με NG (αριθμός μεθανίου 70) αποδίδει έως 550 kW ανά κύλινδρο και BSEC 7234 kJ/kWh σε ISO συνθήκες. Εκτός από τους βασικούς κινητήρες, το πλοίο διαθέτει και ηλεκτροκινητήρες και θερμαντήρες θερμικού ελαίου για την κάλυψη άλλων αναγκών και βοηθητικών παροχών. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συνολικές ενεργειακές ανάγκες του πλοίου κατά την πλεύση, όπως παρουσιάζονται στα παραδοτέα του έργου: «Minimal Environmental Footprint LNG Propelled ROPAX Design» [29], [30], [31].

Πίνακας 5: Ενεργειακές ανάγκες LNG ROPAX[30]

Τύπος ενέργειας	**Χρήση**	**Φορτίο (kW)**
Ηλεκτρική ενέργεια	Πρόωση	6375
	Ξενοδοχείο	1150
	Engine Room Vent	705
	LNG Chillers	900
Θερμότητα	Ξενοδοχείο	267
	Ατμός	2024
Συνολική απαίτηση		**11421**

Οι κινητήρες του πλοίου προσομοιώνονται σε επίπεδο ενός κυλίνδρου σε περιβάλλον Aspen Plus V12, και έπειτα πραγματοποιείται αναγωγή της κατανάλωσης, της ισχύος και των εκπομπών καυσαερίων, στους 24 κυλίνδρους του ενεργειακού συστήματος του πλοίου. Το διάγραμμα ροής στο Aspen Plus V12 παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 12: Προσομοίωση λειτουργίας κινητήρα LNG[30]

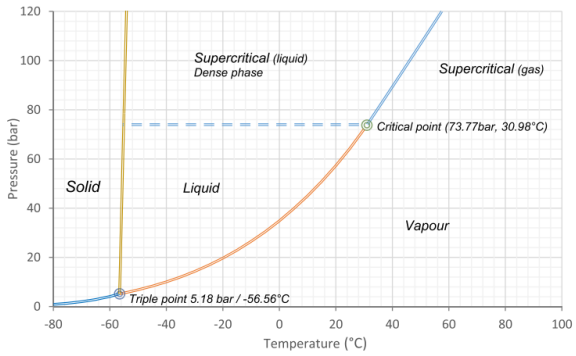
ψ. Σε ένα από τα παραδοτέα, πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ της προτεινόμενης διάταξης και μίας με μικρότερη τιμή AFR. Το σύστημα με μικρότερο AFR μπορεί να έδινε καυσαέρια μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε CO_2 αλλά ταυτόχρονα υπήρχε μεγαλύτερη συγκέντρωση μεθανίου σε αυτά. Μάλιστα η συγκέντρωση του μεθανίου ήταν τέτοια, όπου ακόμα και μετά την επεξεργασία των καυσαερίων με σύστημα CCS, οι ισοδύναμες εκπομπές $CO_{2,\ eq}$ με μικρότερο AFR ήταν υψηλότερες.

Επομένως, στα πλοία τα οποία θα χρησιμοποιούν καύσιμο LNG, υπάρχει αυτή η εξής δυσκολία: πως θα σχεδιαστεί ένα αποδοτικό σύστημα διαχωρισμού του CO_2 από τα καυσαέρια, ενώ το CO_2 βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση.

Σε αυτή την εργασία έχει γίνει μία προσπάθεια να σχεδιαστούν τρείς προτάσεις συστημάτων CCS τα οποία θα λειτουργούν με υψηλή απόδοση διαχωρισμού και με τις ελάχιστες δυνατές ενεργειακές απαιτήσεις, καθιστώντας τα όσο το δυνατόν οικονομικά βιώσιμα, συγκριτικά με την βιβλιογραφία και τις πιλοτικές εφαρμογές τέτοιων συστημάτων.

4.2 Προσομοίωση διάταξης συμπίεσης στο Aspen Plus

Η μεταφορά CO_2 με πλοία όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, αποτελεί μια ελκυστική τεχνολογία για την πρώιμη εφαρμογή της δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS). Παρέχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως οικονομική αποδοτικότητα για μεγάλες αποστάσεις και μικρούς όγκους, χαμηλή αρχική επένδυση κεφαλαίου, ευελιξία και δυνατότητες συνεκμετάλλευσης υποδομών. Καθώς οι «αλυσίδες» CCS που βασίζονται στη μεταφορά με πλοία πλησιάζουν στην υλοποίηση, τίθεται το ερώτημα των βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς (πίεση, θερμοκρασία και σύσταση). Μέχρι σήμερα, καμία δημοσιευμένη μελέτη δεν έχει καταλήξει ικανοποιητικά στις βέλτιστες συνθήκες μεταφοράς για το CCS [46]. Οι πιο συνηθισμένες συνθήκες μεταφοράς CO_2 σε πλοία είναι 7 bar και -50 ºC (κοντά στο τριπλό σημείο του καθαρού CO_2), 11 bar και -36 ºC και 22bar και -16ºC. Ωστόσο, οι περισσότερες αναφορές στη βιβλιογραφία επιλέγουν ελαφρώς διαφορετικές τιμές, παραμένοντας στη φάση του υγρού CO_2 και κοντά στο τριπλό σημείο, όπως φαίνεται στο διάγραμμα φάσεων του CO_2. Οι διαφορές στις βέλτιστες συνθήκες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία οφείλονται στη διαφορετική σύσταση του πλούσιου σε CO_2 αερίου που πρόκειται να υγροποιηθεί. Ακόμη και οι παραμικρές προσμείξεις μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση του συστήματος, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [46]. Επομένως, κάθε περίπτωση είναι μοναδική και πρέπει να αξιολογείται ξεχωριστά για το κάθε μίγμα.



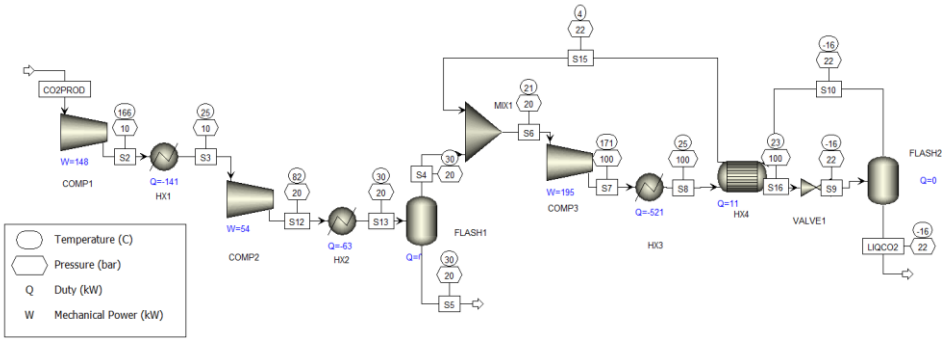
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα φάσεων CO_2

Ακόμα, είναι πολύ σημαντικό να ληφθεί υπόψιν το ενδεχόμενο δημιουργίας υδριτών. Οι εγκλωβισμένοι υδρίτες (clathrate hydrates) ή υδρίτες αερίων (gas hydrates) είναι κρυσταλλικές ενώσεις όπου τα μόρια νερού συνδέονται μέσω δεσμών υδρογόνου και σχηματίζουν κοιλότητες που μπορούν να περικλείσουν "επισκέπτες" μόρια, συνήθως ελαφριά αέρια (CH_4, N_2, CO_2) και υδρογονάνθρακες (προπάνιο, ισοβουτάνιο κ.λπ.). Μπορούν να υπάρχουν σε θερμοκρασίες τόσο κάτω όσο και πάνω από το σημείο πήξης του νερού, και μπορούν να σχηματιστούν υπό τις συνθήκες που επικρατούν σε αγωγούς φυσικού αερίου και πετρελαίου, προκαλώντας εμπλοκές στο τελικό στάδιο της παραγωγής από τα κοιτάσματα ή απροσδόκητες διακοπές λειτουργίας. Παρόμοια προβλήματα εμφανίζονται και στους αγωγούς μεταφοράς CO_2. Για να εξασφαλιστεί πως δεν θα δημιουργηθούν υδρίτες κατά την συμπίεση του CO_2 πρέπει να εισαχθεί το ρεύμα του παραγόμενου CO_2 στο λογισμικό Aspen Hysys, να δημιουργηθεί ένα phase envelope (διάγραμμα φάσεων) και να επιλεχθεί και η επιλογή για την δημιουργία υδριτών. Παρόλα αυτά, χρειάζεται ακόμα περισσότερη ανάλυση για το συγκεκριμένο ζήτημα, η οποία όμως δεν εντάσσεται στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας και επομένως θεωρείται πως δεν δημιουργούνται υδρίτες κατά την διεργασία.

Επιλέγεται η συμπίεση του CO_2 σε συνθήκες 22bar πίεσης και -16ºC θερμοκρασίας, όπως έχει πραγματοποιηθεί και σε σχετική βιβλιογραφική μελέτη[23]. Πρώτον, γιατί η ψύξη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρα όποτε όπου είναι δυνατό αποφεύγεται. Δεύτερον, γιατί η πυκνότητα του συμπιεσμένου CO_2 δεν διαφέρει αρκετά στα τρία σενάρια συνθηκών ώστε να υπάρχει σημαντική μείωση του χώρου που καταλαμβάνεται στο πλοίο[47]. Τρίτον, επειδή η συμπίεση στην υψηλότερη δυνατή πίεση, βρίσκεται πιο μακριά από το τριπλό σημείο του CO_2 και άρα και του μίγματος, οδηγώντας σε πιο ακριβή μοντελοποίηση καθώς οι ΚΚΕ δεν θα αποκλίνουν όσο τις άλλες περιπτώσεις. Η επιθυμητή πυκνότητα του συμπιεσμένου CO_2 πρέπει να είναι κοντά σε εκείνη του καθαρού υγρού CO_2. Λόγω των προσμίξεων που παραμένουν στο ρεύμα, αναμένεται να είναι λίγο υψηλότερη. Η πυκνότητα που επιτεύχθηκε στο σχεδιασμένο σύστημα είναι κοντά στα 1000kg/m^3 για το συμπιεσμένο ρεύμα CO_2 που βρίσκεται στην υγρή φάση.

Η διάταξη προσομοιάστηκε αρχικά στο Aspen Plus V12 και ύστερα στο Aspen Plus V14, χρησιμοποιώντας ως θερμοδυναμική μέθοδο Peng-Robinson, εφόσον η μικρή ποσότητα του νερού στο ρεύμα του προϊόντος CO_2 το επιτρέπει. Οι συμπιεστές ρυθμίζονται έτσι ώστε η θερμοκρασία εξόδου του ρεύματος διοξειδίου να μην ξεπερνάει τους 180°C, καθώς μετά από εκείνη την θερμοκρασία εμφανίζονται σοβαρά προβλήματα στην λειτουργία τους. Στη συνέχεια η ψύξη γίνεται στο πρώτο στάδιο μέχρι τους 25°C, στο δεύτερο στάδιο μέχρι τους 30 και στο 3ο στάδιο μέχρι τους 25 ξανά. Η ενέργεια που απαιτείται για την συμπίεση συνυπολογίζεται στις ανάγκες ηλεκτρικής ενέργειας του πλοίου και αυτή για την ψύξη φυσικά

στις ανάγκες ψύξης στην αντίστοιχη θερμοκρασία [47]. Η παρακάτω διάταξη χρησιμοποιείται και για τα τρία συστήματα carbon capture χωρίς σημαντικές διαφοροποιήσεις. Οι συνθήκες των ρευμάτων φαίνονται στο διάγραμμα ροής, ενώ η ποσότητα του συμπιεσμένου CO_2 είναι ακριβώς ίση με εκείνη του CO_2 προς συμπίεση. Επομένως δεν υπάρχουν απώλειες κατά την διαδικασία. Το ρεύμα S5 αποτελείται από νερό και στην περίπτωση του συστήματος για τον διαλύτη MEA, ισούται με 13,1 kg/h , ενώ και στις άλλες περιπτώσεις η τιμή του είναι παρόμοια. Το ρεύμα αυτό θα υποστεί επεξεργασία μέσω του ballast water system του πλοίου. Ακόμα, η διαδικασία για την επίλυση της ανακύκλωσης του ρεύματος ατμών στο FLASH2, είναι πανομοιότυπη με εκείνη που θα αναλυθεί στην συνέχεια για τα ρεύματα ανακύκλωσης στην προσομοίωση του συστήματος δέσμευσης του CO_2.



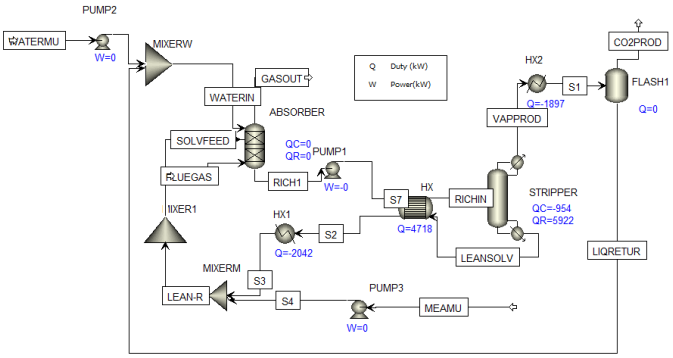
Εικόνα 13: Διάταξη συμπίεσης CO_2 (για περίπτωση με διαλύτη MEA)

4.3 Προσομοίωση με διαλύτη MEA

Στη παρούσα ενότητα θα περιγραφεί ο σχεδιασμός της διεργασίας δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, με διαλύτη 30%wt. MEA, η οποία προσομοιώθηκε αρχικά σε λογισμικό Aspen Plus V12 και στην συνέχεια σε Aspen Plus V14.

4.3.1 Διάγραμμα ροής στο Aspen Plus και σχεδιαστικές παράμετροι

Το διάγραμμα ροής στο Aspen Plus με διαλύτη MEA παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής διεργασίας δέσμευσης CO_2 με διαλύτη MEA

Πριν όμως από την είσοδό τους στο σχεδιασμένο σύστημα, τα καυσαέρια θα πρέπει να υποστούν κάποια προ-επεξεργασία ώστε να απομακρυνθούν προσμίξεις που δεν έχουν υπολογιστεί στην λειτουργία του συστήματος, όπως οξειδίων του θείου (SO_x), του αζώτου (NO_x), και ενδεχομένως, βαρέα μέταλλα, τα οποία όμως δεν είναι παρόντα σε καυσαέρια που

προέρχονται από καύσιμο LNG. Οι προσμίξεις αυτές πρέπει να απομακρύνονται πριν από την κύρια επεξεργασία στο σύστημα CCS διότι αντιδρούν με τα μόρια του διαλύτη και δημιουργούν θερμοανθεκτικά άλατα και τοξικούς ατμούς (στην περίπτωση των αμινών). Αυτό συμβαίνει σε μεγάλο βαθμό με τους αλκαλικούς διαλύτες, που έχουν επιλεχθεί και σε αυτή την μελέτη. Η δημιουργία αυτών των αλάτων μειώνει την διαθέσιμη ποσότητα των μορίων του διαλύτη που μπορούν να δεσμεύσουν το CO_2, επομένως μειώνουν την απόδοση της διεργασίας. Εκτός αυτού, αυξάνεται και η ανάγκη για αναπλήρωση του διαλύτη εφόσον θα καταναλώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό, αυξάνοντας το λειτουργικό κόστος, και θα δημιουργηθεί η ανάγκη για διαχείριση των ανεπιθύμητων αυτών παραπροϊόντων, προσθέτοντας ένα επιπλέον κόστος για την επεξεργασία αποβλήτων. Παράλληλα, δημιουργούν προβλήματα σε σωληνώσεις, θερμαντήρες και στοιχεία του μηχανολογικού εξοπλισμού, καθώς εναποτίθενται σε αυτά μειώνοντας την απόδοσή τους, ενώ συμβάλουν και στην διάβρωσή τους [34]. Συνήθη μέσα που χρησιμοποιούνται σε στήλες προ-επεξεργασίας όξινων καυσαερίων (scrubbers), είναι βασικά διαλύματα με βάση το NaOH ή διαλύματα αλάτων όπως το $CaCO_3$ ακόμα και το K_2CO_3 το οποίο έχει επιλεγεί ως διαλύτης για μία από τις τρείς προσομοιώσεις. Βέβαια, ακόμα και σε αυτή την περίπτωση η προ-επεξεργασία των καυσαερίων είναι απαραίτητη καθώς η ύπαρξη SOx και NOx μειώνει την μερική πίεση του αερίου CO_2, οδηγώντας στην μείωση του ποσοστού δέσμευσης [48]. Αυτό συμβαίνει συνδυαστικά και με την μείωση των διαθέσιμων μορίων του διαλύτη για αντίδραση με το CO_2 που περιεγράφηκε προηγουμένως.

Τα ανώτατα όρια για τους διαλύτες με βάση αμίνες για τέτοιες προσμίξεις συνίσταται να είναι 20ppm για τα συνολικά NO_x και 10ppm για τα συνολικά SO_x [34].

Στην παρούσα μελέτη, θεωρείται πως και στις τρείς περιπτώσεις που θα αναλυθούν, τα καυσαέρια προτού την είσοδό τους στην μονάδα CCS, διέρχονται από scrubber, όπου δεσμεύονται και απομακρύνονται οι ανεπιθύμητες προσμίξεις. Ο scrubber δεν σχεδιάζεται στο πρόγραμμα προσομοίωσης και το κόστος του δεν υπολογίζεται στην παρούσα μελέτη.

Αφότου τα καυσαέρια υποστούν την απαραίτητη προ-επεξεργασία, στην συνέχεια ακολουθούν μία παρόμοια διαδικασία από εκείνη που περιεγράφηκε στο κεφάλαιο 2.

Οδηγούνται στην στήλη απορρόφησης, όπου εισέρχονται από τον πυθμένα, ώστε κατά την άνοδό τους στην στήλη απορρόφησης, να έρθουν σε επαφή με τον υγρό διαλύτη MEA, ο οποίος κατέρχεται του πληρωτικού υλικού της στήλης, και ερχόμενος σε άμεση επαφή με τα καυσαέρια, αντιδρά και δεσμεύει το CO_2. Τα καυσαέρια εισέρχονται στη στήλη σε θερμοκρασία μεταξύ 40-60ºC και πίεση μεταξύ 1-2bar, που αποτελούν τις συνήθεις συνθήκες για δέσμευση CO_2 μέσω διαλύτη MEA [49], [50], [51]. Οι ακριβείς συνθήκες για όλα τα ρεύματα θα παρουσιαστούν στην συνέχεια, και θα τεκμηριωθούν στην ενότητα των αναλύσεων ευαισθησίας.

Έπειτα, το ρεύμα κορυφής, πτωχό σε CO_2 (lean), εξέρχεται από την στήλη και απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Εδώ μπορεί να ενταχθεί και ένα προαιρετικό βήμα έκπλυσης (water-wash) του αερίου ρεύματος αυτού με νερό, για την δέσμευση ατμών διαλύτη και άλλων συστατικών. Αυτό το βήμα, ανάλογα με το κανονιστικό πλαίσιο μπορεί να είναι πολύ σημαντικό για τον περιορισμό των τοξικών ρύπων από την αντίδραση του διαλύτη με τις προσμίξεις και την αποικοδόμησή του, ιδιαίτερα στην περίπτωση των αμινών. Στην παρούσα εργασία δεν αναλύθηκε το ποσοστό των εκπομπών σε ενώσεις που προκύπτουν από την αποικοδόμηση των αμινών, όπως αμμωνία, νιτροαμίνες κ.α. καθώς αυτά τα χημικά είδη διέπονται από την δική τους χημεία και χημικές αντιδράσεις, επομένως θα υπήρχε ακόμα ένα επίπεδο πολυπλοκότητας στο πρόβλημα της σύγκλισης. Ακόμα, αυτό δεν ισχύει για την

περίπτωση του διαλύτη K_2CO_3 όπου δεν υπάρχει κίνδυνος εκπομπών τέτοιων χημικών ειδών. Επομένως, και με σκοπό την σύγκριση μεταξύ των διαλυτών σε παρόμοιες εγκαταστάσεις, για την ορθότερη σύγκριση μεταξύ τους, επιλέχθηκε να μην ενταχθεί αυτό το μέρος εξοπλισμού στην προσομοίωση.

Το ρεύμα του πυθμένα, πλούσιο σε CO_2 (rich), διέρχεται από εναλλάκτη θερμότητας και ανταλλάσσει θερμότητα με το ρεύμα πυθμένα της στήλης απογύμνωσης. Έτσι πραγματοποιείται η απαραίτητη προθέρμανση του ρεύματος πυθμένα της στήλης απορρόφησης, το οποίο θα εισέλθει στην στήλη απογύμνωσης και αντίστοιχα η απαραίτητη ψύξη του ρεύματος πυθμένα της στήλης απογύμνωσης που θα επιστρέψει στην στήλη απορρόφησης. Με αυτό τον τρόπο πραγματοποιείται σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας. Το θερμό πλέον, πλούσιο σε CO_2 ρεύμα, εισέρχεται στην στήλη απογύμνωσης από την κορυφή, έτσι ώστε όταν κατέρχεται αυτής, να έρχεται σε επαφή με τους ατμούς μέσα στο πληρωτικό υλικό, με παρόμοιο τρόπο όπως και στην στήλη απορρόφησης. Βέβαια, σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα η αντίστροφη διαδικασία, αυτή της αποδέσμευσης του CO_2, καθώς, με την επίδραση θερμότητας, αντιστρέφονται οι αντιδράσεις της απορρόφησης. Οι τυπικές συνθήκες στις οποίες λειτουργεί ο απογυμνωτής είναι 90-125°C και σε πιέσεις μέχρι 2bar για διαλύτη MEA, καθώς η εκρόφηση του CO_2 ευνοείται σε χαμηλότερες πιέσεις[49], [50], [51], [52]. Από την άλλη, υψηλότερη πίεση λειτουργίας του απογυμνωτή, οδηγεί σε μικρότερα κόστη συμπίεσης στην συνέχεια. Ακόμα, η θερμοκρασία του αναβραστήρα δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τους 125°C για διαλύτη MEA, καθώς μετά από εκείνη την θερμοκρασία, ενώ ευνοούνται τα φαινόμενα μεταφοράς του CO_2 στην ατμώδη φάση, ξεκινά η αποικοδόμηση του διαλύτη MEA[34].

Το ρεύμα κορυφής του απογυμνωτή είναι το αέριο ρεύμα πλούσιο σε CO_2, το οποίο όμως περιέχει σημαντική ποσότητα ατμών και για αυτό ψύχεται σε εναλλάκτη θερμότητας και οδηγείται σε δοχείο διαχωρισμού τύπου flash, ώστε να απομακρυνθεί το νερό που έχει υγροποιηθεί, και να παραληφθεί το αέριο προϊόν CO_2 το οποίο θα οδηγηθεί προς την διάταξη συμπίεσης. Το ρεύμα του πυθμένα, πτωχό πλέον σε CO_2 (lean), ακολουθεί την πορεία του πίσω στην στήλη όπως περιεγράφηκε προηγουμένως, αφού φυσικά αναπληρωθεί η χαμένη ποσότητα διαλύτη και νερού, αν χρειάζεται. Ενδέχεται το ρεύμα αυτό να πρέπει να ψυχθεί περαιτέρω. Το ρεύμα του νερού που προκύπτει από το flash, μπορεί να επιστραφεί στην στήλη απορρόφησης ώστε να μειωθούν οι απαιτήσεις για νερό διεργασίας.

Αξίζει να σημειωθεί πως και στις δύο στήλες επιλέγεται η χρήση πληρωτικού υλικού έναντι διάτρητων δίσκων, καθώς μία στήλη με πληρωτικό υλικό έχει χαμηλό κόστος κεφαλαίου, λειτουργίας και συντήρησης, διαχειρίζεται διαβρωτικά υλικά, όπως οι εν λόγω διαλύτες, απαιτεί λιγότερα στάδια σε σύγκριση με άλλες στήλες και παρουσιάζει χαμηλή πτώση πίεσης. Ακόμα, προσφέρει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης εντείνοντας την μεταφορά μάζας και θερμότητας. Όταν επιλέγεται πληρωτικό υλικό σε μία στήλη διαχωρισμού, δεν επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων όπως συμβαίνει στην περίπτωση των δίσκων, και επομένως η ανάγκη για rated-based μοντελοποίηση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι ακόμα μεγαλύτερη. Επομένως είναι καταλληλότερη επιλογή για τις διεργασίες που θα προσομοιωθούν [16], [53].

4.3.2 Σχεδιασμός διεργασίας CCS με διαλύτη 30%wt. MEA στο Aspen Plus

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία του σχεδιασμού της προσομοίωσης, πρέπει να αναφερθούν μερικές παραδοχές που λαμβάνουν χώρα για αυτή και τις επόμενες δύο προσομοιώσεις:

- Το σύστημα εξετάζεται στα πλαίσια της μόνιμης κατάστασης, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι χρόνοι εκκίνησης και τερματισμού καθώς και η λειτουργία του σε αυτά τα διαστήματα.
- Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, τα καυσαέρια έχουν υποστεί προ-επεξεργασία για την απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων. Επομένως οι συγκεντρώσεις των SO_2, H_2S, CO, NO, NO_2 θεωρούνται μηδενικές.
- Η διεργασία απορρόφησης θεωρείται αδιαβατική.
- Γίνεται χρήση του νόμου του Henry για τα αέρια συστατικά του συστήματος (H_2S, CO_2, O_2, N_2)

Ακόμα, το μοντέλο του παραδείγματος στο οποίο βασίζεται η προσομοίωση περιλαμβάνει:

- Πραγματικά χημικά είδη (true components), συμπεριλαμβανομένων των ιόντων
- Κινητική των αντιδράσεων με βάση τη συγκέντρωση
- Μοντέλα μεταφοράς ιδιοτήτων ηλεκτρολυτών
- Μοντέλα βασισμένα στο ρυθμό (rate-based) για τη στήλη απορρόφησης και τη στήλη απογύμνωσης με πληρωτικό υλικό

Η συγκεκριμένη προσομοίωση βασίστηκε σε διαθέσιμο παράδειγμα του Aspen Plus [54], επομένως τα χημικά είδη, το θερμοδυναμικό μοντέλο και οι παράμετροι αλλά και οι χημικές αντιδράσεις, βασίζονται στα δεδομένα του παραδείγματος, με μερικές τροποποιήσεις. Το διάγραμμα ροής δημιουργήθηκε από το μηδέν καθώς δεν είναι δυνατή η τροποποίηση των παροχών στα δεδομένα του εκάστοτε προβλήματος, λόγω προβλημάτων σύγκλισης. Οι συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας δεν μπορούν να αποκλίνουν από εκείνες που επιλέχθηκαν στο template του Aspen Plus, καθώς όλες οι θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι, αλλά και αυτές που επηρεάζονται από την περιεκτικότητα του διαλύτη σε δραστική ουσία, θα πρέπει να υπολογιστούν εκ νέου μέσω παλινδρόμησης. Μία άλλη παράμετρος που δεν μπορεί να αποκλίνει σημαντικά είναι η τιμή του CO_2 loading, στα ρεύματα του διαλύτη. Επομένως οι συνθήκες στις προσομοιώσεις που θα παρουσιαστούν επιλέγονται έχοντας και αυτόν τον περιορισμό υπόψιν. Τα παραπάνω ισχύουν και για τις τρείς προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν.

4.3.2.1 *Χημικά είδη και αρχή της προσομοίωσης*

Αρχικά, δημιουργείται ένα νέο αρχείο στο Aspen Plus, χρησιμοποιώντας ως βάση το template του παραδείγματος και γίνεται η επιλογή των χημικών ειδών της προσομοίωσης, όπως φαίνεται στον παρακάτω:

Component ID	Type	Component name	Alias	CAS numbe
H2O	Conventional	WATER	H2O	7732-18-5
MEA	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C2H7NO	141-43-5
H2S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S	7783-06-4
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2	124-38-9
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO	630-08-0
H2	Conventional	HYDROGEN	H2	1333-74-0
O2	Conventional	OXYGEN	O2	7782-44-7
N2	Conventional	NITROGEN	N2	7727-37-9
CH4	Conventional	METHANE	CH4	74-82-8
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-	
MEACOO-	Conventional	MEACOO-	C3H6NO3-	
MEA+	Conventional	MEA+	C2H8NO+	
CO3-2	Conventional	CO3--	CO3-2	
HS-	Conventional	HS-	HS-	
S-2	Conventional	S--	S-2	
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+	
OH-	Conventional	OH-	OH-	

Εικόνα 15: Πίνακας χημικών ειδών στο Aspen Plus για την προσομοίωση με διαλύτη MEA

Ακόμη, σε αυτό το στάδιο γίνεται η δημιουργία του property set MLLOAD, το οποίο εκφράζει την «φόρτωση» (loading) του διαλύτη σε mol CO2. Δηλαδή, τον λόγο των συνολικών mol CO2 προς τα συνολικά moles διαλύτη MEA, εάν υποτεθεί πως δεν λαμβάνει χώρο καμία αντίδραση. Η συγκεκριμένη παράμετρος είναι πολύ σημαντική για την σωστή ρύθμιση του συστήματος αλλά και την αξιολόγηση της απόδοσής του.

Πρέπει να σημειωθεί πως κατά την χρήση των template του Aspen Plus, δεν πρέπει να πραγματοποιείται μεγάλη απόκλιση από τις βασικές παραμέτρους του προβλήματος, και κυρίως της συγκέντρωσης του διαλύτη και του loading. Αυτό διότι όλες οι παράμετροι έχουν υπολογιστεί για ένα συγκεκριμένο εύρος και άρα δεν μπορούν να εφαρμοστούν πέρα από αυτό.

4.3.2.2 *Θερμοδυναμικό μοντέλο*

Το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το ίδιο με το template, για λόγους συμφωνίας των αποτελεσμάτων καθώς και για την αποφυγή του επιπλέον βήματος της επιβεβαίωσης της ορθής λειτουργίας του μοντέλου (model validation). Για την περιγραφή της υγρής φάσης χρησιμοποιείται το μοντέλο ELECNRTL και για την ατμώδη φάση η ΚΚΕ SRK, για τους λόγους που αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης NRTL μεταξύ μορίων MEA και H_2O προσδιορίζονται από παλινδρόμηση με δεδομένα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού (VLE) για το δυαδικό σύστημα, δεδομένα περίσσειας ενθαλπίας, και δεδομένα θερμοχωρητικότητας. Οι παράμετροι ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ ζεύγους μορίου-ιόντος ή ζεύγους ιόντος-μορίου, H_2O και ($MEAH^+$, HCO_3^-), GMENCC, καθώς και εκείνες μεταξύ H_2O και ($MEAH^+$, $MEACOO^-$), GMENCC και GMENCD, προσδιορίζονται μέσω παλινδρόμησης με δεδομένα VLE, δεδομένα θερμότητας απορρόφησης, και δεδομένα θερμοχωρητικότητας. Οι παράμετροι ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ CO_2 και ($MEAH^+$, $MEACOO^-$), μεταξύ CO_2 και ($MEAH^+$, HCO_3^-), καθώς και μεταξύ CO_2 και ($MEAH^+$, CO_3^{2-}), GMENCC, προσδιορίζονται μέσω παλινδρόμησης με δεδομένα του συντελεστή ενεργότητας του CO_2 [54]. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών δίνονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 6:Δυαδικές παράμετροι μοριακής αλληλεπίδρασης για το μοντέλο ELECNRTL

Component i	**Component j**	**Aij**	**Aji**	**Bij**	**Bji**	**Cij**
MEA	H_2O	-1.046602	1.438498	-337.5456	99.02104	0.2
CO_2	H_2O	10.064	10.064	-3268.135	-3268.135	0.2
MEA	CO_2	0	0	0	0	0.2
H_2S	H_2O	-3.674	-3.674	1155.9	1155.9	0.2
H_2S	MEA	0	0	0	0	0.2

Πίνακας 7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ιόντος για το μοντέλο ELECNRTL

Molecule i or Electrolyte i	**Molecule j or Electrolyte j**	**Molecule k or Electrolyte k**	**GMELCD**	**GMELCC**
H_2O	MEA^+	HCO_3^-	965.24	5,3541
MEA^+	HCO_3^-	H_2O	-11.067	-4,0705
H_2O	MEA^+	$MEACOO^-$	10.813	9,8877
MEA^+	$MEACOO^-$	H_2O	0	-4,9511

Ακολουθεί ο πίνακας με τους συντελεστές C_1, C_2, C_3, C_4 για τον υπολογισμό των σταθερών Henry:

Πίνακας 8: Συντελεστές Ci για υπολογισμό των σταθερών Henry

Component i	**Component j**	**Temperature Units**	**Property Units**	**Aij**	**Bij**	**Cij**	**Dij**	**T_{LOWER}**	**T_{UPPER}**
CO_2	H_2O	K	N/sqm	170.713	-8477.711	-21.957	5.78E-03	273	500
H_2S	H_2O	K	N/sqm	358.138	-13236.800	-55.055	5.96E-02	273	423
O_2	H_2O	K	N/sqm	155.921	-7775.060	-18.397	-9.44E-03	274	348
N_2	H_2O	K	N/sqm	176.507	-8432.770	-21.558	-8.44E-03	273	346

4.3.2.3 *Χημικές αντιδράσεις*

Έχοντας ορίσει το θερμοδυναμικό μοντέλο και τις παραμέτρους του, μπορεί στην συνέχεια να οριστεί η χημεία του συστήματος και οι χημικές αντιδράσεις.

Οι κύριες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα MEA-CO_2-H_2O, περιγράφονται σε αυτήν την ενότητα. Η απορρόφηση/απογύμνωση απαιτεί ένα ακριβές θερμοδυναμικό μοντέλο [55] για τον προσδιορισμό των συστάσεων ισορροπίας στο σύστημα, καθώς κατά την απορρόφηση του CO_2 σε ένα υδατικό διάλυμα συμβαίνουν ταχύτατες ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις. Γίνεται η υπόθεση πως αυτές οι αντιδράσεις φτάνουν γρήγορα σε ισορροπία, και επομένως μπορούν να εισαχθούν στο πρόγραμμα ως αντιδράσεις ισορροπίας. Οι ακόλουθες χημικές αντιδράσεις (1-7) λαμβάνουν χώρα όταν το CO_2 απορροφάται σε ένα υδατικό διάλυμα [56].

- Αντίδραση υδρόλυσης

$$(1)\ MEACOO^- + H_2O \leftrightarrow MEA + HCO_3^-$$

- Διάσταση του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα (Dissociation of dissolved carbon dioxide)

$$(2)\ CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$$

- Διάσταση του ανιόντος ανθρακικού οξέος

$$(3)\ HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

- Διάσταση της πρωτονιωμένης MEA

$$(4)\ MEAH^+ + H_2O \leftrightarrow MEA + H_3O^+$$

- Αυτόϊοντισμός του νερού

$$(5)\ 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Εκτός από αυτές τις κύριες αντιδράσεις, οι ακόλουθες δύο αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα όταν υπάρχει ένωση θείου στο σύστημα καυσαερίων.

- Υδρόθειο

$$(6)\ H_2O + H_2S \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$$

- Ιόν σουλφιδίου

$$(7)\ H_2O + HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$$

Τα μοριακά κλάσματα κάθε μεμονωμένου συστατικού στη υγρή και αέρια φάση υπολογίζονται μέσω της επίλυσης των παραπάνω εξισώσεων.

Η σταθερά ισορροπίας (K_{eq}) υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη κινητική εξίσωση:

$$lnK_j = A_j + \frac{B_j}{T} + C_j lnT + D_j T \quad (4.1)$$

Όπου T είναι η θερμοκρασία σε K και A,B,C,D οι θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι για τον υπολογισμό των σταθερών ισορροπίας, οι οποίες λαμβάνονται από την βιβλιογραφία [56]. Σημειώνεται ότι το Aspen Plus υπολογίζει τις ίδιες τιμές για τις παραμέτρους, χρησιμοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs για το K_{eq} [54].

Πίνακας 9:Θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι για τον υπολογισμό των σταθερών ισορροπίας για τις αντιδράσεις του συστήματος MEA-CO_2-H_2O[56]

Parameter	**Reaction 1**	**Reaction 2**	**Reaction 3**	**Reaction 4**	**Reaction 5**	**Reaction 6**	**Reaction 7**
$\boldsymbol{A_j}$	-0.52	231.46	216.05	-3.038	132.89	214.58	-9.74
$\boldsymbol{B_j}$	-2545.53	-12092.1	-12431.7	-7008.3	-13445.9	-12995.4	-8585.47
$\boldsymbol{C_j}$	0	-36.78	-35.48	0	-22.47	-33.55	0
$\boldsymbol{D_j}$	0	0	0	-0.00313	0	0	0

Οι αντιδράσεις που καταγράφηκαν προηγουμένως αποτελούν αντιδράσεις ισορροπίας και εισάγονται στο πρόγραμμα στο πεδίο Chemistry, στα Properties, καθώς ορίζουν την χημεία του συστήματος. Αυτό το πακέτο αντιδράσεων ονομάζεται KEMEA. Εκτός από τις αντιδράσεις ισορροπίας, λαμβάνουν χώρα και κινητικές αντιδράσεις στις στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης, οι οποίες δεν συμβαίνουν ακαριαία και άρα πρέπει να οριστεί ο ρυθμός τους. Οι αντιδράσεις οι οποίες θα εισαχθούν στην συνέχεια στο πεδίο Reactions του Simulation, είναι οι εξής :

(8) $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$

(9) $MEA + CO_2 + H_2O \rightarrow MEACOO^- + H_3O^+$

(10) $HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$

(11) $MEACOO^- + H_3O^+ \rightarrow MEA + CO_2 + H_2O$

Οι αντιδράσεις ισορροπίας 1 και 2, αντικαθίστανται από τις κινητικές αντιδράσεις 8,9 και από τις αντίστροφές τους, 10,11

Το Aspen υπολογίζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων χρησιμοποιώντας κινητική τύπου Power Law, όπως φαίνεται παρακάτω[54]:

$$r_j = kT^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \prod_{i=1}^{N} C_i^{a_i} \quad (4.2)$$

Όπου:

r = Ρυθμός αντίδρασης

k = Προεκθετικός παράγοντας

T = Απόλυτη θερμοκρασία (K)

n = Εκθέτης θερμοκρασίας

E = Ενέργεια ενεργοποίησης (cal/mol)

R = Παγκόσμια σταθερά των αερίων

N = Αριθμός συστατικών στην αντίδραση

Ci = Συγκέντρωση του συστατικού i

ai = Στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i στην εξίσωση αντίδρασης

Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων για τις αντιδράσεις 8-11 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 10: Παράμετροι k, E που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus

Parameter	**Reaction 8**	**Reaction 9**	**Reaction 10**	**Reaction 11**
k_j	4,32e+13	9,77e+10	2,38e+17	2,7963e+20
n_j	0	0	0	0
E_j***(cal/mol)***	13249	9855,8	29451	17229,79

Επομένως οι τελικές αντιδράσεις που εισάγονται στο πεδίο Reactions, για εφαρμογή στις στήλες, με ονομασία MEA-REA, είναι οι εξής:

Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry	Delete
1	EQUIL	MEA+ + H2O <--> MEA + H3O+	✕
2	EQUIL	2 H2O <--> H3O+ + OH-	✕
3	EQUIL	HCO3- + H2O <--> H3O+ + CO3-2	✕
4	KINETIC	CO2 + OH- --> HCO3-	✕
5	KINETIC	HCO3- --> CO2 + OH-	✕
6	KINETIC	MEA + CO2 + H2O --> MEACOO- + H3O+	✕
7	KINETIC	MEACOO- + H3O+ --> MEA + CO2 + H2O	✕
8	EQUIL	H2S + H2O <--> HS- + H3O+	✕
9	EQUIL	HS- + H2O <--> S-2 + H3O+	✕

Εικόνα 16: Αντιδράσεις MEA-REA

4.3.2.4 *Ορισμός ρευμάτων και σχεδιαστικών παραμέτρων για την στήλη απορρόφησης*

Αρχικά πρέπει να οριστούν τα ρεύματα εισόδου στην στήλη απορρόφησης. Το πρώτο ρεύμα που μπορεί να οριστεί, είναι εκείνο των καυσαερίων (FLUEGAS), τα δεδομένα του οποίου λαμβάνονται από την μελέτη στα πλαίσια του έργου: «Minimal Environmental Footprint LNG Propelled ROPAX Design» [30]. Το ρεύμα των καυσαερίων μπορεί να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία εισόδου, καθώς μπορεί να ψυχθεί στον εναλλάκτη θερμότητας Economizer, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της διεργασίας για τον κινητήρα του πλοίου. Επομένως επιλέγεται τα καυσαέρια να βρίσκονται σε θερμοκρασία 54ºC, που βρίσκεται εντός του συνήθους εύρους θερμοκρασιών για την στήλη απορρόφησης [49], [50], [51], πίεση 2,05bar και παροχή 89ton/h όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Η σύσταση του ρεύματος είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 11: Σύσταση ρεύματος καυσαερίων

Component	**Mass Fraction**
H_2O	0.037
CO_2	0.046
O_2	0.152
N_2	0.765

Στην συνέχεια ορίζεται το ρεύμα του υγρού διαλύτη 30%wt. MEA (SOLVFEED). Το ρεύμα αυτό περιέχει 30%wt. MEA σε νερό, αλλά περιέχει και μία μικρή ποσότητα CO_2, καθώς κατά την ανακύκλωση του διαλύτη στην συνέχεια, θα φανεί πως δεν αποδεσμεύεται όλο το CO_2 στην στήλη απογύμνωσης. Μία καλή αρχική εκτίμηση, μπορεί να είναι ο ορισμός μίας ποσότητας CO_2 τέτοιας ώστε το κλάσμα μάζας του CO_2 στον διαλύτη να είναι λίγο μικρότερο από αυτό στα καυσαέρια [52]. Αυτή η ποσότητα θα ρυθμιστεί λαμβάνοντας ακόμα υπόψιν την τιμή του CO_2 loading. Επιλέγεται επομένως η τιμή 0,20813 για το CO_2 loading του ρεύματος διαλύτη. Το ρεύμα εισέρχεται στην στήλη σε θερμοκρασία 45ºC και πίεση 2atm.

Το μοντέλο RadFrac χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση της στήλης απορρόφησης (absorber), ορίζοντας τους τύπους του συμπυκνωτή και του αναβραστήρα ως «None» και τον τρόπο επίλυσης ως βασισμένο στον ρυθμό (rate-based), για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, και ορίζονται 20 βαθμίδες σε μία στήλη με πληρωτικό υλικό. Όταν

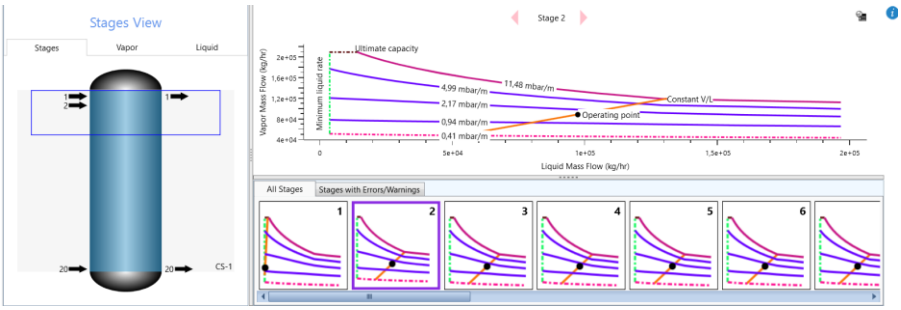
χρησιμοποιείται το rate-based μοντέλο και ο τύπος στήλης είναι με πληρωτικό υλικό, ο αριθμός των βαθμίδων είναι «εικονικός» και αντιπροσωπεύει τον αριθμό των υπολογισμών. Οτιδήποτε κάτω από 10 βαθμίδες είναι προσεγγιστικό και οτιδήποτε πάνω από 20 δεν βελτιώνει σημαντικά την ακρίβεια, αλλά προσθέτει επιπλέον υπολογιστικό φόρτο και χρόνο στη διαδικασία. Ακόμα, η στήλη επιλέγεται να λειτουργήσει στα 2bar πίεσης. Αυτό διότι το ρεύμα των καυσαερίων είναι ήδη σε αυτή την πίεση, και με την αύξηση της πίεσης υπάρχει μεγαλύτερη δυνατότητα απορρόφησης του CO_2 στον υγρό διαλύτη, αυξάνοντας την απόδοση της διεργασίας.

Εκτός από το ρεύμα του διαλύτη που προστέθηκε στην $2^η$ βαθμίδα, προστέθηκε επίσης ένα επιπλέον ρεύμα νερού διεργασίας, (WATERIN), το οποίο προστέθηκε ως τμήμα έκπλυσης με νερό (water-wash section) στη βαθμίδα 1, όπως προτείνεται από την Aspen Technology Inc. Αυτό το ρεύμα βοηθά στη διατήρηση της ισορροπίας μάζας και στη σύγκλιση της στήλης [16], [32], [52], [54]. Οι συνθήκες του ρεύματος είναι θερμοκρασία 20ºC και πίεση 2bar, ενώ η αναγκαία ποσότητα υπολογίστηκε ίση με 3947,09kg/h. Ο υπολογισμός της αναγκαίας ποσότητας για την διεργασία θα παρουσιαστεί στην συνέχεια, κατά την ανάλυση ευαισθησίας. Το τμήμα αυτό μπορεί να μοντελοποιηθεί και ως ξεχωριστή στήλη, αλλά επιλέγεται για πρακτικούς λόγους να προσομοιωθεί ως τμήμα της στήλης απορρόφησης. Ακόμα, κατά την εισαγωγή των ρευμάτων στην στήλη, μπορεί να επιλεγεί εάν ένα ρεύμα θα εισέρχεται στο επίπεδο της βαθμίδας ή επάνω από αυτή. Για τα υγρά ρεύματα επιλέγεται να προστίθενται πάνω από τη βαθμίδα για να ενισχύσουν τη μεταφορά μάζας με τον τρόπο που εξηγήθηκε προηγουμένως, ενώ το ρεύμα καυσαερίων προστίθεται στον πυθμένα της στήλης, στην $20^η$ βαθμίδα, και όχι πάνω από αυτήν, διότι διαφορετικά θα την «παρακάμψει» εντελώς [52].

Ακόμα, πρέπει να οριστούν στην στήλη διάφορες άλλες παράμετροι που έχουν να κάνουν με την επίλυση ενός rate-based μοντέλου και την ομαλή σύγκλιση της προσομοίωσης. Οι συντελεστές αποδοτικότητας Murphree (Murphree efficiencies), ορίστηκαν στο 0.4 σε ολόκληρη τη στήλη σύμφωνα με τις μελέτες [52] και [16], και επιλέχθηκε το πακέτο κινητικών αντιδράσεων MEA-REA για να περιγραφούν οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη στήλη, όπως ορίστηκε προηγουμένως. Λόγω των γνωστών προβλημάτων σύγκλισης σε τέτοιου είδους διεργασίες, αυξήθηκε ο αριθμός των επαναλήψεων στο πεδίο του Convergence, και χρησιμοποιήθηκαν «Advanced Convergence Parameters», τα οποία χρησιμοποιούν ευρετικές μεθόδους (heuristics) για να τροποποιήσουν τον αλγόριθμο επίλυσης της στήλης. Ακόμα, στην αρχή των προσομοιώσεων, μπορεί να αυξηθεί ο συντελεστής απόσβεσης (damping) της στήλης, που χρησιμοποιείται για την σταθεροποίηση της σύγκλισης, ώστε να προκύπτουν λιγότερα errors. Φυσικά, μετά την πρώτη σύγκλιση, θα ήταν θεμιτό να μειωθεί ο βαθμός του damping, ώστε να μπορεί να μελετηθεί η πραγματική συμπεριφορά της στήλης. Κάτι άλλο που πρέπει να πραγματοποιηθεί μετά την πρώτη σύγκλιση της στήλης, είναι η εισαγωγή των αρχικών εκτιμήσεων (estimates) για τις ιδιότητας της στήλης, που προκύπτουν κατά την επίλυση. Αυτές οι εκτιμήσεις, θα χρησιμοποιηθούν σε επόμενες προσπάθειες σύγκλισης, εάν αλλάξουν οι συνθήκες, ως αρχικές τιμές για τον αλγόριθμο επίλυσης της προσομοίωσης. Ο συντελεστής συνθηκών αντίδρασης (reaction condition factor) ορίστηκε στο 0.9 για να δώσει μεγαλύτερη βαρύτητα στις μακροσκοπικές συνθήκες (bulk conditions) κατά τον υπολογισμό των ταχυτήτων αντίδρασης στο φιλμ, λαμβάνοντας υπόψη τις γρήγορες αντιδράσεις στο υγρό φιλμ. Αυτή η τιμή συμφωνεί με τα ευρήματα της βιβλιογραφίας [16], [57]. Μετά από πολλαπλές προσομοιώσεις, διαπιστώθηκε σε βιβλιογραφικές μελέτες ότι 5 μη ισαπέχοντα σημεία διακριτοποίησης στο υγρό φιλμ είναι επαρκή για την ακριβή περιγραφή των προφίλ συγκέντρωσης, σύμφωνα με τη σύγκριση με πειραματικά δεδομένα [16], [58].

Ακόμη, ο interfacial area factor ορίστηκε στο 1,2 για να διορθώσει την εκτίμηση της επιφάνειας διαβροχής (wetted surface area), όπως προτείνεται στη βιβλιογραφία [16], [57]. Η επιφάνεια διαβροχής είναι μία παράμετρος που ορίζεται ως η διαθέσιμη επιφάνεια προς διαβροχή προς ένα κυβικό μέτρο πληρωτικού υλικού ή πιο απλά, ποσοτικοποιεί την διαθέσιμη επιφάνεια για εναλλαγή μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης [16]. Για την αέρια φάση, όπου δεν υπάρχουν αντιδράσεις, ελήφθη υπόψη μόνο η αντίσταση στη διάχυση της ύλης, σύμφωνα με την επιλογή "Consider Film", ενώ για την υγρή φάση η επιλογή “Discretize film” όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Ο λόγος διακριτοποίησης του φιλμ (FDR) ορίστηκε σε 10, αποτελώντας ένα καλό συμβιβασμό μεταξύ της ακρίβειας των αποτελεσμάτων και του υπολογιστικού κόστους [16]. Τέλος, με βάση την προηγούμενη ανάλυση στα μοντέλα ροής, υιοθετήθηκε το μοντέλο μικτής ροής (Mixed Flow) για να αντιπροσωπεύσει τη στήλη ως μια σειρά από αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας (CSTRs), καθώς συμβάλει στην ελαχιστοποίηση των προβλημάτων σύγκλισης, σε μία διεργασία η οποία φημίζεται για την δυσκολία σύγκλισής της σε περιβάλλοντα όπως το Aspen Plus [16].

Μετά από τον πλήρη ορισμό των ρευμάτων, των χημικών αντιδράσεων, των παραμέτρων για το rate-based μοντέλο, και των παραμέτρων σύγκλισης, πρέπει να οριστεί το πληρωτικό υλικό της στήλης και οι διαστάσεις του. Το πληρωτικό υλικό που επιλέχθηκε είναι το MELLAPAK®250X της Sulzer. Αυτός ο τύπος πληρωτικού υλικού χρησιμοποιείται ευρέως στη βιβλιογραφία και στην βιομηχανία [23], [38], [59]. Οι διαστάσεις της στήλης είναι 12m ύψος και 2,8m διάμετρος, ενώ η προσέγγιση πλημμύρισης της στήλης υπολογίστηκε στο 74%, που είναι κάτω από το 80% που είναι το σύνηθες σχεδιαστικό όριο. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν με στόχο την επίτευξη ομαλής ροής ρευστών εντός της στήλης, και τον βέλτιστο διαχωρισμό. Αυτό επιτεύχθηκε μέσω αναλύσεων ευαισθησίας και χρησιμοποιώντας τις υπολογισμένες τιμές της διαμέτρου της στήλης από το λογισμικό Aspen Plus. Παρόμοιες τιμές διαστάσεων στηλών έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για συστήματα παρόμοιας δυναμικότητας [23], [59], [60]. Η επιβεβαίωση πως οι επιλεγμένες τιμές των διαστάσεων της στήλης, προκύπτει με την αξιολόγηση των υδραυλικών διαγραμμάτων (hydraulic plots) της, τα οποία φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 17: Hydraulic plots στήλης απορρόφησης

Το ανώτερο όριο αντιστοιχεί στην καμπύλη μέγιστης επιτρεπόμενης πτώσης πίεσης. Στο σημείο αυτό, η ροή του κατερχόμενου υγρού εμποδίζεται από την ροή του αερίου προς τα επάνω. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση υγρού στον όγκο της στήλης και την αύξηση της πτώσης πίεσης του αερίου, η οποία τελικά εμποδίζει τη ροή του υγρού προς τα κάτω. Αυτό είναι και το αποτέλεσμα του φαινομένου της πλημμύρισης. Η πλημμύριση είναι άμεσα εξαρτώμενη της φαινομενικής ταχύτητας των δύο ρευστών κατά μήκος της στήλης, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου της. Όσο μεγαλύτερη η διάμετρος, τόσο μικρότερη

είναι η ταχύτητα των ρευστών. Σε περιπτώσεις που οι φαινομενικές ταχύτητες είναι πολύ υψηλές, προκαλούνται έντονες αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια και μπορεί να προκληθούν τα παραπάνω φαινόμενα, οδηγώντας σε πλημμύριση. Το κατώτερο όριο αντιστοιχεί στην καμπύλη ελάχιστης πτώσης πίεσης. Στο σημείο αυτό, το αέριο ρέει ως μία φάση, χωρίς να έρχεται σε επαφή με το υγρό εντός της στήλης (weeping). Η επιτρεπόμενη περιοχή λειτουργίας της στήλης βρίσκεται μεταξύ των δύο αυτών ορίων [41].

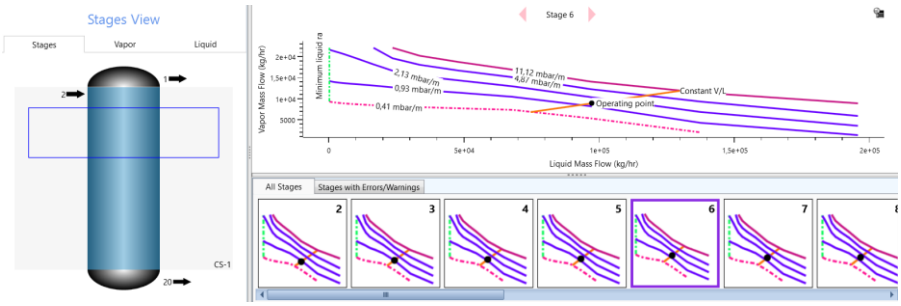
Τέλος, πρέπει να οριστούν οι προδιαγραφές σχεδιασμού της στήλης ή αλλιώς, design specifications (Design Spec). Το design spec θα έχει να κάνει με την ρύθμιση της ποσότητας διαλύτη που θα παρέχεται αυτόματα από το λογισμικό, για την επίτευξη μίας καθορισμένης τιμής δέσμευσης CO_2 (mole/mass recovery) ή μίας καθορισμένης τιμής CO_2 loading. Και με τους δύο τρόπους, μπορεί να επιτευχθεί η δημιουργία ενός δυναμικού συστήματος, όπου η αλλαγή της τροφοδοσίας να μην επηρεάζει την διεργασία απορρόφησης. Το CO_2 loading μπορεί να οριστεί σε μία τιμή λίγο πάνω από 0,4, στην προκειμένη περίπτωση 0,42 ή το mole/mass recovery του CO_2 να οριστεί σε μία τιμή μεγαλύτερη ή ίση του 90%, στην προκειμένη περίπτωση 92,56%.

4.3.2.5 *Ορισμός ρευμάτων και σχεδιαστικών παραμέτρων για την στήλη απογύμνωσης*

Εφόσον ολοκληρώθηκε η περιγραφή για την στήλη απορρόφησης (absorber) μπορεί να γίνει η ίδια διαδικασία για την στήλη απογύμνωσης (stripper). Το μόνο ρεύμα που χρειάζεται να οριστεί για τον stripper είναι το ρεύμα εισόδου στην στήλη, δηλαδή το ρεύμα «πλούσιο» σε CO_2. Το ρεύμα αυτό είναι το ίδιο με αυτό που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης απορρόφησης αλλά έχει υποστεί επιπλέον θέρμανση στον εναλλάκτη θερμότητας, όπως περιεγράφηκε προηγουμένως. Η θερμοκρασία εισόδου του ρεύματος είναι 107ºC και η πίεση λίγο πάνω από τα 2bar. Το RadFrac module χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση του Stripper, με τον τύπο του συμπυκνωτή να ορίζεται ως Partial Vapor (μερικός συμπυκνωτής), καθώς το επιθυμητό προϊόν βρίσκεται στην ατμώδη φάση, τον τύπο του αναβραστήρα ως Kettle, και τον τύπο υπολογισμού ως rate-based, κατά τα γνωστά. Προσομοιώθηκαν 20 στάδια, με στήλη με πληρωτικό υλικό για τους λόγους που εξηγήθηκαν προηγουμένως. Το ρεύμα του διαλύτη προστέθηκε στο στάδιο 2, καθώς το στάδιο 1 χρησιμοποιείται για τον συμπυκνωτή. Επίσης, μέσα από δοκιμές, παρατηρήθηκε ότι σε αυτό το στάδιο η στήλη λειτουργούσε ομαλά και ο διαχωρισμός ήταν αποτελεσματικός. Το στάδιο 20 χρησιμοποιείται για τον αναβραστήρα, οπότε στα στάδια 1 και 20 χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι αντιδράσεις ισορροπίας από το πακέτο KEMEA, ενώ στα στάδια 2-19 χρησιμοποιήθηκε το σύνολο αντιδράσεων MEA-REA, το οποίο περιλαμβάνει και τις κινητικές αντιδράσεις. Αυτό είναι λογικό, καθώς σε αυτά τα στάδια θα υπάρχει πληρωτικό υλικό και άρα θα λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αυτές [52]. Το ρεύμα της υγρής τροφοδοσίας προστίθεται στο 2º στάδιο με την επιλογή «Above stage», ώστε να διευκολυνθεί η μεταφορά μάζας μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης, όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Ακόμα, πρέπει να οριστούν δύο παράμετροι λειτουργίας για να μπορέσει να γίνει η επίλυση της στήλης. Επιλέγεται οι παράμετροι αυτοί να είναι το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα (reboiler duty) και ο ρυθμός απόσταξης σε μολαρική βάση. Οι τιμές των παραμέτρων θα οριστούν μέσω των design specs και μέσα από την ανάλυση ευαισθησίας.

Ακόμα, πρέπει να οριστούν στην στήλη και άλλες παράμετροι που έχουν να κάνουν με την επίλυση ενός rate-based μοντέλου και την ομαλή σύγκλιση της προσομοίωσης, όπως και προηγουμένως. Οι παράμετροι ορίζονται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως και στην στήλη

απορρόφησης και έχουν τις ίδιες τιμές. Τα μόνα που αλλάζουν είναι ότι δεν γίνεται η χρήση heuristics για την τροποποίηση του αλγορίθμου επίλυσης της στήλης και ότι η τιμή του interfacial area factor παραμένει ίση με ένα. Το επόμενο βήμα είναι ο ορισμός του πληρωτικού υλικού της στήλης, όπου και σε αυτή την περίπτωση επιλέγεται το MELLAPAK®250X της Sulzer. Οι διαστάσεις της στήλης είναι 10m ύψος και 1,3m διάμετρος, οι οποίες κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με την βιβλιογραφία [23], [59], [60]. Η προσέγγιση πλημμύρισης είναι 80%. Παρακάτω παρατίθενται τα hydraulic plots για την στήλη απογύμνωσης:



Εικόνα 18: Hydraulic plots του Stripper

Ακολουθώντας όσα αναφέρθηκαν για την στήλη απορρόφησης, μπορεί εύκολα να ειπωθεί πως η υδροδυναμική συμπεριφορά της στήλης είναι η επιθυμητή.

Τέλος, πρέπει να οριστούν οι προδιαγραφές σχεδιασμού της στήλης ή αλλιώς, design spec. Σε αυτή την περίπτωση τα design specs θα μεταβάλλουν το φορτίο του αναβραστήρα (reboiler) και το ρυθμό απόσταξης (distillate rate) με σκοπό την επίτευξη του επιθυμητού ποσοστού CO_2 capture, ενώ το ρεύμα έχει την απαραίτητη καθαρότητα. Αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς η οποιεσδήποτε προσμίξεις στο προϊόν CO_2, ειδικά από νερό, μεταβάλλουν σημαντικά το phase envelope του μίγματος από το καθαρό CO_2 και άρα τις συνθήκες υγροποίησης του. Το πρώτο design spec που αφορά το φορτίο του αναβραστήρα και είναι υπεύθυνο για το ποσοστό ανάκτησης του CO_2. Αντί να επιλεγεί κάποια από τις μεταβλητές που αφορούν την ανάκτηση, επιλέγεται η ορισμένη από τον χρήστη μεταβλητή που αφορά το CO_2 loading. Το αποτέλεσμα είναι το ίδιο αλλά η χρησιμότητα της αλλαγής αυτής είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί το design spec κατά την διαδικασία του αλγορίθμου σύγκλισης της ανακύκλωσης του διαλύτη, που θα παρουσιαστεί στην συνέχεια. Ορίζεται αρχικά η τιμή του CO_2 loading του lean stream του διαλύτη. Το δεύτερο design spec που αφορά την καθαρότητα του προϊόντος μέσω του χειρισμού του ρυθμού απόσταξης, ορίζεται ως το επιθυμητό κλάσμα μάζας του αέριου προϊόντος σε CO_2, το οποίο θα διαφέρει από διεργασία σε διεργασία. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, επειδή έχει γίνει η επιλογή το μεγαλύτερο φορτίο της ψύξης του προϊόντος CO_2 να λαμβάνει χώρα σε εναλλάκτη μετά τον stripper, το προϊόν του stripper περιέχει μεγάλη ποσότητα σε ατμό. Επομένως το mass ratio ορίστηκε ίσο με 60%, ενώ υπήρχαν βέβαια τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ώστε να γίνει καλύτερη εκτίμηση.

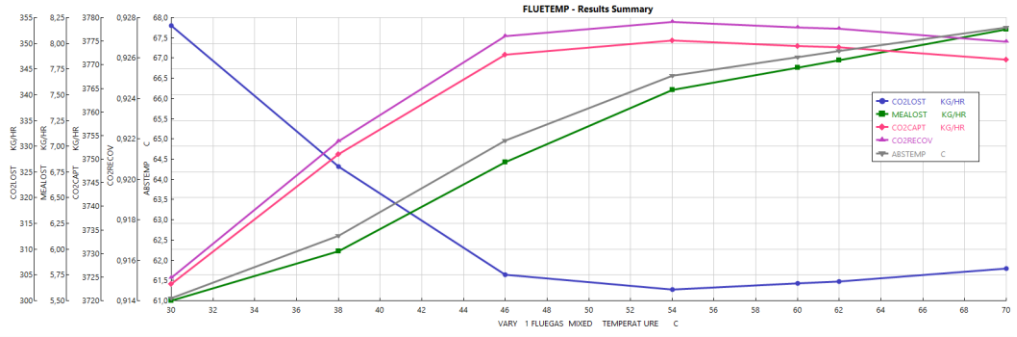
4.3.2.6 *Ανάλυση ευαισθησίας*

Η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιείται πριν την εισαγωγή του εναλλάκτη μεταξύ του ρεύματος πυθμένα του absorber και του stripper για ανάκτηση ενέργειας, καθώς ένα HX block στο Aspen Plus που χρησιμοποιείται για αυτή την εφαρμογή, επιλύεται με επαναληπτική διαδικασία καθώς κανένα από τα ρεύματα δεν είναι πλήρως ορισμένο. Αντιθέτως, πρέπει πρώτα να πραγματοποιηθεί σύγκλιση της προσομοίωσης ώστε τα ρεύματα να λάβουν αρχικές τιμές

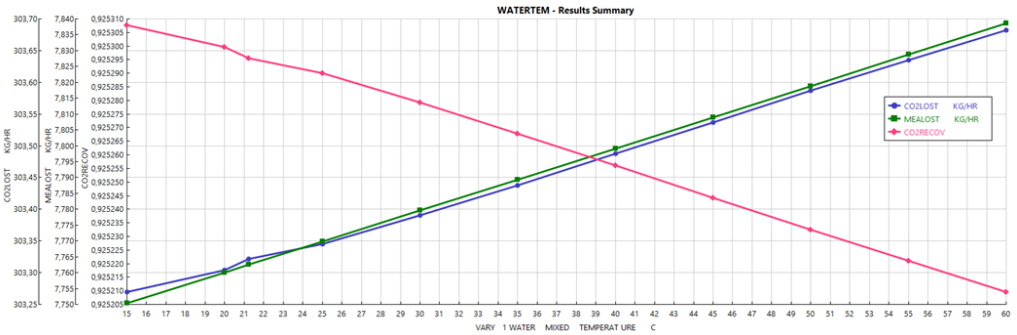
από την διαδικασία επίλυσης, ώστε να μπορέσει το HX block να χρησιμοποιήσει αυτές τις αρχικές τιμές για την επίλυση του εναλλάκτη. Επομένως, ένα τέτοιο Block, κατά την διάρκεια της ανάλυσης ευαισθησίας θα αποκλίνει και θα δημιουργεί σφάλματα στην προσομοίωση. Για αυτό όλες οι αναλύσεις ευαισθησίας πραγματοποιούνται σε προσομοίωση χωρίς τον εναλλάκτη τύπου HX block, αλλά με το απλό Heater block, που λειτουργεί με την μέθοδο shortcut, και προσομοιάζει κλασσικούς heaters και coolers και φυσικά χωρίς να υπάρχει κάποιο ρεύμα ανακύκλωσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι αναλύσεις ευαισθησίας ανά κατηγορία μεταβλητών.

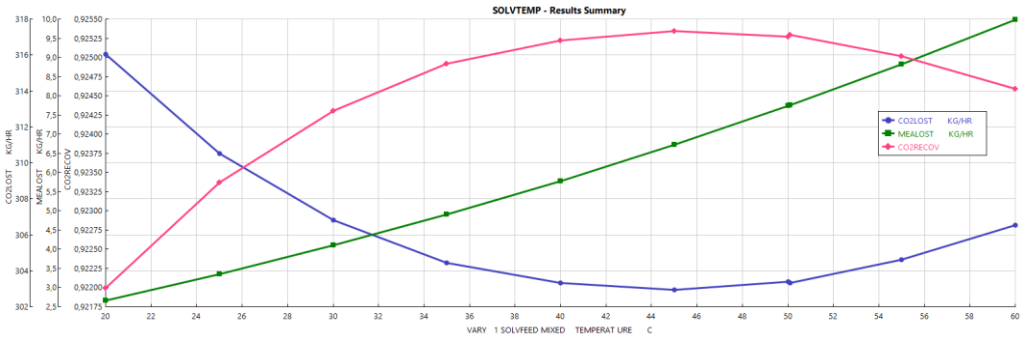
Επίδραση της θερμοκρασίας



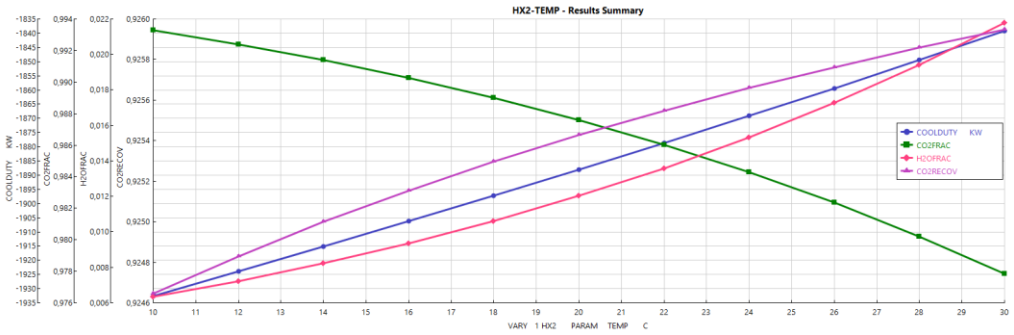
Διάγραμμα 3: Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή FLUETEMP



Διάγραμμα 4: Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή WATERTEMP



Διάγραμμα 5:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή SOLVTEMP



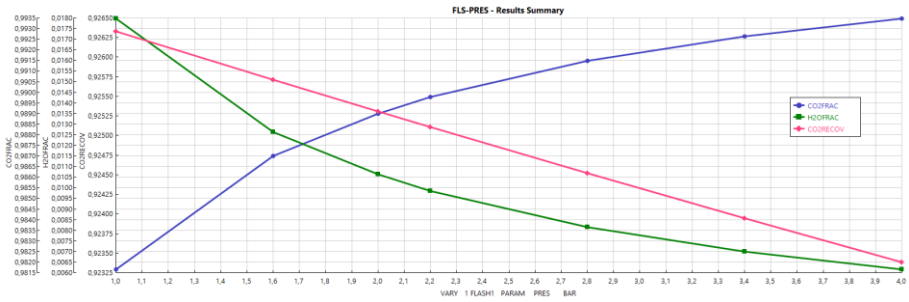
Διάγραμμα 6:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή HX2 TEMP

Από τα διαγράμματα για την επίδραση της θερμοκρασίας στην διεργασία CCS με διαλύτη 30%wt. MEA, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

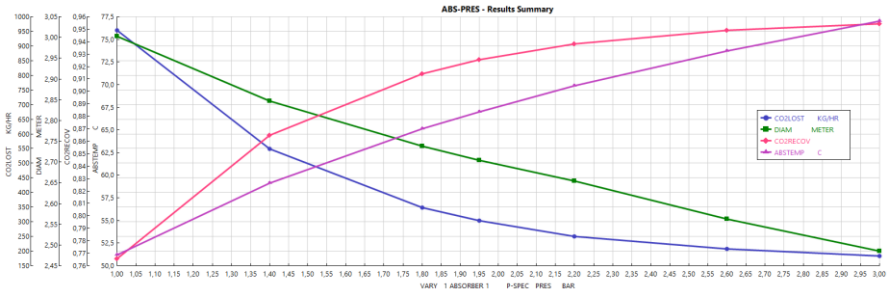
Από το διάγραμμα της μεταβλητής FLUETEMP εξάγεται το συμπέρασμα πως το βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας των καυσαερίων είναι μεταξύ 46 και 60 °C, καθώς ελαχιστοποιεί τις απώλειες CO_2 και μεγιστοποιεί τη δέσμευση CO_2, διατηρώντας παράλληλα τη θερμοκρασία της στήλης με πληρωτικό υλικό και τις απώλειες MEA σε αποδεκτά επίπεδα. Επιλέγεται η θερμοκρασία 54°C καθώς παρατηρείται η μέγιστη δέσμευση CO_2. Από το διάγραμμα της μεταβλητής WATERTEMP, φαίνεται πως η επίδραση της τροφοδοσίας νερού στη στήλη με πληρωτικό υλικό είναι σχεδόν αμελητέα στην συνολική διεργασία, επομένως μπορεί να επιλεγεί η θερμοκρασία που είναι πιο βολική. Για αυτό επιλέγεται η θερμοκρασία περιβάλλοντος για την τροφοδοσία του νερού διεργασίας.

Το εύρος 40-50 °C είναι το βέλτιστο για τη θερμοκρασία του διαλύτη, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της μεταβλητής SOLVTEMP, και για αυτό επιλέχθηκε η θερμοκρασία 45°C, καθώς παρατηρείται η μέγιστη δέσμευση CO_2. Όσον αφορά τη θερμοκρασία ψύξης του παραγόμενου CO_2, στον HX2, από το διάγραμμα HX2 TEMP, η ανάκτηση ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αλλά η καθαρότητα του τελικού προϊόντος μειώνεται. Η καθαρότητα του CO_2 είναι ο σημαντικότερος παράγοντας, καθώς θα διευκολύνει τη μετέπειτα συμπίεσή του. Μια ενδιάμεση λύση (εύρος θερμοκρασίας 15-25 °C) φαίνεται ιδανική, καθώς το νερό ψύξης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως βοηθητική παροχή, απλοποιώντας τη διεργασία. Επιλέχθηκε η θερμοκρασία 18°C.

Επίδραση της πίεσης



Διάγραμμα 7:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή FLS-PRES



Διάγραμμα 8:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή ABS-PRES

Διάγραμμα 9:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή STR-PRES

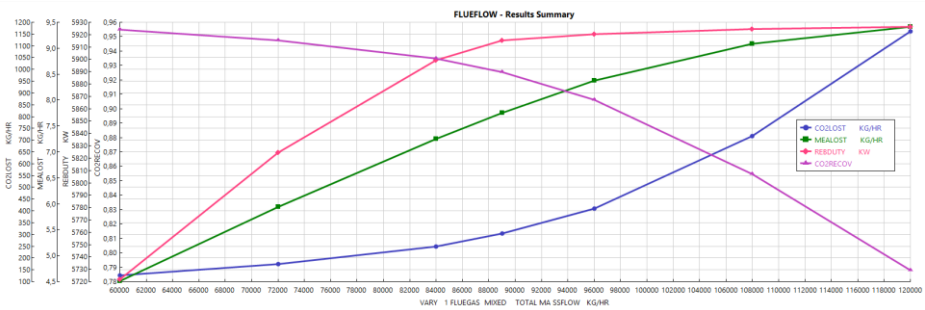
Όσον αφορά την επίδραση της πίεσης:

Από τα διάγραμμα FLS-PRES, που αφορά την πίεση λειτουργίας του flash διαχωρισμού του νερού από το αέριο ρεύμα CO_2, παρατηρείται πως οι υψηλότερες πιέσεις εκτόνωσης βελτιώνουν τη συνολική καθαρότητα, αλλά επηρεάζουν αρνητικά την δέσμευση CO_2, αν και οι δύο τιμές μεταβάλλονται ελαφρώς. Επομένως, η εκτόνωση στο τέλος της διεργασίας μπορεί να λειτουργεί στην ίδια πίεση με τον απογυμνωτή, για απλούστευση και μείωση του κόστους κεφαλαίου αλλά και του λειτουργικού κόστους.

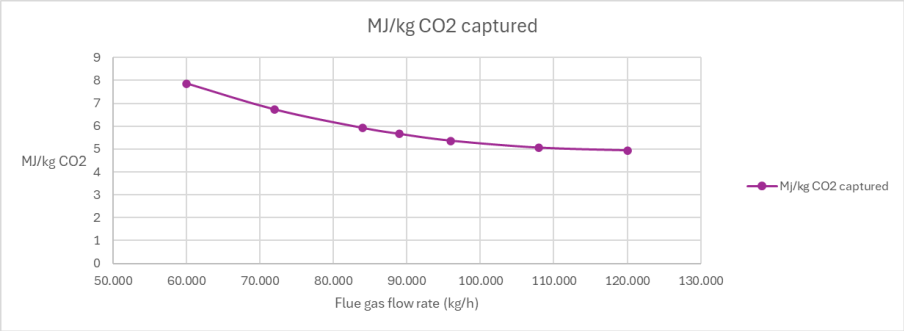
Η απόδοση του absorber βελτιώνεται σε υψηλότερες πιέσεις, αλλά το ίδιο συμβαίνει και με το λειτουργικό και πάγιο κόστος. Σε πίεση περίπου 2 bar αρχίζουν να γίνονται αισθητά τα οφέλη της λειτουργίας σε υψηλότερες πιέσεις από την ατμοσφαιρική. Η αύξηση στα 3 bar δεν επιφέρει σημαντική διαφορά στην ανάκτηση του CO_2, ενώ αυξάνει αισθητά τη θερμοκρασία του absorber. Η λειτουργία των στηλών στην ίδια πίεση (~2 bar) προτείνεται και από τη βιβλιογραφία [61]. Για πίεση του absorber 1 bar, η ανάκτηση του CO_2 είναι 78%, παρόμοια με εκείνη που παρουσιάζεται από την Aspen στο template της [54].

Η απόδοση του stripper βελτιώνεται σημαντικά σε πιέσεις άνω του 1 bar όπως φαίνεται από το διάγραμμα STR-PRES. Ο περιοριστικός παράγοντας εδώ είναι η αποικοδόμηση της MEA σε θερμοκρασίες κοντά στους 125 °C. Επομένως, επιλέχθηκε πίεση 1,9 bar, τιμή που συμφωνεί με άλλες μελέτες που εξέτασαν τη βελτίωση και τη βέλτιστη λειτουργία της διεργασίας δέσμευσης CO_2 με MEA και κατέληξαν σε πίεση κοντά στα 2 bar [38], [61]. Επιπλέον, οι Madeddu et al. τονίζουν την ανάγκη ο stripper να λειτουργεί σε πίεση υψηλότερη από την ατμοσφαιρική, ώστε να ευνοείται η αποδέσμευση του CO_2 από το H_2O, λόγω της φύσης των μορίων. Στη μελέτη τους, επιλέγουν πίεση της στήλης απογύμνωσης ίση με 1,8 bar, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε CO_2 αντί για νερό [16]. Ακόμα ένα όφελος της λειτουργίας του συστήματος στην ίδια πίεση, είναι ότι μειώνονται τα πάγια και λειτουργικά κόστη για προμήθεια αντλιών, συμπιεστών, βαλβίδων εκτόνωσης κ.α.

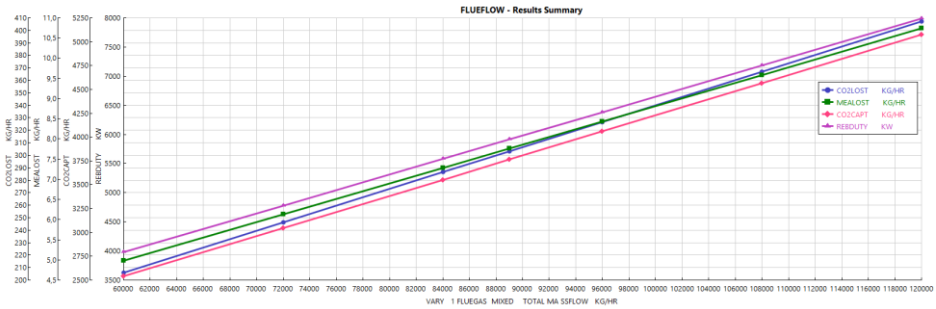
Επίδραση των παροχών της τροφοδοσίας



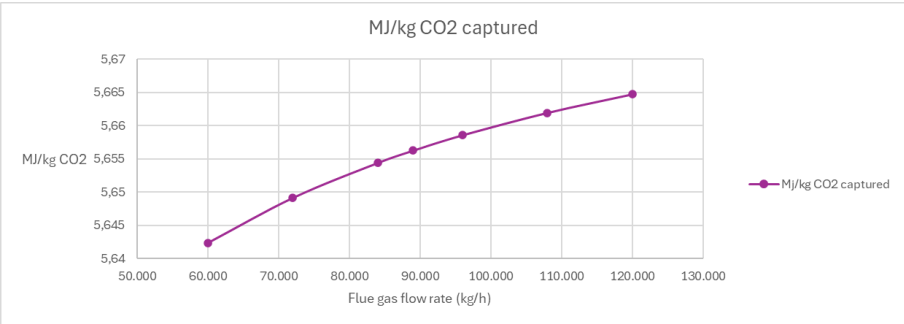
Διάγραμμα 10:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή FLUEFLOW με απενεργοποιημένο Design Spec



Διάγραμμα 11:Επίδραση της παροχής καυσαερίων στο θερμικό φορτίο του αναβραστήρα (Reboiler Duty) με απενεργοποιημένο Design Spec



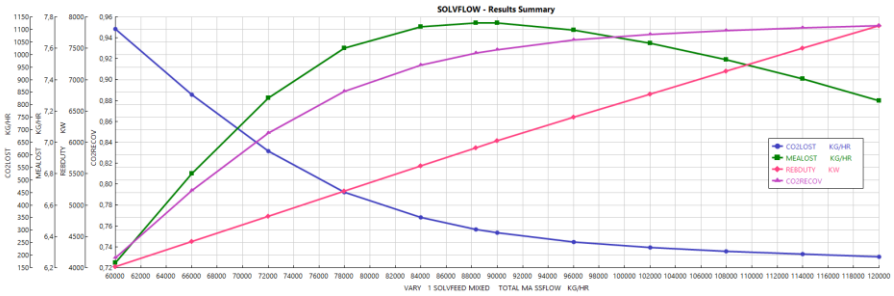
Διάγραμμα 12:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή FLUEFLOW με ενεργοποιημένο Design Spec



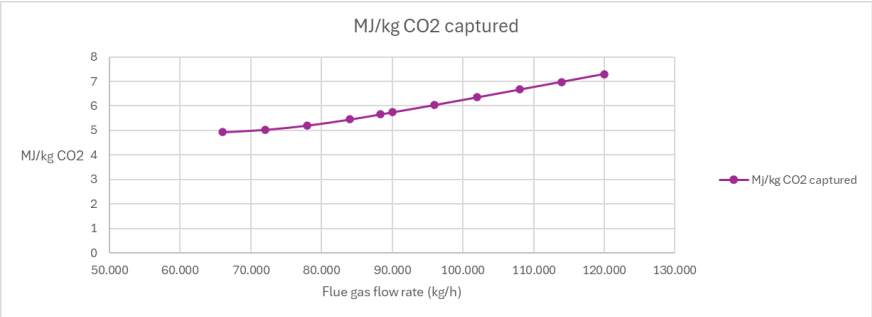
Διάγραμμα 13:Επίδραση της παροχής καυσαερίων στο SRD με ενεργοποιημένο Design Spec

Στο πρώτο κομμάτι της ανάλυσης, παρουσιάζεται η επίδραση της παροχής των καυσαερίων στο σύστημα. Η ανάλυση πραγματοποιείται με δύο τρόπους. Με το design spec του absorber,

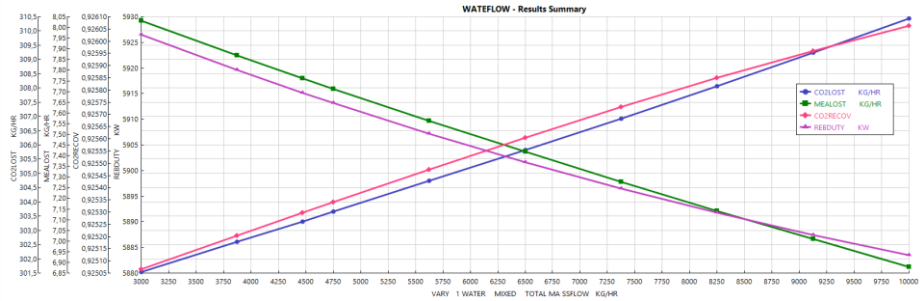
απενεργοποιημένο, δηλαδή χωρίς να μεταβάλλεται η ποσότητα του διαλύτη που τροφοδοτείται στο σύστημα ανάλογα με την παροχή των καυσαερίων, και με το design spec ενεργοποιημένο. Για την πρώτη περίπτωση συμπεραίνεται πως οι χαμηλότερες παροχές καυσαερίων μπορούν να επεξεργαστούν αποτελεσματικά από το σύστημα, αλλά με μεγαλύτερο ειδικό ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα ή Specific Reboiler Duty (SRD, MJ/kg δεσμευμένου CO_2). Για μεγαλύτερες παροχές από την ορισμένη, η λειτουργία του συστήματος είναι αποδεκτή αλλά όχι βέλτιστη, καθώς το σύστημα είναι βελτιστοποιημένο για μικρότερη τροφοδοσία καυσαερίων. Παρόλα αυτά, η ανάκτηση του CO_2 παραμένει υψηλή, πάνω από 80%, αλλά οι απώλειες σε CO_2 και MEA αυξάνονται, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό. Παρόλα αυτά, το σύστημα όπως έχει σχεδιαστεί μπορεί να ανταποκριθεί επαρκώς σε αυτή την ανάγκη. Αν τώρα διατηρηθεί ενεργή η προδιαγραφή σχεδιασμού (design spec) της στήλης απορρόφησης, η ροή του διαλύτη μεταβάλλεται λόγω της μεταβαλλόμενης ροής των καυσαερίων. Συνεπώς, οι παρατηρούμενες μεταβλητές μεταβάλλονται γραμμικά. Επιπλέον, το SRD παρουσιάζει μια μικρή αύξηση με την αύξηση της ποσότητας των καυσαερίων. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει διότι δεν μεταβάλλονται οι τιμές των διαστάσεων των στηλών, με αποτέλεσμα να μην βρίσκονται στην επιθυμητή περιοχή λειτουργίας.



Διάγραμμα 14:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή SOLVFLOW



Διάγραμμα 15: Επίδραση της παροχής διαλύτη στο θερμικό φορτίο του αναβραστήρα (Reboiler Duty)

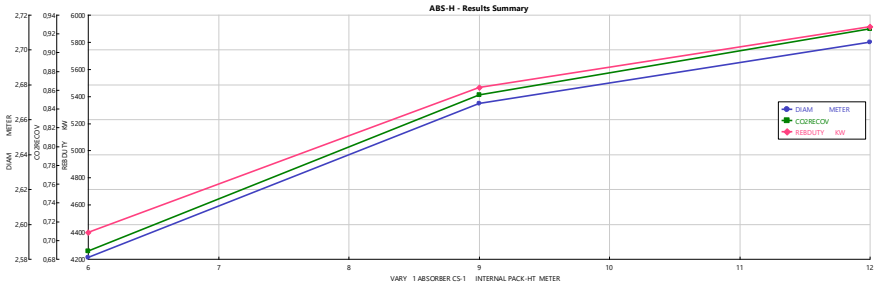


Διάγραμμα 16:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή WATEFLOW

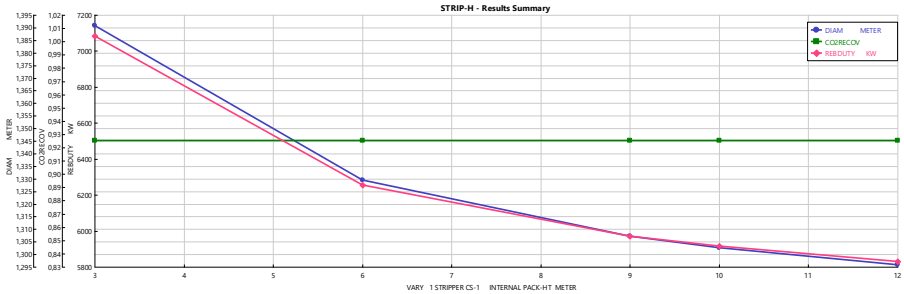
Η ενδιαφέρουσα παρατήρηση στο διάγραμμα SOLVFLOW, είναι πως παρατηρείται μία αύξηση με φθίνοντα ρυθμό για το ποσοστό δέσμευσης CO_2, σε σχέση με την αύξηση της παροχής του διαλύτη. Συνεπώς, η υπόθεση ότι με την αύξηση της ποσότητας του διαλύτη, αυξάνεται και το ποσοστό δέσμευσης CO_2, δεν ισχύει απόλυτα σε αυτή την περίπτωση. Το εύρος αυτό μεταβάλλεται ανάλογα με τη σύσταση και τις συνθήκες των καυσαερίων. Ακόμα, παρατηρείται πως με την αύξηση της τροφοδοσίας του διαλύτη αυξάνεται γραμμικά το reboiler duty, όχι μόνο κατά απόλυτη τιμή, το οποίο είναι φυσιολογικό, αλλά και στην τιμή του δείκτη SRD (MJ/kg δεσμευμένου CO_2). Αυτό συμβαίνει διότι τα καυσαέρια περιέχουν πολλή μικρή ποσότητα CO_2 και επομένως δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα διαλύτη για την δέσμευσή του, και άρα μετά από κάποιο σημείο, η περίσσεια του διαλύτη δεν μπορεί να δεσμεύσει άλλο CO_2 καθώς δεν υπάρχει σε επαρκή ποσότητα. Επομένως επιλέγεται μία τιμή τροφοδοσίας κοντά στους 88ton/h όπου συνδυάζεται και υψηλό ποσοστό δέσμευσης χωρίς απαγορευτικό κόστος κατά την αναγέννηση του διαλύτη. Αυτή η τιμή όπως έχει αναφερθεί, ορίζεται κανονικά μέσω του design spec. Αυτή η προδιαγραφή όμως είναι απενεργοποιημένη για την ανάλυση ευαισθησίας, καθώς θα δημιουργούνταν προβλήματα σύγκλισης. Η προδιαγραφή σχεδιασμού του stripper, η οποία ελέγχει τη φόρτιση του διαλύτη εκροής και την ανάκτηση CO_2 μεταβάλλοντας το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα και τη ροή του αποστάγματος, δεν είναι απενεργοποιημένη.

Τέλος, η επίδραση της ροής του νερού διεργασίας στις τιμές των μεταβλητών είναι ελάχιστη, αλλά συμβάλλει σημαντικά στη συνολική σύγκλιση του διαγράμματος ροής. Επομένως, πρέπει να επιλεγεί μια τιμή που διευκολύνει τη σύγκλιση.

Επίδραση των διαστάσεων των στηλών



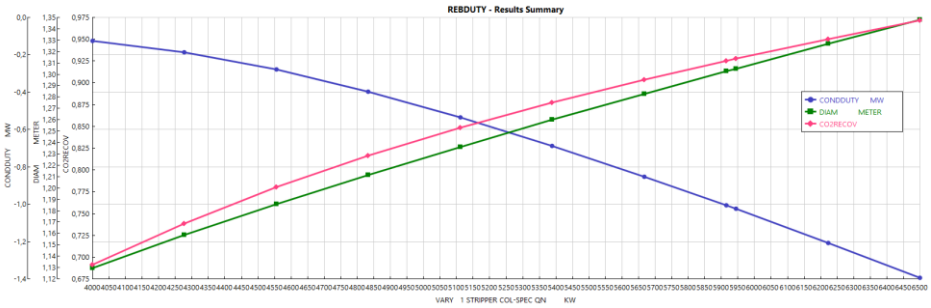
Διάγραμμα 17:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή ABS-H



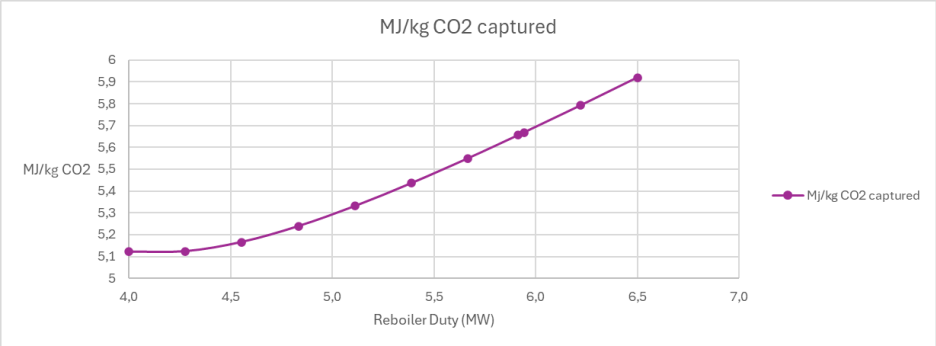
Διάγραμμα 18:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή STRIP-H

Οι διαστάσεις της στήλης απορρόφησης παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση του συστήματος. Το ύψος επιλέγεται στα 12 μέτρα, καθώς ικανοποιεί τα κριτήρια απόδοσης χωρίς να δημιουργεί σημαντικά πρακτικά προβλήματα (π.χ. μέγεθος σε σχέση με το κατάστρωμα του

πλοίου). Βέβαια η αύξηση του ύψους της στήλης αυξάνει και το φορτίο του αναβραστήρα. Αυτό είναι λογικό γιατί με την αύξηση του ύψους του, αυξάνεται το ποσοστό δέσμευσης και άρα η ποσότητα CO_2 στο ρεύμα του «πλούσιου» σε διοξείδιο, διαλύτη. Επομένως, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την αναγέννηση του διαλύτη με περισσότερο διοξείδιο, δηλαδή υψηλότερο CO_2 loading. Επίσης, συμφωνεί με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για παρόμοιους όγκους επεξεργασμένων καυσαερίων, όπως είχε αναφερθεί και προηγουμένως. Σε αντίθεση με τη στήλη απορρόφησης, το ύψος του απογυμνωτή ακολουθεί αντίστροφη τάση. Όσο αυξάνεται το ύψος του, βελτιώνεται η απόδοση διαχωρισμού και άρα απαιτείται μικρότερο φορτίο στον αναβραστήρα. Επομένως, προκύπτει το αναμενόμενο συμπέρασμα ότι οι στήλες με μεγάλο ύψος, είναι πιο αποδοτικές. Αυτό όμως οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του παγίου κόστους, ενώ υπάρχουν και τα πρακτικά ζητήματα, καθώς η εγκατάσταση θα βρίσκεται επάνω σε πλοίο.



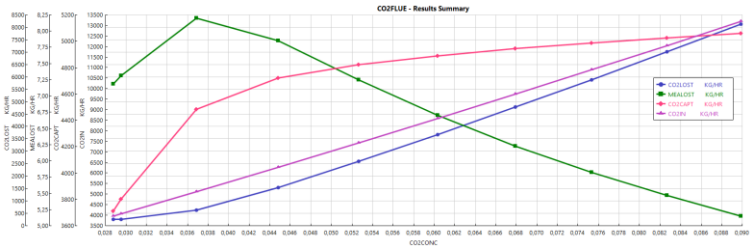
Διάγραμμα 19:Ανάλυση ευαισθησίας για την μεταβλητή REBDUTY



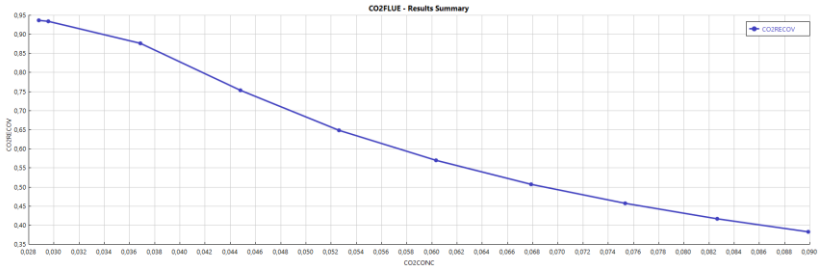
Διάγραμμα 20: Επίδραση της απόλυτης τιμής του reboiler duty στον δείκτη που εκφράζει το reboiler duty σε MJ/kg CO_2 captured

Η αύξηση του θερμικού φορτίου του αναβραστήρα βελτιώνει σημαντικά την ανάκτηση CO_2. Έχει επίσης μικρή επίδραση στην καθαρότητα και στις διαστάσεις της στήλης. Ωστόσο, το μειονέκτημα είναι η εκθετική αύξηση του SRD, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το OPEX.

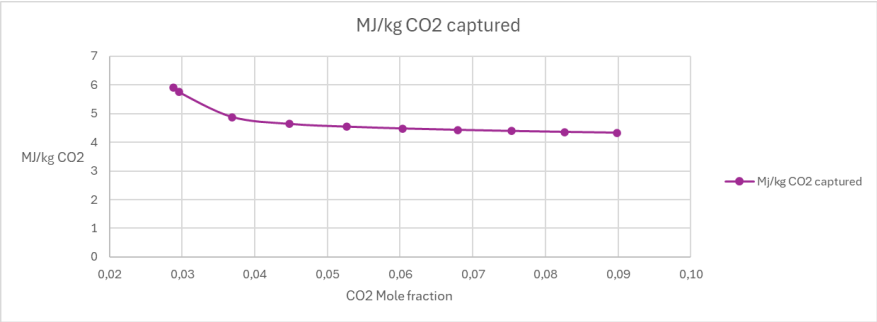
Επίδραση του ρεύματος καυσαερίων (παροχή και περιεκτικότητα σε CO_2)



Διάγραμμα 21: Ανάλυση ευαισθησίας για την περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO_2 (design spec off)



Διάγραμμα 22:Ανάκτηση CO_2 σε σχέση με την περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO_2 (design spec off)



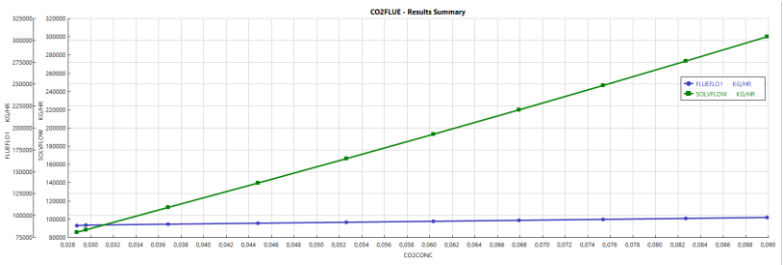
Διάγραμμα 23: Επίδραση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2 στον δείκτη που εκφράζει το reboiler duty σε MJ/kg CO_2 captured (design spec off)

Η αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 στο ρεύμα των καυσαερίων, χωρίς μεταβολή της παροχής του διαλύτη οδηγεί σε αύξηση της δεσμευμένης ποσότητας CO_2, ενώ παράλληλα μειώνεται ο ρυθμός δέσμευσης. Ο ρυθμός απώλειας CO_2 είναι μεγαλύτερος από την ποσότητα που μπορεί να δεσμεύσει ο διαλύτης. Στην αρχική περίπτωση, ο διαλύτης είναι ήδη κορεσμένος σε CO_2 (0,4 CO_2 loading, στο «πλούσιο» ρεύμα μετά τη στήλη απορρόφησης), ώστε να βελτιστοποιηθεί το σχεδιασμένο σύστημα. Με την αύξηση της τροφοδοσίας CO_2 στη στήλη απορρόφησης, η MEA στο διαλύτη δεν μπορεί να αντιδράσει και να δεσμεύσει τα μόρια CO_2, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος του CO_2 να αποβάλλεται από την κορυφή της στήλης (το μέγιστο δυνατό CO_2 loading είναι 0,5) . Έτσι, η απόδοση της στήλης απορρόφησης μειώνεται μετά από μια ορισμένη συγκέντρωση CO_2 στο ρεύμα καυσαερίων. Από την άλλη, η απόδοση της στήλης απογύμνωσης παραμένει σταθερή. Στην πιο ακραία περίπτωση, όπου η συγκέντρωση CO_2 είναι 9% mol, 5074 kg/h CO_2 απορροφούνται στο πλούσιο ρεύμα της στήλης απορρόφησης και 5060 kg/h ανακτώνται στη στήλη απογύμνωσης. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η παροχή προς τη στήλη απογύμνωσης παραμένει σχεδόν σταθερή, παρά την αύξηση της συγκέντρωσης CO_2 στην είσοδο. Επομένως, η απόδοση της στήλης απογύμνωσης αναμένεται να επηρεαστεί εάν αυξηθεί η παροχή του διαλύτη. Αυτό θα

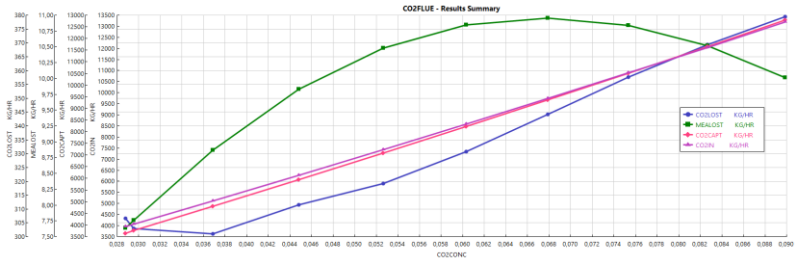
απαιτήσει επανεξέταση των επιλεγμένων τιμών για το θερμικό φορτίο της στήλης απογύμνωσης και τον ρυθμό απόσταξης, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ανάκτηση CO_2. Πρέπει να σημειωθεί πως το Aspen Plus δεν επιτρέπει την εκτέλεση ανάλυσης ευαισθησίας μεταβάλλοντας το μοριακό κλάσμα σε ένα ρεύμα. Ο μόνος τρόπος αξιολόγησης είναι η μεταβολή της μολαρικής παροχής του επιθυμητού συστατικού στο ρεύμα. Ως αποτέλεσμα, η συνολική ροή του ρεύματος αυξάνεται. Στην προκειμένη περίπτωση, η αύξηση του CO_2 κατά 9% mol θα αντιστοιχούσε σε συγκέντρωση 9,6% mol αν αυξανόταν μόνο η μολαρική ροή του CO_2 στο ρεύμα καυσαερίων και όχι η συνολική μολαρική ροή.

Όπως αναμενόταν από την προηγούμενη ανάλυση, η ανάκτηση CO_2 μειώνεται καθώς αυξάνεται το μοριακό κλάσμα του CO_2. Παρ' όλα αυτά, για μοριακό κλάσμα έως 4,5%, ο ρυθμός ανάκτησης διατηρείται στο 75%, τιμή που θεωρείται ικανοποιητική. Επιπλέον, το ενεργειακό φορτίο ανά κιλό δεσμευμένου CO_2 μειώνεται στα 4,6 MJ/kg, μία τιμή η οποία βρίσκεται μέσα στο αποδεκτό εύρος τιμών για το reboiler duty. Πέρα από αυτό το σημείο, δεν υπάρχει σημαντικό όφελος από τη χρήση καυσαερίων με υψηλότερη συγκέντρωση CO_2, καθώς η εξοικονόμηση ενέργειας φτάνει σε ένα πλατό και οι ρυθμοί ανάκτησης είναι χαμηλοί.

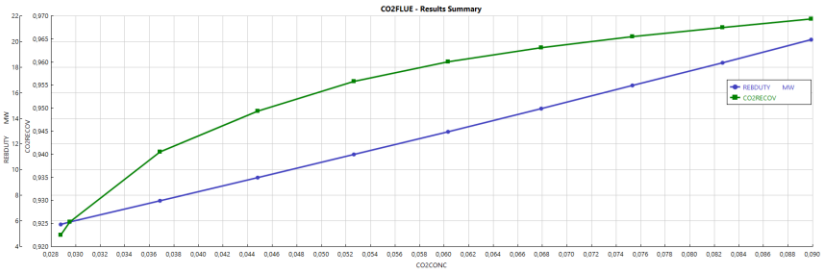
Όταν ενεργοποιηθούν τα design specs, η παροχή του διαλύτη μεταβάλλεται από αυτό. Με την αύξηση του ποσοστού CO_2, η ανάκτηση αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα λειτουργεί σωστά, καθώς υψηλότερα μοριακά κλάσματα CO_2 ευνοούν τόσο την απορρόφηση όσο και την απογύμνωση. Παρατηρείται ένα μέγιστο στις απώλειες MEA. Το ενεργειακό φορτίο αυξάνεται γραμμικά, αλλά το SRD αυξάνεται ελαφρώς και στην συνέχεια φτάνει σε ένα πλατό.



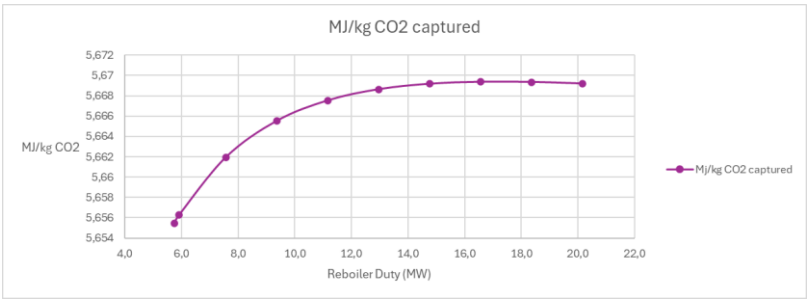
Διάγραμμα 24: Επίδραση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2 στην παροχή διαλύτη (design spec on)



Διάγραμμα 25: Ανάλυση ευαισθησίας για την περικετικότητα των καυσαερίων σε CO_2 (design spec on)



Διάγραμμα 26: Επίδραση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2 στο reboiler duty και την ανάκτηση (design spec on)



Διάγραμμα 27: Επίδραση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2 στον δείκτη που εκφράζει το reboiler duty σε MJ/kg CO2 captured (design spec on)

4.3.2.7 *Ανακύκλωση και ρεύματα αναπλήρωσης τροφοδοσίας*

Υπάρχουν δύο ρεύματα ανακύκλωσης και ένα block HX που επιλύεται με επαναληπτική διαδικασία. Επομένως υπάρχουν τρείς κλειστοί βρόγχοι στο σύστημα. Για την επίλυση και την σύγκλιση του HX block, αρχικά ορίζονται δύο ξεχωριστά Heater block (shortcut) που επιτελούν την θέρμανση και την ψύξη των αντίστοιχων ρευμάτων. Οι θερμοκρασίες θέτονται με τέτοιον τρόπο ώστε να ικανοποιηθεί στην συνέχεια η ελάχιστη αναγκαία θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των ρευμάτων για εναλλαγή θερμότητας. Έπειτα, εφόσον έχει συγκλίνει η προσομοίωση και υπάρχουν αρχικές εκτιμήσεις για τα ρεύματα αυτά, μπορεί να προσομοιωθεί η διαδικασία με ένα HX Block.

Στην συνέχεια, πριν την έναρξη του αλγορίθμου σύγκλισης της προσομοίωσης με την ανακύκλωση, πρέπει να οριστούν τα ρεύματα αναπλήρωσης της τροφοδοσίας. Κατά την διεργασία, υπάρχουν απώλειες του διαλύτη MEA αλλά και νερού διεργασίας. Οι απώλειές αυτές πρέπει να αναπληρωθούν για την σωστή και ομαλή λειτουργία του συστήματος αλλά και για την διατήρηση της μόνιμης κατάστασης. Αυτό γίνεται μέσω της επιλογής Balance του Aspen Plus. Επί της ουσίας θα οριστούν τα ρεύματα εξόδου και εισόδου για τις δύο ενώσεις, θεωρώντας πως έχει κλείσει η ανακύκλωση, καθώς δεν υπάρχει νόημα να γίνει αυτή η διαδικασία στο ανοιχτό σύστημα. Μετά από αυτό το πρόγραμμα υπολογίζει τα ισοζύγια μάζας αυτόματα με κάθε έναρξη της προσομοίωσης και μεταβάλει την ποσότητα των ρευμάτων αναπλήρωσης, MEAMU και WATERMU. Έπειτα, μπορεί να πραγματοποιηθεί η διαδικασία ανακύκλωσης του ρεύματος LIQRETUR, που αποτελείται κυρίως από τους υγροποιημένους ατμούς του νερού που εξατμίστηκαν στην στήλη απογύμνωσης, και κάποια ίχνη διαλύτη MEA. Το ρεύμα αυτό επιλέχθηκε να επιστρέψει στην στήλη απορρόφησης, ώστε να μειωθεί η απαίτηση για παροχή νερού διεργασίας στο ελάχιστο δυνατό. Εξάλλου, επειδή ο συμπυκνωτής της στήλης απογύμνωσης είναι μερικός, επιτυγχάνεται παρόμοια επίδραση με το water-wash

section στην στήλη απορρόφησης. Για την επίτευξη της ανακύκλωσης του ρεύματος αυτού, ορίζεται το ίδιο ως tear stream στο Convergence του Aspen, ώστε το πρόγραμμα να ξεκινήσει από αυτό τους υπολογισμούς του. Έπειτα ενώνεται με το ρεύμα WATERMU σε ένα Mixer, και ως έξοδο του Mixer ορίζεται το ρεύμα WATERIN που είχαμε ορίσει εξ αρχής. Εάν η διαδικασία έχει γίνει σωστά, τότε η προσομοίωση θα συγκλίνει αρκετά γρήγορα καθώς η ποσότητα αυτού του ρεύματος είναι μικρή σε σχέση με άλλα ρεύματα της προσομοίωσης.

Η ανακύκλωση τώρα του ρεύματος του διαλύτη, επιτυγχάνεται ως εξής, με βάση τη μεθοδολογία των Penteado et al. [62].

1. Αρχικά ορίζεται ως προδιαγραφή λειτουργίας (design specification) στη στήλη απογύμνωσης, η τιμή του property set MLLOAD του ρεύματος LEANSOLV, η οποία ισούται με την τιμή του ρεύματος τροφοδοσίας του διαλύτη, SOLVFEED, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.
2. Αφού συγκλίνει η προσομοίωση χωρίς ανακύκλωση, προστίθεται το ρεύμα MEAMU στο ρεύμα S3 (το οποίο αποτελεί την «συνέχεια» του LEANSOLV, μετά την ψύξη του) μέσω ενός Mixer. Δημιουργείται έτσι το ρεύμα LEAN-R.
3. Η προσομοίωση επαναλαμβάνεται άλλη μια φορά και συγκρίνονται οι τιμές της συνολικής μολαρικής παροχής, της μολαρικής παροχής της MEA και της τιμής του property set MLLOAD μεταξύ των ρευμάτων SOLVFEED και LEAN-R.
4. Εάν οι τιμές των μολαρικών παροχών διαφέρουν έως το πρώτο δεκαδικό ψηφίο ή του MLLOAD μεταξύ των παραπάνω ρευμάτων διαφέρουν έως το έκτο δεκαδικό ψηφίο, τότε αφαιρείται η τιμή του MLLOAD του LEAN-R από την αντίστοιχη τιμή του SOLVFEED .
5. Η παραπάνω διαφορά προστίθεται στην τιμή MLLOAD που έχει οριστεί προηγουμένως στο design spec στο stripper.
6. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι οι τιμές του MLLOAD των ρευμάτων LEAN-R και SOLVFEED να είναι ίδιες, ενώ ταυτόχρονα οι τιμές της συνολικής μολαρικής παροχής και της μολαρικής παροχής της MEA να είναι ίδιες μέχρι και το πρώτο δεκαδικό ψηφίο. Εάν υπάρχουν μικρές αποκλίσεις παρά ταύτα, μπορεί να γίνουν μικρές μεταβολές στις παροχές άλλων ρευμάτων όπως το WATERIN, για την επίτευξη των επιθυμητών τιμών.
7. Όταν επιτευχθούν οι παραπάνω συνθήκες, προστίθεται το Mixer block B3 και ορίζεται το ρεύμα LEAN-R ως tear stream, κλείνοντας το βρόχο ανακύκλωσης. Στο Block B3, και γενικότερα στα Block όπου συμμετέχουν στην ανακύκλωση, αυξάνεται ο αριθμός των επαναλήψεων για να μην προκύψει κάποιο σφάλμα. Ακόμα, συνίσταται να πραγματοποιηθεί ένα reconcile στο ρεύμα LEAN-R, δηλαδή να οριστούν οι τιμές των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης που χαρακτηρίζουν το ρεύμα, σαν τις νέες αρχικές τιμές. Αυτό συμβάλει στην σύγκλιση της προσομοίωσης καθώς από το LEAN-R, θα αρχίσουν οι υπολογισμοί της επαναληπτικής διαδικασίας, το οποίο από τα προηγούμενα βήματα εξασφαλίστηκε πως θα είναι πανομοιότυπο με το ρεύμα SOLVFEED.

Τα ρεύματα ανακύκλωσης και στις επόμενες δύο προσομοιώσεις συγκλίνουν ακριβώς με τον ίδιο τρόπο και επομένως η διαδικασία παρουσιάζεται μόνο σε αυτή την περίπτωση.

4.3.2.8 *Αποτελέσματα της προσομοίωσης με διαλύτη MEA και σύγκριση με την βιβλιογραφία*

Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας της προσομοίωσης, στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 12: Ισοζύγιο μάζας προσομοίωσης CCS με διαλύτη MEA

	FLUEGAS	SOLVFEED	WATERIN	GASOUT	RICH1	RICHIN	LEANSOLV	VAPPROD	CO_2PROD
Temperature (ºC)	54	45	20,68	56,52	54,28	107,823	123,069	104,216	18,16
Pressure (bar)	2,05	2,0265	2	1,95	2	2,5	2,0	1,9	2
Mass flow (kg/h)	89000	88358,8	3947,09	86659,1	94646,2	$9,46\times10^4$	$8,83\times10^4$	$6,29\times10^3$	3783,83
Mass fractions (apparent)									
H_2O	0.0374	0.6780	0.9977	0.0548	0.6595	0,660	0,678	0,400	$4,42 \times 10^{-3}$
MEA	0	0.2800	2.89×10^{-5}	7.61×10^{-5}	0.2614	0,261	0,280	$1,81\times10^{-5}$	$2,39 \times 10^{-15}$
CO_2	0.0457	0.0420	0.00229	0.00349	0.0791	0,0791	0,0420	0,600	0,995
O_2	0.1520	0	5.19×10^{-9}	0.1561	2.64×10^{-6}	$2,64\times10^{-6}$	0	$3,97\times10^{-5}$	$6,61 \times 10^{-5}$
N_2	0.7649	0	7.20×10^{-9}	0.7856	7.28×10^{-6}	$7,28\times10^{-6}$	0	$1,10\times10^{-4}$	$1,82 \times 10^{-4}$
CO_2 loading		0.20813			0.42	0.419889	0.20186		

Οι τιμές του CO_2 loading (apparent mol CO_2/apparent mol MEA) για το «φτωχό» σε CO_2 διαλύτη (lean) είναι 0,208 και για το «πλούσιο» σε CO_2 διαλύτη (rich) είναι 0,42. Οι τιμές αυτές συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με εκείνες που βρίσκονται στη βιβλιογραφία [16], [45], [59]. Οι βέλτιστες τιμές loading του «φτωχού» διαλύτη συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 0,25 και 0,32 σύμφωνα με διάφορες μελέτες [16], αλλά εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το επιθυμητό ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Η μείωση της φόρτισης του «φτωχού» διαλύτη οδηγεί σε υψηλότερη απομάκρυνση CO_2, διότι αυξάνεται η ικανότητά του να απορροφήσει το CO_2. Αυτό βέβαια οδηγεί σε αυξημένα κόστη ανάκτησης στην στήλη απογύμνωσης, επομένως πρέπει να βρεθεί μία ισορροπία [45]. Η φύση των μορίων της MEA περιορίζει το CO_2 loading στην οριακή τιμή 0,5, και οι τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ 0,4 και 0,5.

Η συνολική ανάκτηση του CO_2 από τα καυσαέρια ισούται με 92,56%. Αυτό αντιστοιχεί σε μαζική παροχή ίση με 3783,83 kg/h στο ρεύμα CO_2PROD, το οποίο είναι ρεύμα διοξειδίου του άνθρακα με καθαρότητα άνω του 99% κατά μάζα. Ένα ποσοστό δέσμευσης άνθρακα 90% ή υψηλότερο σε ένα σύστημα χημικής απορρόφησης με 30% κατά βάρος MEA (aq) είναι συνηθισμένο στη βιβλιογραφία [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71]. Έχουν αναφερθεί ακόμη υψηλότερα ποσοστά δέσμευσης, προσεγγίζοντας το 99%, τόσο σε πιλοτικές εγκαταστάσεις όσο και σε προσομοιώσεις [16]. Η προσομοίωση που προτείνεται από την Aspen στο παράδειγμά της [4] βασίζεται σε μια πιλοτική εγκατάσταση του Πανεπιστημίου του Kaiserslautern, επομένως δεν έχει βελτιστοποιηθεί για το μέγιστο ποσοστό δέσμευσης και το ελάχιστο θερμικό φορτίο του αναβραστήρα. Το φορτίο του αναβραστήρα είναι ίσο με 5922kW και το SRD είναι ίσο με 5,47MJ/kg CO_2 captured. Η τιμή του δείκτη λοιπόν, βρίσκεται εκτός από το ανώτερο όριο τ ων τιμών (συνήθως μεταξύ 3,2 και 4,5 MJ/kg CO_2 captured [16]), αλλά είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τις τιμές που παρέχει η Aspen στη προσομοίωσή της [54]. Λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή συγκέντρωση CO_2 στα καυσαέρια (<3%mol), αυτή η τιμή θα μπορούσε να θεωρηθεί ικανοποιητική για αυτόν τον δείκτη απόδοσης (KPI). Ακόμα, κατά την

ανάλυση ευαισθησίας, με την αύξηση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2, παρατηρήθηκε μείωση του SRD στα επίπεδα της βιβλιογραφίας. Φυσικά, υπάρχουν περιθώρια βελτιστοποίησης των απαιτήσεων ενέργειας του συστήματος αλλά αυτό δεν αποτελεί το κύριο αντικείμενο μελέτης της εργασίας. Ακόμα, η απαίτηση σε ρεύμα αναπλήρωσης MEA είναι ίση με 6,59kg/h και σε νερό διεργασίας ίση με 1438,9kg/h. Στο κεφάλαιο της ενεργειακής ολοκλήρωσης θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα ενεργειακά αποτελέσματα της προτεινόμενης μονάδας, οι απαιτήσεις σε ψύξη και θέρμανση.

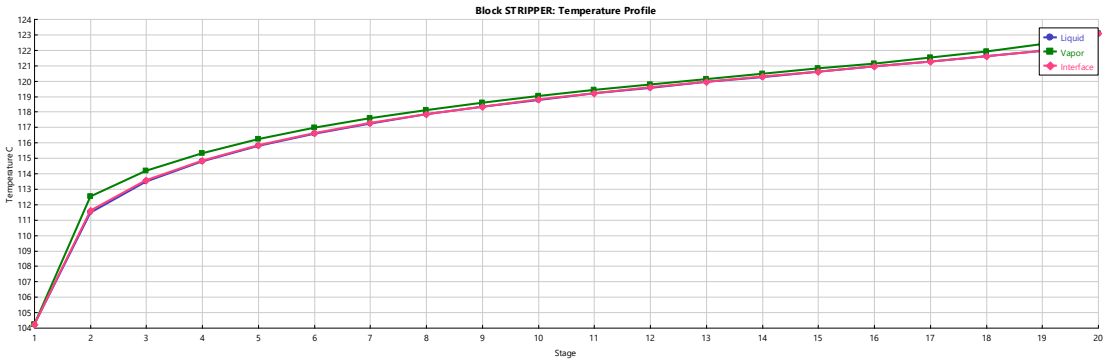
Πίνακας 13: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με διαλύτη MEA με την βιβλιογραφία

Ship type, fuel, engine power (30% wt. MEA)	**This study (LNG-ROPAX 14,6 MW)**	**Suezmax Tanker, HFO, 15,7MW**[72]	**Cargo vessel LNG, 3 MW**[23]	**LNG ship, 96 MW**[32]	**Cargo ship, MDO, 17MW , 35% wt. MEA**[59]	**Cargo ship, MDO, 17MW, 35% wt. MEA**[59]	**Aspen Template**[54]
Treated flue gas (kg/h)	89000	-	16668	320004	118224	144468	72
CO_2 in flue gas (mol%)	2,95	-	4,8	4,2	5,69	5,69	5,43
Lean Loading	0,2081	-	0,34	-	0,308	0,308	0,254
Rich Loading	0,42	-	0,47	-	0,481	0,457	0,365
CO_2 capture (%)	92,56	50%	90%	72,5	73	90	72,6
CO_2 avoidance (%)	58,9	30%	-	-	73	90	
Specific Reboiler Duty (MJ/kg CO_2 captured)	5,47	-	3,73	5,28	3,77	3,85	5,72
Absorber Height (m)	12	18	10	7	-	12,5	4,62
Absorber pressure (bar)	1,95	1	-	-	1,2	-	0,97708
Absorber Diameter (m)	2,8	4	1,5	2,95	2,3	4,9	0,125
Absorber packing type	MELLAPAK® 250X	-	MELLAPAK® 250X	MELLAPAK® 250X	MELLAPAK® 250X	MELLAPAK® 250Y	FLEXIPAC® 250Y
Stripper Height (m)	10	18	14	7	-	6,5	2,92
Stripper pressure (bar)	1,9	2	2	1,9	2	2	1,999
Stripper Diameter (m)	1,3	4	0,76	2,22	-	2,1	0,125
Stripper packing type	MELLAPAK® 250X	-	MELLAPAK® 250X	MELLAPAK® 250X	MELLAPAK® 250X	MELLAPAK® 250Y	FLEXIPAC® 250Y
MEA tank volume (m^3)	0,083	-	-	-	-	1,02	-
CO_2 tank volume (m^3)	48,395	1500	-	-	-	937,4	-

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται πως τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συμφωνούν με την διεθνή βιβλιογραφία, ειδικά στις μεταβλητές που αφορούν τις διαστάσεις των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης. Όσον αφορά την τιμή του SRD η οποία είναι εκείνη που αποκλίνει από την βιβλιογραφία, παρατηρείται ικανοποιητική συμφωνία με το template του Aspen Plus, το οποίο είναι λογικό εφόσον επάνω σε εκείνο βασίστηκε η προσομοίωση. Παρόλα αυτά, πρέπει να ληφθεί υπόψιν πως το ρεύμα των καυσαερίων είναι πολύ πιο αραιό σε CO_2 σε σύγκριση με την βιβλιογραφία. Η περίπτωση στην οποία η περιεκτικότητα του ρεύματος καυσαερίων σε mol είναι η χαμηλότερη από τις επιλεγμένες βιβλιογραφικές μελέτες (4,2%), η τιμή του SRD είναι 5,28 MJ/kg, η οποία είναι πολύ κοντά στα αποτελέσματα της μελέτης.

Στην συνέχεια, αναλύεται η θερμοκρασιακή συμπεριφορά των στηλών της προσομοίωσης.

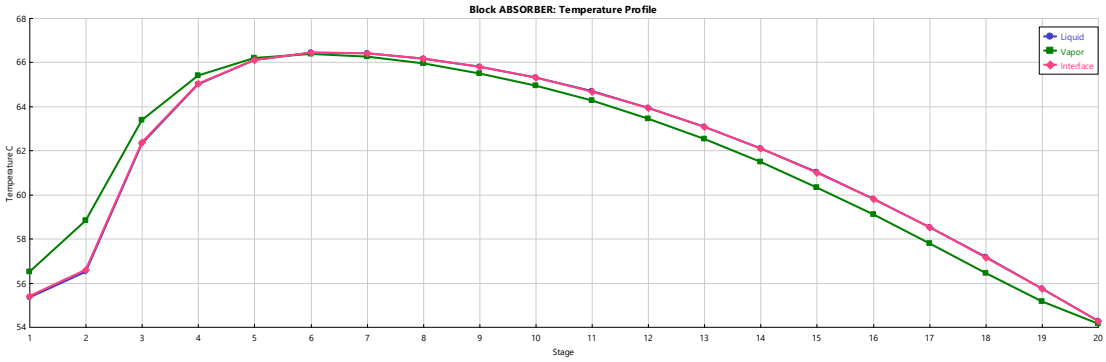
Παρακάτω παρατίθεται το προφίλ θερμοκρασιών της στήλης απογύμνωσης.



Διάγραμμα 28: Προφίλ θερμοκρασίας στην στήλη απογύμνωσης με βάση των αριθμό των βαθμίδων

Η θερμοκρασία στον πυθμένα της στήλης απογύμνωσης είναι κάτω από το όριο των 125ºC και υπάρχει και μία μεταβολή της θερμοκρασίας μέσα στην στήλη, που υποδεικνύει πως οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα.

Παρακάτω παρατίθεται το θερμοκρασιακό προφίλ σε όλο το ύψος της στήλης απορρόφησης.



Διάγραμμα 29: Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης απορρόφησης

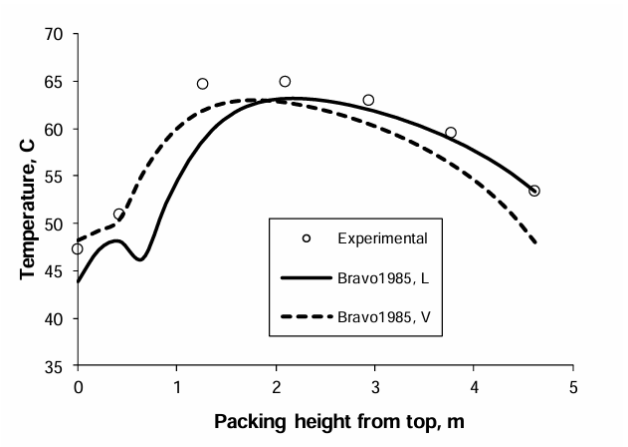
Παρατηρείται πως υπάρχει ένα μέγιστο θερμοκρασίας στην στήλη, το οποίο είναι σύνηθες και ονομάζεται «temperature bulge». Σύμφωνα με τους Madeddu et al [16] αν:

- L/V < 5: το «bulge» βρίσκεται στην κορυφή της στήλης.
- 5 < L/V < 6: το «bulge» βρίσκεται στο μέσο της στήλης.
- L/V > 6: το «bulge» βρίσκεται στη βάση της στήλης.

Όπου L/V ο λόγος της ποσότητας του υγρού προς τον ατμό στην στήλη.

Όπως φαίνεται από τα προηγούμενα αποτελέσματα, ισχύει ότι L/V < 5, και το «bulge» βρίσκεται στην κορυφή της στήλης [16]. Το προφίλ θερμοκρασίας είναι επίσης παρόμοιο με αυτό που παρουσιάζεται από το Aspen Plus στο template τους [54]. Επιπλέον, η μεταβολή της θερμοκρασίας σε όλη τη στήλη δείχνει ότι το σύνολο των αντιδράσεων λαμβάνει χώρα σε κάθε εικονικό "στάδιο" της στήλης, αφού οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες. Τυχόν επίπεδες περιοχές σε ένα γράφημα θερμοκρασίας-σταδίων υποδηλώνουν ότι ο absorber δεν λειτουργεί σωστά. Αυτό συμβαίνει επειδή το συγκεκριμένο σύνολο αντιδράσεων είναι ιδιαίτερα εξώθερμο, οπότε αν η μεταβολή της θερμοκρασίας (dT) είναι κοντά στο μηδέν, αυτά τα στάδια δεν είναι

απαραίτητα για την ακριβή προσομοίωση της διεργασίας και μπορούν να παραληφθούν [52]. Αυτό βέβαια ισχύει περισσότερο εάν η στήλη προσομοιάζεται με δίσκους και όχι πληρωτικό υλικό. Παρακάτω παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης απορρόφησης στο template του Aspen Plus. Όπως φαίνεται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ακολουθούν με μεγάλη συμφωνία το προφίλ αυτό.



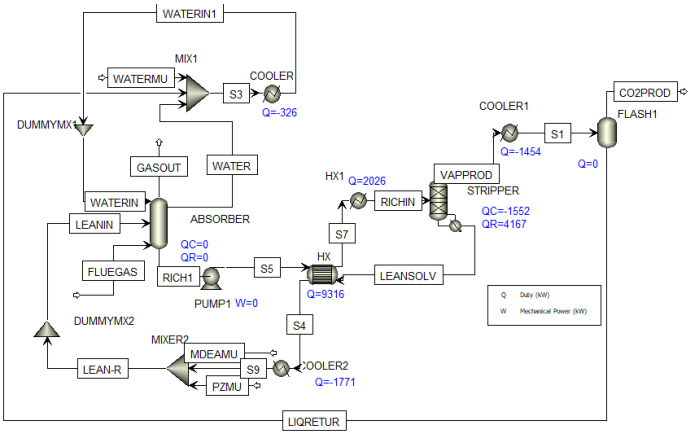
Διάγραμμα 30: Προφίλ θερμοκρασίας στήλης απορρόφησης του Aspen Plus template[54]

4.4 Προσομοίωση με διαλύτη MDEA-PZ

Στη παρούσα ενότητα θα περιγραφεί ο σχεδιασμός της διεργασίας δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, με διαλύτη 30%wt. MDEA-PZ, η οποία προσομοιώθηκε σε λογισμικό Aspen Plus V14.

4.4.1 Διάγραμμα ροής στο Aspen Plus και σχεδιαστικές παράμετροι

Το διάγραμμα ροής στο Aspen Plus με διαλύτη MDEA-PZ παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 19: Διάγραμμα ροής διεργασίας δέσμευσης CO_2 με διαλύτη MDEA-PZ

Και σε αυτή την περίπτωση ισχύουν όσα αναφέρθηκαν στην ενότητα της προσομοίωσης με διαλύτη MEA, περί προ-επεξεργασίας των καυσαερίων για την απομάκρυνση των NOx και SOx.

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας είναι πανομοιότυπο με την διεργασία CCS με διαλύτη MEA, αφού η διεργασία είναι η ίδια, και ο διαλύτης παραμένει αμίνη/μίγμα αμινών. Φυσικά, τα πράγματα δεν είναι τόσο απλά, αφού θα πρέπει να εισαχθούν νέα χημικά είδη, νέες χημικές αντιδράσεις, να παραμετροποιηθεί εξαρχής το θερμοδυναμικό μοντέλο, να επιλεχθούν νέες συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας και φυσικά να συγκλίνει η προσομοίωση.

Ξεκινώντας από τις συνθήκες λειτουργίας, λόγω του ότι το μίγμα MDEA-PZ αποτελεί μίγμα αμινών, οι συνθήκες λειτουργίας όσον αφορά την θερμοκρασία των στηλών, θα είναι παρόμοιες. Εκτός αυτού, για τους λόγους που αναφέρθηκαν και στην προσομοίωση του διαλύτη MEA, οι συνθήκες λειτουργίας του σχεδιασμένου συστήματος δεν πρέπει να διαφέρουν σημαντικά από το προτεινόμενο σύστημα του παραδείγματος του Aspen Plus. Οι συνθήκες λειτουργίας της στήλης απορρόφησης στο Aspen Plus template είναι θερμοκρασία 50 – 65ºC και πίεση 1bar, ενώ για την στήλη απογύμνωσης, 108-122ºC σε πίεση 2 bar. Η τιμή του lean loading είναι ίση με 0,054 και του rich loading ίση με 0,28, για μίγμα διαλύτη 21 % MDEA και 5% PZ. Τα δεδομένα της προσομοίωσης έχουν προσαρμοστεί (fitting) σε πειραματικά δεδομένα για διάφορες συγκεντρώσεις του μίγματος MDEA-PZ, όπου φτάνουν μέχρι και 50%wt συγκέντρωση σε διαλύτη MDEA και 41%wt σε διαλύτη PZ[73]. Στην βιβλιογραφία οι συνθήκες διαφέρουν από μελέτη σε μελέτη καθώς διαφέρει η συνολική περιεκτικότητα του διαλύτη σε αμίνη αλλά και η αναλογία μεταξύ των δύο. Οι συνθήκες που επικρατούν συνήθως, είναι θερμοκρασίες στο εύρος 40-70ºC στην στήλη απορρόφησης, σε πιέσεις 1-2 bar και θερμοκρασίες κάτω από 125ºC και πιέσεις έως 5bar στην στήλη απογύμνωσης[36], [44], [51], [74], [75].

Οι μέγιστες επιτρεπόμενες θερμοκρασίες στην στήλη απογύμνωσης μπορούν να ανέλθουν και στους 135ºC ή ακόμα και στους 150ºC ανάλογα με την περιεκτικότητα του διαλύτη σε PZ. Η PZ μπορεί να παραμείνει σταθερή χωρίς να αποσυντεθεί μέχρι και στους 154ºC, και μπορεί να βελτιώσει την σταθερότητα των μιγμάτων της με MDEA, μέχρι και τους 150ºC. Αυτό μπορεί να μεταφραστεί και σε δυνατότητα εφαρμογής μεγαλύτερων πιέσεων λειτουργίας στην στήλη απογύμνωσης, οδηγώντας σε περαιτέρω μείωση του SRD και άρα του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα [39], [51].

Όσον αφορά το διάγραμμα ροής καθαυτό, οι μοναδικές τροποποιήσεις που παρατηρούνται συγκριτικά με το διάγραμμα της διεργασίας με MEA είναι η ύπαρξη ενός επιπλέον εναλλάκτη θερμότητας πριν την είσοδο στην στήλη απογύμνωσης, ο οποίος συμβάλει στο να φτάσει το ρεύμα στην επιθυμητή θερμοκρασία, αφού η θερμότητα που παρέχεται μέσω της ανταλλαγής των δύο ρευμάτων του διαλύτη δεν επαρκεί. Ακόμα, προστίθενται ένα επιπλέον ρεύμα στην στήλη απορρόφησης, στην 3η «βαθμίδα», το οποίο απάγει το μεγαλύτερο μέρος του νερού που παρέχεται στην κορυφή, δημιουργώντας εκ νέου ένα water-wash εντός της στήλης απορρόφησης. Στην περίπτωση της MDEA-PZ, οι ανάγκες του ρεύματος νερού διεργασίας είναι μεγαλύτερες από αυτό με την MEA, επομένως ένας τέτοιος σχεδιασμός είναι απαραίτητος για την σύγκλιση της προσομοίωσης. Αυτός ο σχεδιασμός μπορεί να υιοθετηθεί και στην διάταξη του διαλύτη με MEA, καθώς μειώνει σημαντικά τις απώλειες ατμών των αμινών[73].

4.4.2 Σχεδιασμός διεργασίας CCS με διαλύτη 30%wt. MDEA-PZ στο Aspen Plus

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία του σχεδιασμού της προσομοίωσης, πρέπει να αναφερθούν μερικές παραδοχές που λαμβάνουν χώρα για αυτή και τις επόμενες δύο προσομοιώσεις:

- Το σύστημα εξετάζεται στα πλαίσια της μόνιμης κατάστασης, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι χρόνοι εκκίνησης και τερματισμού καθώς και η λειτουργία του σε αυτά τα διαστήματα.

- Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, τα καυσαέρια έχουν υποστεί προ-επεξεργασία για την απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων. Επομένως οι συγκεντρώσεις των SO_2, H_2S, CO, NO, NO_2 θεωρούνται μηδενικές.
- Η διεργασία απορρόφησης θεωρείται αδιαβατική.
- Γίνεται χρήση του νόμου του Henry για τα αέρια συστατικά του συστήματος (H_2S, CO_2, O_2, N_2)

Ακόμα, το μοντέλο του παραδείγματος στο οποίο βασίζεται η προσομοίωση περιλαμβάνει:

- Πραγματικά χημικά είδη (true components), συμπεριλαμβανομένων των ιόντων
- Κινητική των αντιδράσεων με βάση τη συγκέντρωση
- Μοντέλα μεταφοράς ιδιοτήτων ηλεκτρολυτών
- Μοντέλα βασισμένα στο ρυθμό (rate-based) για τη στήλη απορρόφησης και τη στήλη απογύμνωσης με πληρωτικό υλικό

Ακόμα, επιλέγεται η χρήση διαλύτη με συνολική περιεκτικότητα σε διαλύτη 30% wt., όπου το 24% θα αποτελείται από MDEA και το 6% από PZ. Τα ποσοστά αυτά βρίσκονται μέσα στο εύρος που μπορούν να προσομοιωθούν με τις ίδιες θερμοδυναμικές παραμέτρους που λαμβάνονται από το παράδειγμα του Aspen Plus και πολύ κοντά στις αρχικές συστάσεις του παραδείγματος.

4.4.2.1 *Χημικά είδη και αρχή της προσομοίωσης*

Αρχικά, δημιουργείται ένα νέο αρχείο στο Aspen Plus, χρησιμοποιώντας ως βάση το template του παραδείγματος και γίνεται η επιλογή των χημικών ειδών της προσομοίωσης, όπως φαίνεται στον παρακάτω:

Πίνακας 14: Πίνακας χημικών ειδών στο Aspen Plus για την προσομοίωση με διαλύτες MDEA-PZ

Compound	**Type**	**Name**	**Formula**	**CAS Number**
MDEA	Conventional	Methyl-Diethanolamine	$C_5H_{13}NO_2$	105-59-9
PZ	Conventional	Piperazine	$C_4H_{10}N_2$	110-85-0
H_2O	Conventional	Water	H_2O	7732-18-5
CO_2	Conventional	Carbon Dioxide	CO_2	124-38-9
H_2S	Conventional	Hydrogen Sulfide	H_2S	7783-06-4
H_3O^+	Conventional	Hydronium Ion	H_3O^+	-
OH^-	Conventional	Hydroxide Ion	OH^-	-
HCO_3^-	Conventional	Bicarbonate Ion	HCO_3^-	-
CO_3^{2-}	Conventional	Carbonate Ion	CO_3^{2-}	-
HS^-	Conventional	Hydrogen Sulfide Ion	HS^-	-
S^{2-}	Conventional	Sulfide Ion	S^{2-}	-
$MDEA^+$	Conventional	Protonated MDEA	$C_5H_{14}NO_2^+$	-
PZH^+	Conventional	Protonated Piperazine	$C_4H_{11}N_2^+$	-
PZH_2^{2+}	Conventional	Diprotonated Piperazine	$C_4H_{12}N_2^{2+}$	-
HPZCOO	Conventional	Protonated Piperazine Carbamate	$C_5H_{10}N_2O_2$	-
$PZCOO^-$	Conventional	Piperazine Carbamate	$C_5H_9N_2O_2^-$	-
$PZCOO_2^{2-}$	Conventional	Piperazine Dicarbamate	$C_6H_8N_2O_4^{2-}$	-
N_2	Conventional	Nitrogen	N_2	7727-37-9
O_2	Conventional	Oxygen	O_2	7782-44-7
H_2	Conventional	Hydrogen	H_2	1333-74-0

Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως η ένωση HPZCOO αντιμετωπίζεται ως διπολικό ιόν (αμφιτεριόν). Ένα διπολικό ιόν δηλώνεται ως "Conventional", παρόμοια με τους διαλύτες, αλλά διακρίνεται από αυτούς με τιμή ίση με τη μονάδα για την παράμετρο ZWITTER. Όλα τα άλλα συστατικά στο Aspen Plus έχουν προεπιλεγμένη τιμή μηδέν για το ZWITTER. Οι αλληλεπιδράσεις του διπολικού ιόντος με άλλα μοριακά είδη λαμβάνονται υπόψη μέσω των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης NRTL, και ο συντελεστής ενεργότητας για τα διπολικά ιόντα υπολογίζεται όπως και σε μία διαλυμένη ουσία. Οι συνεισφορές του διπολικού ιόντος στην ενθαλπία του διαλύματος και στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs υπολογίζονται όπως στις διαλυμένες ουσίες, χρησιμοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και τη θερμότητα σχηματισμού στην υδατική φάση σε άπειρη αραίωση και 25°C (DGAQFM και DHAQFM), καθώς και τη θερμοχωρητικότητα σε άπειρη αραίωση (CPAQ0). Ακόμα, η παράμετρος PLXANT/1 ορίζεται σε -1E20 για τα διπολικά ιόντα, ώστε να είναι μη πτητικά [73].

Δημιουργείται όπως και προηγουμένως το property set MLLOAD, αφότου οριστεί πρώτα το Component Group AMINE, το οποίο περιλαμβάνει τις δύο αμίνες του συστήματος. Αυτό διότι το property set αυτό, ορίζεται με βάση τα moles της δραστικής ουσίας του διαλύτη. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν δύο ενώσεις στον διαλύτη που επιτελούν την δέσμευση του CO_2, επομένως ο μόνος τρόπος να οριστεί αυτό, είναι με την δημιουργία ενός Component Group.

4.4.2.2 *Θερμοδυναμικό μοντέλο*

Το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το ίδιο με το template, για λόγους συμφωνίας των αποτελεσμάτων καθώς και για την αποφυγή του επιπλέον βήματος της επιβεβαίωσης της ορθής λειτουργίας του μοντέλου (model validation). Για την περιγραφή της υγρής φάσης χρησιμοποιείται το μοντέλο ENRTL-RK και για την ατμώδη φάση η PC-SAFT, για τους λόγους που αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι παράμετροι PC-SAFT της PZ υπολογίζονται μετά από παλινδρόμηση δεδομένων τάσης ατμών, δεδομένα ειδικής θερμότητας υγρού, και δεδομένα πυκνότητας υγρού. Αυτές της MDEA υπολογίζονται κάνοντας παλινδρόμηση σε δεδομένα τάσης ατμών, δεδομένα ειδικής θερμότητας υγρού και δεδομένα πυκνότητας υγρού. Εκτός αν ορίζεται διαφορετικά, όλες οι δυαδικές παράμετροι μεταξύ μορίων και οι δυαδικές παράμετροι μεταξύ ηλεκτρολυτών έχουν ως προεπιλεγμένη τιμή το μηδέν. Όλες οι δυαδικές παράμετροι μεταξύ μορίων και ηλεκτρολυτών έχουν ως προεπιλεγμένες τιμές το (8, -4), που είναι οι μέσες τιμές των παραμέτρων όπως αναφέρονται στο μοντέλο Electrolyte NRTL. Η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής είναι σταθερή και ίση με 0,2. Για το πως υπολογίζονται αναλυτικά οι υπόλοιπες θερμοδυναμικές παράμετροι, μπορεί κάποιος να ανατρέξει στο παράδειγμα του Aspen Plus[73].

Παρόλο που η προσομοίωση έχει βασιστεί σε template, επομένως οι περισσότερες θερμοδυναμικές ιδιότητες και παράμετροι έχουν υπολογιστεί, υπήρχαν και αρκετές παράμετροι που έπρεπε να συμπληρωθούν από τον χρήση. Αυτό διότι κατά την επίλυση του μοντέλου και της προσομοίωσης, προκύπταν προειδοποιήσεις (Warnings), οι οποίες μπορεί να οδηγούσαν και σε σφάλματα (Errors), λόγω της απουσίας κάποιων ιδιοτήτων και παραμέτρων. Αυτές οι παράμετροι λήφθηκαν από την βιβλιογραφία και συνδυάστηκαν με τις παραμέτρους του Aspen Plus, δημιουργώντας ένα ολοκληρωμένο μοντέλο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 15: Παράμετροι υπολογισμού για τις διηλεκτρικές σταθερές των διαλυτών

Στοιχείο	**A_i**	**B_i**	**C_i**
PZ [73]	4,24	1532	298,15
MDEA [44], [76]	21,99	8992	-
H_2O [44], [76]	78,65	31990	-

Η διηλεκτρική σταθερά των διαλυτών είναι μία θερμοκρασιακά εξαρτώμενη μεταβλητή, η οποία υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon(T) = A + B * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C}\right) \quad (4.3)$$

Όπου:

A, B, C, είναι οι παράμετροι υπολογισμού της σταθεράς, οι οποίες διαφέρουν για κάθε ένωση.

Ακολουθεί ο πίνακας με τους συντελεστές για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου:

Πίνακας 16: Συντελεστές για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου [44]

Συντελεστής	**MDEA**	**H_2O**	**CO_2**	**PZ**
C_1	27303,2785	33738,112	19795,2	98490
C_2	540,8714	-7,0176	73,4365	730
C_3	0	2,7296E-02	-0,0560	0
C_4	0	-1,6160E-05	1,71533E-05	0
C_5	0	4,2976E-09	0	0
C_6	0	-4,1696E-13	0	0
C_7	278	200	300	278
C_8	397	3000	1088,6	397
C_9	0	33256	29099	0
C_{10}	0	1,8978E-20	0,71876	0
C_{11}	0	9,2846	1,6368	0

Πίνακας 17: Παράμετροι της εκτεταμένης-τροποποιημένης εξίσωσης Antoine για τον υπολογισμό της τάσης ατμών των διαλυμένων ουσιών

Παράμετρος	**PZ** [73]	**Ions (PZH^+, PZH^{+2}, HPZCOO, $PZCOO^-$, $PZCOO^{-2}$)** [73]	**MDEA** [73]	**H_2O**[44]	**CO_2**[44]
C_{1i}	62,359	-1E+20	122,757	72,55	72,83
C_{2i}	-7102,445	0	-13253,447	-7206	-3403
C_{3i}	0	0	0	0	0
C_{4i}	0	0	0	0	0,00949
C_{5i}	-5,674	0	-13,838	-7,138	-8,56
C_{6i}	1,735E-06	0	3,196E-06	4,05E-06	2,91E-16
C_{7i}	2	0	2	2	6
C_{8i}	273,15	0	293	319,2	273
C_{9i}	660,6	2000	741,9	647,3	304,2

Πίνακας 18: Παράμετροι των καθαρών συστατικών του διαλύματος διαλύτη και των διαλυμένων ουσιών που χρησιμοποιούνται σε αυτό το μοντέλο

Component	**OMEGA**	**P_c (bar)**	**T_c (K)**	**V_c (m³/kmol)**	**Z_c**	**$\Delta_f H^{ig}_{s,298.15}$ (J/kmol)**	**$\Delta_f G^{ig}_{s,298.15}$ (J/kmol)**
CO_2 [44]	2.25E-1	7.38E+1	3.042E+2	9.39E-2	2.74E-1	-3.935E+8	-3.943E+8
N_2 [44]	4.00E-2	3.40E+1	1.261E+2	9.00E-2	-	0.000	-
O_2 [44]	1.90E-2	5.08E+1	1.551E+2	7.32E-2	-	0.000	-
PZ [44], [73]	0.3191	5800	661	0.31	0.323	1.64E+07	1.70E+08
MDEA [44]	1.165	3880	675	0.368	0.256	-3.80E+08	-1.69E+08
H_2O [44]	0.344	22050	647.3	0.0559	0.229	-2.42E+08	-2.29E+08

Όπου:

- $\Delta_f H^{ig}_{s,298.15}$: Η ενθαλπία σχηματισμού του διαλύτη για ιδανικό αέριο στους 25ºC (DHFORM στο Aspen Plus)
- $\Delta_f G^{ig}_{s,298.15}$: Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού του διαλύτη για ιδανικό αέριο στους 25ºC (DGFORM στο Aspen Plus)

Πίνακας 19: Παράμετροι των ιόντων του διαλύματος [73]

Συστατικό	**PZH+**	**PZH+2**	**HPZCOO**	**PZCOO-**	**PZCOO-2**	**MDEA+**
Μοριακό Βάρος	8.7143E+01	8.8150E+01	1.3015E+02	1.2914E+02	1.7214E+02	1.2017E+02
$\Delta_f G^{\infty,aq}_{i,298.15}$ (J/mol)	8.0982E+07	4.0368E+07	-2.7428E+08	-2.2067E+08	-5.7228E+08	-2.5952E+08
$\Delta_f H^{\infty,aq}_{i,298.15}$ (J/mol)	-1.1094E+08	-1.4389E+08	-5.1523E+08	-4.9870E+08	-9.0781E+08	-5.1095E+08
Φορτίο	1.00	2.00	0.00	-1.00	-2.00	1.00

Όπου:

- $\Delta_f G^{\infty,aq}_{i,298.15}$: Η ενθαλπία σχηματισμού του διαλυμένου συστατικού i στην υδατική φάση σε άπειρη αραίωση στους 25ºC (DHAQFM στο Aspen Plus)
- $\Delta_f H^{\infty,aq}_{i,298.15}$: Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού του διαλυμένου συστατικού i σε υδατική φάση σε άπειρη αραίωση στους 25ºC (DGAQFM στο Aspen Plus)

Πίνακας 20: Δυαδικές παράμετροι μοριακής αλληλεπίδρασης για το μοντέλο ELECNRTL [73]

Component 1	**Component 2**	**Aij**	**Aji**	**Bij**	**Bji**	**Cij**
H_2O	CO_2	0	0	0	0	0.2000
H_2O	H_2S	0	0	0	0	0.2000
H_2O	PZ	5.415	1.359	-2105.29	-960.401	0.2000
H_2O	$HPZCOO^-$	0.2934	0.07485	0	0	0.3000
CO_2	HPZCOO	0	0	0	0	0.3000
H_2O	MDEA	8.509	-1.714	-1573.89	-261.847	0.2000
HPZCOO	MDEA	0	0	0	0	0.3000
PZ	MDEA	-3.094	-3.113	0	0	0.3000

Όσον αφορά τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μορίου-ιόντος για το μοντέλο ELECNRTL, αυτές λαμβάνονται ως έχει από το template τις προσομοίωσης του Aspen Plus και δεν συμπεριλαμβάνονται για χάρη συντομίας. Ακόμα, πρέπει να διευκρινιστεί πως οι παραπάνω

τιμές των πινάκων, οι οποίες φαίνεται εκ πρώτης όψεως ότι λαμβάνονται από το template του Aspen Plus και από μία άλλη μελέτη, είναι αποτέλεσμα παλινδρόμησης πολλών πειραματικών δεδομένων από πολλές μελέτες ή έχουν ληφθεί αυτούσιες από την βιβλιογραφία. Επομένως επιλέγεται να παρατεθούν μόνο οι δύο πηγές από τις οποίες αντλήθηκαν τα δεδομένα αυτά και όχι οι πρωταρχικές πηγές, για πρακτικούς λόγους.

Στην συνέχεια, παρατίθενται οι παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης PC-SAFT για τις διαλυμένες ουσίες και τα συστατικά τους διαλύματος του διαλύτη.

Πίνακας 21: Παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης PC-SAFT για τις διαλυμένες ουσίες και τα συστατικά τους διαλύματος του διαλύτη

Παράμετροι PC-SAFT	**Ονομασία στο Aspen plus**	**PZ** [73]	**MDEA** [73]	**CO_2** [44]	**H_2O** [44]
m	PCSFAU	1886,134	3709,859	0	2500
ε/k_B (K)	PCSFAV	0,030	0,066	0	0,035
σ (Å)	PCSFTM	2,006	3,304	2,569	1,065
ε^{AB}/k_B (K)	PCSFTU	335,337	237,440	152,100	366,500
k^{AB} (Å)	PCSFTV	4,186	3,598	2,563	3,000

Τέλος, παρατίθενται ο πίνακας με τους συντελεστές C_1, C_2, C_3, C_4 για τον υπολογισμό των σταθερών Henry:

Πίνακας 22: Συντελεστές Ci για υπολογισμό των σταθερών Henry[73]

Component i	**Component j**	**Temperature Units**	**Property Units**	**Aij**	**Bij**	**Cij**	**Dij**	**T_{LOWER}**	**T_{UPPER}**
CO_2	H_2O	K	N/sqm	100,650	-6147,700	-10,191	-0,010	273	473
H_2S	H_2O	K	N/sqm	151,031	-6415,265	-20,381	0,015	273,150	594,150
N_2	H_2O	F	psia	180,340	-15178,986	-21,558	-0,005	31,730	163,130
O_2	H_2O	F	psia	157,896	-13995,108	-18,397	-0,005	33,530	166,730
H_2	H_2O	F	psia	198,206	-12588,318	-26,312	0,008	33,530	150,530
CO_2	MDEA	K	N/sqm	19,893	-1072,700	0	0	0	2000
H_2S	MDEA	K	N/sqm	151,031	-6415,265	-20,381	0,015	273,150	594,150
CO_2	PZ	K	N/sqm	100,650	-6147,700	-10,191	-0,010	273	473
H_2S	PZ	K	N/sqm	151,031	-6415,265	-20,381	0,015	273,150	594,150

4.4.2.3 *Χημικές αντιδράσεις*

Έχοντας ορίσει το θερμοδυναμικό μοντέλο και τις παραμέτρους του, μπορεί στην συνέχεια να οριστεί η χημεία του συστήματος και οι χημικές αντιδράσεις.

Ομοίως με την περίπτωση της MEA, ορίζονται οι αντιδράσεις χημικής ισορροπίας που ορίζουν την χημεία του μοντέλου και στην συνέχεια οι αντιδράσεις κινητικής που λαμβάνουν χώρα μέσα στις στήλες.

1) $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
2) $CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$
3) $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2}$
4) $PZH^+ + H_2O \leftrightarrow PZ + H_3O^+$
5) $PZ + HCO_3^- \leftrightarrow PZCOO^- + H_2O$

6) $HPZCOO + H_2O \leftrightarrow PZCOO^- + H_3O^+$

7) $PZCOO^- + HCO_3^- \leftrightarrow PZ(COO^-)_2 + H_2O$

8) $MDEAH^+ + H_2O \leftrightarrow MDEA + H_3O^+$

9) $H_2O + H_2S \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$

10) $H_2O + HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$

Οι αντιδράσεις ισορροπίας λαμβάνονται από το λογισμικό Aspen Plus εφόσον αποτελούν μέρος του template, αλλά συνάδουν και με την βιβλιογραφία [36], [44]. Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων υπολογίζονται αυτόματα από το Aspen Plus μέσω της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και επομένως δεν εισάγονται νέες τιμές για τις παραμέτρους υπολογισμού του K_{eq}, όπως συνέβη προηγουμένως. Το σύνολο των παραπάνω αντιδράσεων, ονομάζεται P-M-CHEM στο πρόγραμμα Aspen Plus και καθορίζει την χημεία της προσομοίωσης.

Οι κινητικές αντιδράσεις, παρουσιάζονται παρακάτω:

11) $CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$

12) $HCO_3^- \leftrightarrow CO_2 + OH^-$

13) $PZ + CO_2 + H_2O \leftrightarrow PZCOO^- + H_3O^+$

14) $PZCOO^- + H_3O^+ \leftrightarrow PZ + CO_2 + H_2O$

15) $PZCOO^- + CO_2 + H_2O \leftrightarrow PZ(COO^-)_2 + H_3O^+$

16) $PZ(COO^-)_2 + H_3O^+ \leftrightarrow PZCOO^- + CO_2 + H_2O$

17) $MDEA + CO_2 + H_2O \leftrightarrow MDEAH^+ + HCO_3^-$

18) $MDEAH^+ + HCO_3^- \leftrightarrow MDEA + CO_2 + H_2O$

Το Aspen υπολογίζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων χρησιμοποιώντας κινητική τύπου Power Law, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.2)[54]. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων για τις αντιδράσεις 11-18 λαμβάνονται αυτούσιες από το παράδειγμα του Aspen Plus. Παρόλα αυτά, οι τιμές των παραμέτρων αυτών, αποτελούν αποτελέσματα αναγνωρισμένων μελετών και έχουν διασταυρωθεί για την εγκυρότητά τους από διαφορετικούς ερευνητές, επομένως δεν υπάρχει ανάγκη για τροποποίησή τους. Αυτό ισχύει μόνο εάν τηρηθούν τα θερμοκρασιακά εύρη στα οποία είναι εφαρμόσιμες [44], [73]. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν:

Πίνακας 23: Παράμετροι k, E που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus

Parameter	k_j	E_j**(cal/mol)**
Reaction 11	1.33e+17	13249
Reaction 12	6.63e+16	25656
Reaction 13	1.70e+10	319
Reaction 14	3.40e+23	14160
Reaction 15	1.04e+14	8038.3
Reaction 16	3.20e+20	8692
Reaction 17	6.85e+10	9029
Reaction 18	6.62e+17	22131

Επομένως οι τελικές αντιδράσεις που εισάγονται στο πεδίο Reactions, για εφαρμογή στις στήλες, με ονομασία P-M-RXN, είναι οι εξής:

Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry	Delete
1	EQUIL	2,0 H2O <--> H3O+ + OH-	✕
2	EQUIL	HCO3- + H2O <--> CO3-2 + H3O+	✕
3	EQUIL	PZH+ + H2O <--> PZ + H3O+	✕
4	EQUIL	HPZCOO + H2O <--> PZCOO- + H3O+	✕
5	EQUIL	MDEA+ + H2O <--> MDEA + H3O+	✕
6	KINETIC	CO2 + OH- --> HCO3-	✕
7	KINETIC	HCO3- --> CO2 + OH-	✕
8	KINETIC	PZ + CO2 + H2O --> PZCOO- + H3O+	✕
9	KINETIC	PZCOO- + H3O+ --> PZ + CO2 + H2O	✕
10	KINETIC	PZCOO- + CO2 + H2O --> PZCOO-2 + H3O+	✕
11	KINETIC	PZCOO-2 + H3O+ --> PZCOO- + CO2 + H2O	✕
12	KINETIC	MDEA + CO2 + H2O --> MDEA+ + HCO3-	✕
13	KINETIC	MDEA+ + HCO3- --> MDEA + CO2 + H2O	✕
14	EQUIL	H2S + H2O <--> HS- + H3O+	✕
15	EQUIL	HS- + H2O <--> S-2 + H3O+	✕

Εικόνα 20: Αντιδράσεις P-M-RXN

4.4.2.4 *Ορισμός ρευμάτων και σχεδιαστικών παραμέτρων για την στήλη απορρόφησης*

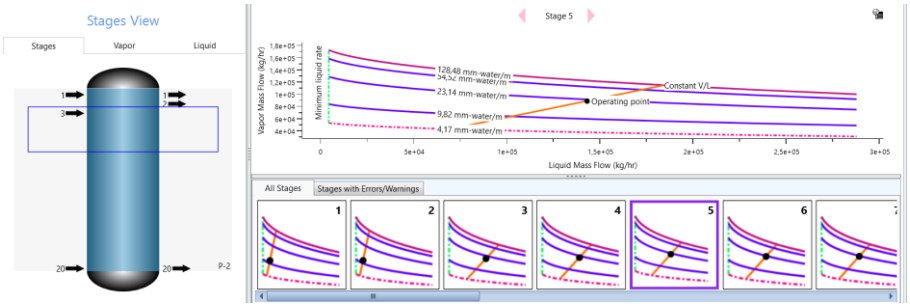
Ομοίως με την περίπτωση του διαλύτη MEA, πρέπει να οριστούν τα ρεύματα εισόδου της προσομοίωσης. Το ρεύμα των καυσαερίων (FLUEGAS) είναι το ίδιο σε όλες τις περιπτώσεις και το μόνο που αλλάζει είναι η θερμοκρασία στην οποία εισέρχεται στην στήλη απορρόφησης. Σε αυτή την περίπτωση επιλέγεται θερμοκρασία εισόδου των καυσαερίων στους 40ºC, που βρίσκεται εντός του συνήθους εύρους θερμοκρασιών για την στήλη απορρόφησης με διαλύτη MDEA-PZ, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως [36], [44], [51], [74], [75]. Το ρεύμα που ορίζεται στην συνέχεια είναι εκείνο του διαλύτη, αρχικά SOLVFEED και μετά το κλείσιμο της ανακύκλωσης LEANIN. Το ρεύμα αυτό περιέχει ένα μίγμα 30%wt. MDEA-PZ σε νερό. Συγκεκριμένα, περιέχει 24%wt. MDEA και 6%wt. PZ. Περιέχει ακόμα και μία μικρή ποσότητα CO_2, καθώς κατά την ανακύκλωση του διαλύτη στην συνέχεια, θα φανεί πως δεν αποδεσμεύεται όλο το CO_2 στην στήλη απογύμνωσης. Αυτή η ποσότητα λαμβάνεται απευθείας από την προσομοίωση, ώστε να μην μεταβληθεί το αρχικό CO_2 loading κατά πολύ, αφού ήδη αυξήθηκε η περιεκτικότητα του διαλύτη σε διάλυμα αμίνης. Η τιμή αυτή είναι ίση με 0,5%wt CO_2 και οι συνθήκες εισόδου του ρεύματος αυτού είναι 45ºC και 2atm. Τέλος, ορίζονται τα δύο ρεύματα νερού διεργασίας που εισέρχονται/εξέρχονται της στήλης απορρόφησης, το WATERIN και WATER. Αυτά τα ρεύματα όπως αναλύθηκε προηγουμένως, επιτελούν τον ρόλο ενός water-wash και συμβάλουν και στην σύγκλιση της στήλης απορρόφησης. Το ρεύμα WATERIN ορίζεται σε θερμοκρασία 40ºC και πίεσης 2 bar, ενώ το WATER ορίζεται στην συνέχεια, μέσα στην στήλη απορρόφησης και ορίζεται μόνο η ποσότητά του. Η θερμοκρασία και η πίεση υπολογίζονται από την επίλυση της στήλης, καθώς είναι ρεύμα εξόδου. Μία καλή αρχική εκτίμηση για το συγκεκριμένο ρεύμα, είναι να οριστεί η ποσότητά του ως λίγο μικρότερη εκείνης του WATERIN. Όπως και στην προσομοίωση του διαλύτη MEA, η επιλογή των τελικών συνθηκών και τιμών τροφοδοσίας των ρευμάτων, θα παρουσιαστεί στην συνέχεια κατά την ανάλυση ευαισθησίας και των προδιαγραφών σχεδιασμού.

Συνεχίζοντας με την μοντελοποίηση της στήλης απορρόφησης (absorber), επιλέχθηκε και εδώ το μοντέλο RadFrac, καθώς είναι το μόνο από τα απλά μοντέλα προσομοίωσης στηλών του Aspen, που επιτρέπει την επίλυση rate-based μοντέλων. Ορίζονται οι τύπους του συμπυκνωτή και του αναβραστήρα ως «None» και ο τρόπος επίλυσης ως βασισμένος στον ρυθμό (rate-based), για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Ορίζονται 20 βαθμίδες σε μία στήλη με πληρωτικό υλικό κατά τα γνωστά, και επιλέγεται η στήλη να λειτουργήσει στα 2bar πίεσης,

καθώς βρίσκεται εντός των συνηθισμένων τιμών που απαντώνται στην βιβλιογραφία και επειδή η απορρόφηση σε υψηλότερες πιέσεις αυξάνει την απόδοση της διεργασίας, όπως επιβεβαιώθηκε και στην περίπτωση του διαλύτη MEA. Το ρεύμα του διαλύτη προστίθεται στο 3^{ο} ρεύμα, πιο χαμηλά από ότι στην περίπτωση του διαλύτη MEA και αυτό διότι στις πρώτες δύο «εικονικές» βαθμίδες, θα βρίσκονται τα ρεύματα του νερού διεργασίας. Το νερό διεργασίας εισέρχεται από την κορυφή και εξέρχεται ως πλάγιο ρεύμα από την 2^{η} βαθμίδα. Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους. Ο πρώτος είναι για να προσομοιωθεί το επάνω μέρος της στήλης ως water-wash όπως έχει ήδη αναλυθεί και ο δεύτερος, διότι αν το ρεύμα του διαλύτη βρισκόταν πάνω από το ρεύμα WATER, το ρεύμα αυτό δεν θα περιείχε μόνο νερό αλλά και μία σημαντική ποσότητα του διαλύτη. Επομένως δεν θα βελτίωνε την διεργασία της απορρόφησης. Για αυτό επιλέγονται οι συγκεκριμένες θέσεις στα ρεύματα εισόδου και εξόδου από την στήλη απορρόφησης. Τέλος, η τοποθέτηση των ρευμάτων πάνω ή στο επίπεδο της βαθμίδας που θα εισέρχονται, πραγματοποιείται με τον ίδιο τρόπο όπως και στην προσομοίωση του διαλύτη MEA.

Στην συνέχεια, μπορεί να ξεκινήσει η διαδικασία της επιλογής των παραμέτρων του Rate-Based μοντέλου. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε όλο το μήκος της στήλης είναι εκείνες που ορίστηκαν στο μοντέλο P-M-RXN που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Σε αυτή την περίπτωση δεν χρησιμοποιούνται τα Murphree efficiencies καθώς η στήλη μπόρεσε να συγκλίνει και χωρίς αυτά. Ακόμα, αυξήθηκε ο αριθμός των επαναλήψεων στο πεδίο του Convergence, χρησιμοποιήθηκαν «Advanced Convergence Parameters», ορίστηκε συντελεστής απόσβεσης και δημιουργήθηκαν οι πρώτες εκτιμήσεις μετά την πρώτη σύγκλιση, κατά τα γνωστά. Ο συντελεστής συνθηκών αντίδρασης (reaction condition factor) ορίστηκε στο 0.8 για να δώσει μεγαλύτερη βαρύτητα στις μακροσκοπικές συνθήκες (bulk conditions) κατά τον υπολογισμό των ταχυτήτων αντίδρασης στο φιλμ, λαμβάνοντας υπόψη τις γρήγορες αντιδράσεις στο υγρό φιλμ. Ορίζονται και εδώ 5 μη ισαπέχοντα σημεία διακριτοποίησης στο υγρό φιλμ για την ακριβή περιγραφή των προφίλ συγκέντρωσης και ο interfacial area factor παραμένει στην τιμή 1. Για την αέρια φάση, όπου δεν υπάρχουν αντιδράσεις, ελήφθη υπόψη μόνο η αντίσταση στη διάχυση της ύλης, σύμφωνα με την επιλογή "Consider Film", ενώ για την υγρή φάση η επιλογή “Discretize film” όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Ο λόγος διακριτοποίησης του φιλμ (FDR) ορίστηκε σε 10 κατά τα γνωστά.

Μετά από τον πλήρη ορισμό των ρευμάτων, των χημικών αντιδράσεων, των παραμέτρων για το rate-based μοντέλο, και των παραμέτρων σύγκλισης, πρέπει να οριστεί το πληρωτικό υλικό της στήλης και οι διαστάσεις του. Σε αυτή την περίπτωση επιλέγεται το πληρωτικό υλικό FLEXIPAC® 250Y της Koch, το οποίο χρησιμοποιείται και στο template του Aspen Plus αλλά και στην βιβλιογραφία[73]. Οι διαστάσεις της στήλης είναι 12m ύψος και 3m διάμετρος, ενώ η προσέγγιση πλημμύρισης της στήλης υπολογίστηκε στο 77%, που είναι κάτω από το 80% που είναι το σύνηθες σχεδιαστικό όριο. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν με στόχο την επίτευξη ομαλής ροής ρευστών εντός της στήλης, και τον βέλτιστο διαχωρισμό. Αυτό επιτεύχθηκε μέσω αναλύσεων ευαισθησίας και χρησιμοποιώντας τις υπολογισμένες τιμές της διαμέτρου της στήλης από το λογισμικό Aspen Plus. Παρόμοιες τιμές διαστάσεων στηλών έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για συστήματα παρόμοιας δυναμικότητας [38], [39], [74] Η επιβεβαίωση πως οι επιλεγμένες τιμές των διαστάσεων της στήλης, προκύπτει με την αξιολόγηση των υδραυλικών διαγραμμάτων (hydraulic plots) της , τα οποία φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 21: Hydraulic plots στήλης απορρόφησης

Όπως φαίνεται η στήλη λειτουργεί εντός των επιτρεπτών ορίων της επιτρεπόμενης πτώσης πίεσης και δεν υπάρχει κίνδυνος πλημμύρισης.

Τέλος, πρέπει να οριστούν οι προδιαγραφές σχεδιασμού της στήλης ή αλλιώς, design spec. Το design spec θα έχει να κάνει με την ρύθμιση της ποσότητας διαλύτη που θα παρέχεται αυτόματα από το λογισμικό, για την επίτευξη μίας καθορισμένης τιμής δέσμευσης CO_2 (mole/mass recovery) ή μίας καθορισμένης τιμής CO_2 loading. Και με τους δύο τρόπους, μπορεί να επιτευχθεί η δημιουργία ενός δυναμικού συστήματος, όπου η αλλαγή της τροφοδοσίας να μην επηρεάζει την διεργασία απορρόφησης. Το mass recovery του CO_2 να οριστεί σε μία τιμή μεγαλύτερη ή ίση του 90%, στην προκειμένη περίπτωση 92,5% ή 7,5% ανάκτηση μάζας σε CO_2 στο ρεύμα κορυφής, για απλούστευση της διαδικασίας.

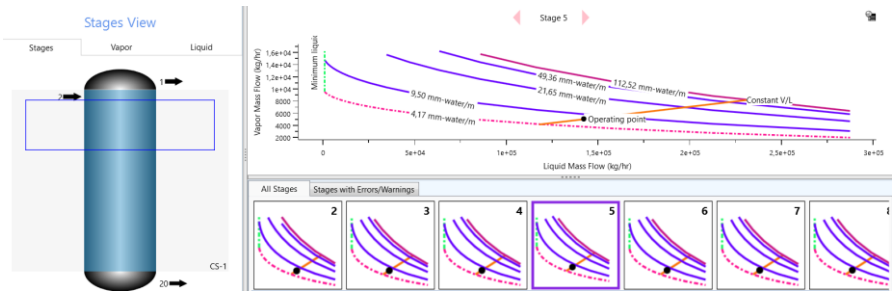
4.4.2.5 *Ορισμός ρευμάτων και σχεδιαστικών παραμέτρων για την στήλη απογύμνωσης*

Εφόσον ολοκληρώθηκε η περιγραφή για την στήλη απορρόφησης (absorber) μπορεί να γίνει η ίδια διαδικασία για την στήλη απογύμνωσης (stripper). Το μόνο ρεύμα που χρειάζεται να οριστεί για τον stripper είναι το ρεύμα εισόδου στην στήλη, δηλαδή το ρεύμα «πλούσιο» σε CO_2 (RICHIN). Το ρεύμα αυτό είναι το ίδιο με αυτό που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης απορρόφησης (RICH1) αλλά έχει υποστεί επιπλέον θέρμανση στον εναλλάκτη θερμότητας, όπως περιεγράφηκε προηγουμένως. Παρόλα αυτά, η ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ των δύο ρευμάτων δεν αρκεί για να φτάσει το ρεύμα RICHIN στην επιθυμητή θερμοκρασία και για αυτό είναι αναγκαία η τοποθέτηση ενός ακόμα εναλλάκτη θερμότητας πριν την στήλη απορρόφησης, μέσα από τον οποίο το ρεύμα θα φτάνει στην τελική θερμοκρασία των 110ºC σε πίεση 2bar.

Το RadFrac module χρησιμοποιήθηκε και για τη μοντελοποίηση του Stripper, με τον τύπο του συμπυκνωτή να ορίζεται ως Partial Vapor (μερικός συμπυκνωτής), καθώς το επιθυμητό προϊόν βρίσκεται στην ατμώδη φάση, τον τύπο του αναβραστήρα ως Kettle, και τον τύπο υπολογισμού ως rate-based, κατά τα γνωστά. Προσομοιώθηκαν 20 στάδια, με στήλη με πληρωτικό υλικό και το ρεύμα του διαλύτη προστέθηκε στο στάδιο 2, καθώς το στάδιο 1 χρησιμοποιείται για τον συμπυκνωτή. Το στάδιο 20 χρησιμοποιείται για τον αναβραστήρα, οπότε στα στάδια 1 και 20 χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι αντιδράσεις ισορροπίας από το πακέτο P-M-CHEM, ενώ στα στάδια 2-19 χρησιμοποιήθηκε το σύνολο αντιδράσεων P-M-RXN, το οποίο περιλαμβάνει και τις κινητικές αντιδράσεις. Αυτό είναι λογικό, καθώς σε αυτά τα στάδια θα υπάρχει πληρωτικό υλικό και άρα θα λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αυτές [52]. Το ρεύμα της υγρής τροφοδοσίας προστίθεται στο 2ο στάδιο με την επιλογή «Above stage», ώστε να διευκολυνθεί η μεταφορά μάζας μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης, όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Ακόμα, πρέπει να οριστούν δύο παράμετροι λειτουργίας για να μπορέσει να γίνει η επίλυση της στήλης. Επιλέγεται οι παράμετροι αυτοί να είναι το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα (reboiler duty)

και ο ρυθμός απόσταξης σε μολαρική βάση. Οι τιμές των παραμέτρων θα οριστούν μέσω των design specs και μέσα από την ανάλυση ευαισθησίας.

Ακόμα, πρέπει να οριστούν στην στήλη διάφορες άλλες παράμετροι που έχουν να κάνουν με την επίλυση ενός rate-based μοντέλου και την ομαλή σύγκλιση της προσομοίωσης, όπως και προηγουμένως. Οι παράμετροι ορίζονται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως και στην στήλη απορρόφησης και έχουν τις ίδιες τιμές. Τα μόνα που αλλάζουν είναι ότι δεν γίνεται η χρήση heuristics για την τροποποίηση του αλγορίθμου επίλυσης της στήλης και ότι η τιμή του reaction condition factor ορίζεται 0,5. Το επόμενο βήμα είναι ο ορισμός του πληρωτικού υλικού της στήλης, όπου και σε αυτή την περίπτωση επιλέγεται το FLEXIPAC® 250Y της Koch. Οι διαστάσεις της στήλης είναι 6m ύψος και 1,4m διάμετρος, οι οποίες κυμαίνονται στα ίδια πλαίσια με την βιβλιογραφία για συστήματα παρόμοιας δυναμικότητας [38], [39], [51], [73], [74]. Η προσέγγιση πλημμύρισης υπολογίστηκε στο 73,6%. Παρακάτω παρατίθενται τα hydraulic plots για την στήλη απογύμνωσης:



Εικόνα 22: Hydraulic plots του Stripper

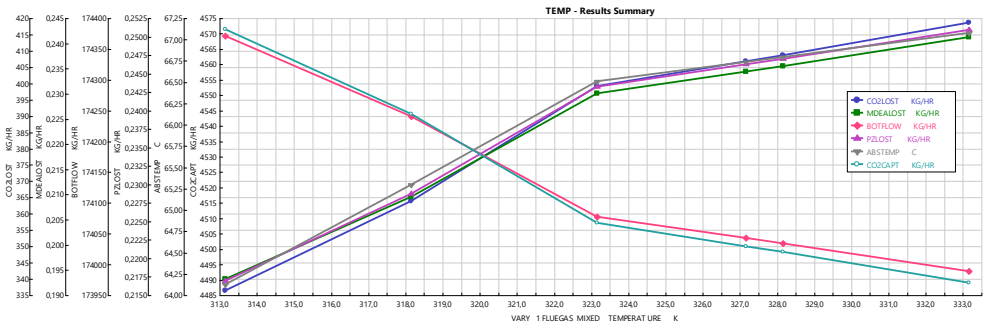
Ακολουθώντας όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, μπορεί εύκολα να ειπωθεί πως η υδροδυναμική συμπεριφορά της στήλης είναι η επιθυμητή.

Τα design specs της στήλης απορρόφησης ορίζονται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως και στην προσομοίωση με διαλύτη MEA. Οι τιμές στόχοι είναι 0,0419136 για το CO_2 loading και 66% wt. CO_2 στο ρεύμα κορυφής της στήλης VAPPROD.

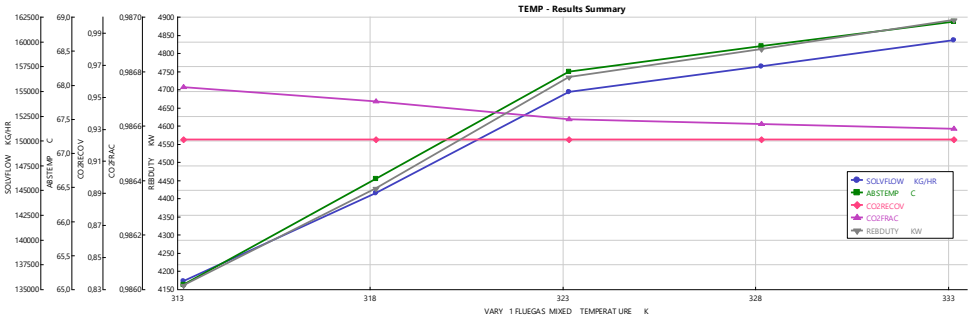
4.4.2.6 *Ανάλυση ευαισθησίας*

Η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιείται με τον ακριβώς ίδιο τρόπο και μεθοδολογία με την οποία και πραγματοποιήθηκε στην προσομοίωση με διαλύτη MEA. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αναλύσεις ευαισθησίας ανά κατηγορία μεταβλητών.

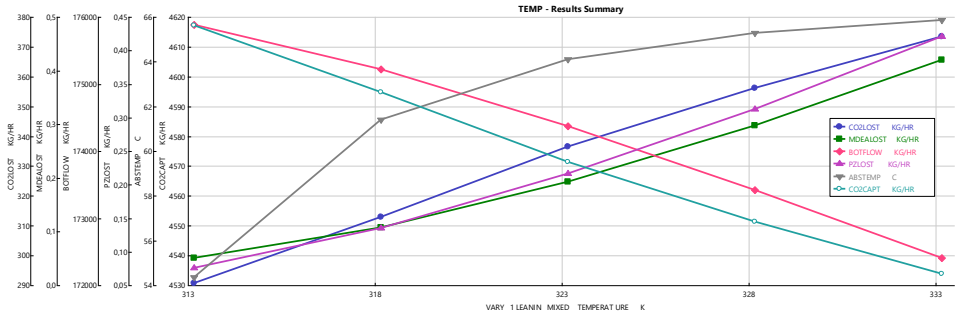
Επίδραση της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 31: Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία εισόδου των καυσαερίων στον Absorber (a)

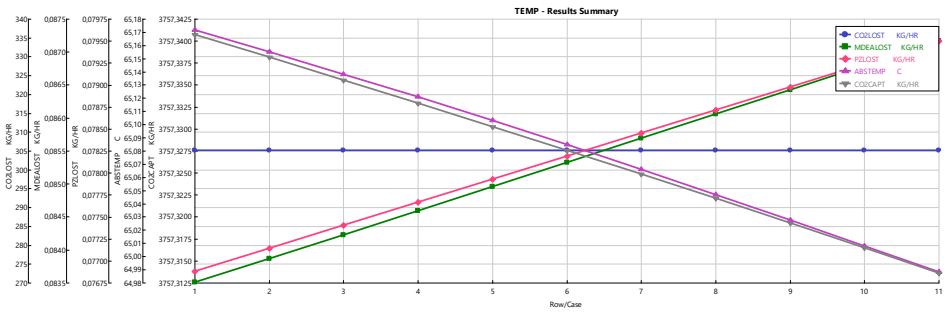


Διάγραμμα 32: Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία εισόδου των καυσαερίων στον Absorber (b)



Διάγραμμα 33: Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία εισόδου του ρεύματος του διαλύτη στον Absorber (a)

Διάγραμμα 34: Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία εισόδου του ρεύματος του διαλύτη στον Absorber (b)



Διάγραμμα 35: : Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία εισόδου του ρεύματος νερού διεργασίας στον Absorber

Σημειώνεται πως σε όλα τα διαγράμματα τα Design Specs των στηλών ήταν ενεργοποιημένα.

Από τα διαγράμματα για την επίδραση της θερμοκρασίας στην διεργασία CCS με διαλύτη 30%wt. MDEA-PZ, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

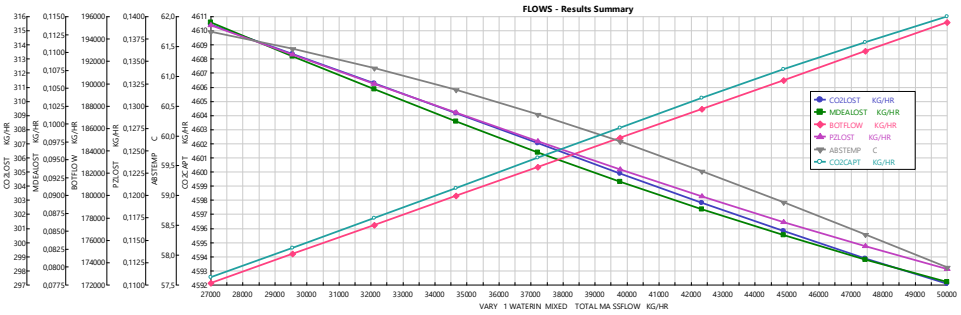
Όσον αφορά την θερμοκρασία εισόδου των καυσαερίων, παρατηρείται πως όσο μικρότερη είναι εκείνη, τόσο λιγότερες απώλειες έχει το σύστημα μέσω του ρεύματος GASOUT σε ατμούς αμινών και CO_2, ενώ μειώνεται και το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα στην στήλη

απορρόφησης, λόγω χαμηλότερης απαίτησης σε διαλύτη για την δέσμευση του CO_2. Ακόμα, αυξάνεται η καθαρότητα του τελικού προϊόντος CO_2, ενώ παράλληλα η ανάκτηση παραμένει σταθερή λόγω του design spec. Το γεγονός ότι ευνοούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να εξηγηθεί παρατηρώντας και την καμπύλη της θερμοκρασίας της στήλης απορρόφησης. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία των καυσαερίων αυξάνεται και η μέγιστη θερμοκρασία της στήλης, και φτάνει μέχρι και τους 69ºC. Όπως είδαμε προηγουμένως, το εύρος θερμοκρασιών για τον absorber κυμαίνεται μεταξύ 40-70ºC. Εφόσον οι αντιδράσεις είναι έντονα εξώθερμες, είναι λογικό να μην ευνοούνται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και να επιβραδύνονται. Επομένως επιλέγεται ως θερμοκρασία εισόδου των καυσαερίων το κάτω όριο, δηλαδή οι 40ºC.

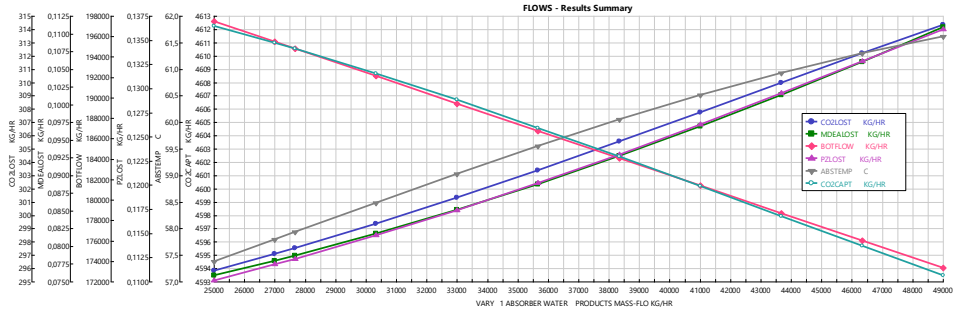
Από το διάγραμμα για την επίδραση της θερμοκρασίας του ρεύματος διαλύτη LEANIN, παρατηρείται ακριβώς η ίδια συσχέτιση με τα καυσαέρια, ότι ευνοούνται δηλαδή οι χαμηλές θερμοκρασίες. Εδώ βέβαια επιλέγεται ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία των 45ºC, διότι οι 40ºC είναι το κατώτατο όριο διαλυτότητας της PZ σε υδατικά διαλύματα [44].

Τέλος, για την θερμοκρασία του νερού διεργασίας που εισάγεται στην κορυφή της στήλης, παρατηρείται πως δεν υπάρχει ιδιαίτερη ευαισθησία των υπόλοιπων παραμέτρων ως προς την θερμοκρασία του και επομένως όποια θερμοκρασία είναι βολικότερη στον σχεδιασμό επιλέγεται. Εφόσον υπάρχει διαθέσιμη ψυχρή παροχή στην εγκατάσταση, επιλέχθηκε η ρύθμιση της θερμοκρασίας του ρεύματος αυτού στους 40ºC για να επιτευχθεί μείωση των ατμών αμινών, χωρίς να επηρεάζονται ιδιαίτερα οι υπόλοιπες παράμετροι που σχετίζονται με την απόδοση του συστήματος.

Επίδραση των παροχών της τροφοδοσίας



Διάγραμμα 36: Επίδραση της παροχής του νερού διεργασίας

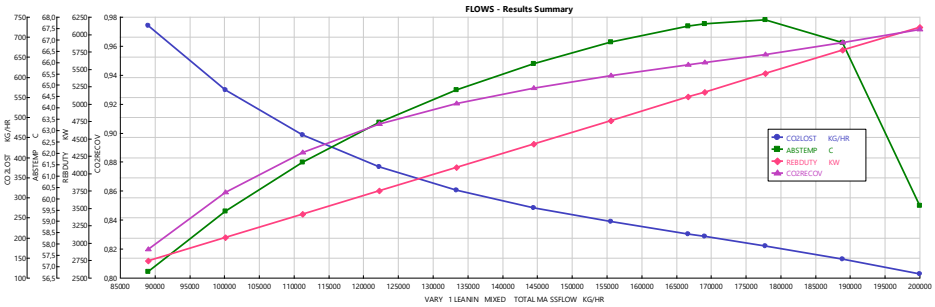


Διάγραμμα 37: Επίδραση της παροχής του ρεύματος WATER (απομάκρυνση νερού από την στήλη απορρόφησης)

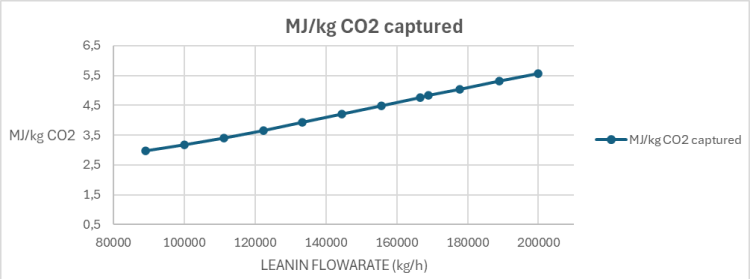
Τα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζουν την επίδραση των παροχών των δύο ρευμάτων που αφορούν το τμήμα του water-wash στην στήλη. Για την παροχή του νερού διεργασίας, η ευαισθησία των περισσότερων μεταβλητών δεν είναι μεγάλη αλλά ούτε και αμελητέα.

Επιλέγεται η χρήση παροχής στο χαμηλότερο άκρο καθώς η μεταβλητή που επηρεάζεται περισσότερο είναι εκείνη της παροχής του ρεύματος πυθμένα της στήλης, του RICH1. Μεγαλύτερη παροχή σημαίνει υψηλότερη απαίτηση στον αναβραστήρα στην στήλη απογύμνωσης και άρα υψηλότερα κόστη. Οι ελαφρώς υψηλότερες αποδόσεις σε δέσμευση διοξειδίου και σε μείωση των απωλειών σε ατμούς διαλύτη, δεν είναι επαρκείς για να δικαιολογήσουν τιμή της παροχής στο άνω άκρο του εύρους που επιλέχθηκε. Ακόμα, μεγαλύτερη παροχή οδηγεί σε διαστασιολόγηση μεγαλύτερης στήλης και άρα υψηλότερα πάγια κόστη, τα οποία δεν μπορούν να δικαιολογηθούν από την ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά του συστήματος με μεγαλύτερη παροχή νερού διεργασίας.

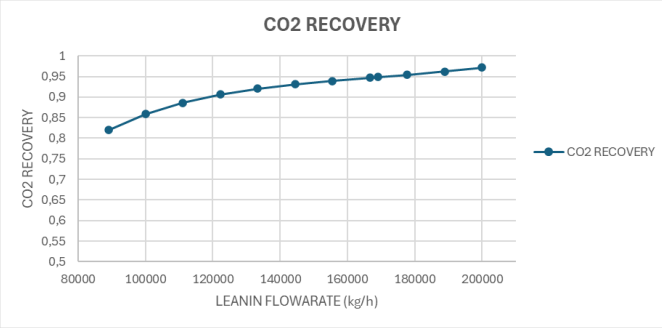
Ομοίως και για το ρεύμα WATER που απομακρύνει το νερό από την στήλη.



Διάγραμμα 38: Επίδραση της παροχής του ρεύματος διαλύτη

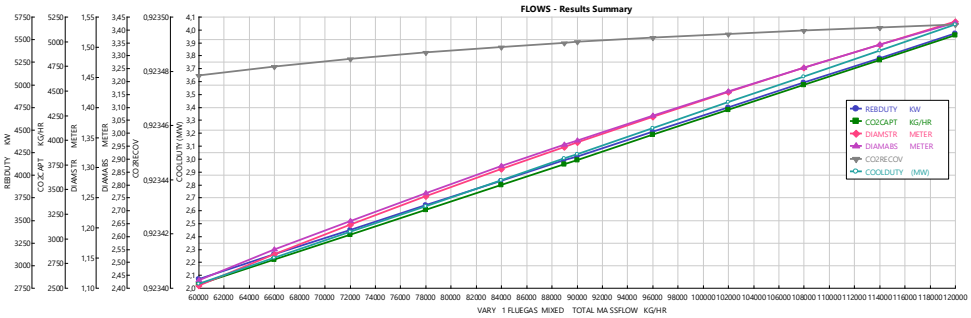


Διάγραμμα 39: Τιμή του SRD (MJ/kg CO_2) σε σχέση με την παροχή του διαλύτη



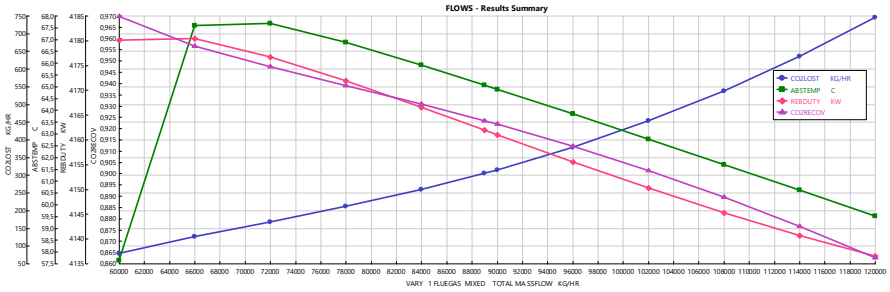
Διάγραμμα 40: Τιμή της ανάκτησης(%) του CO_2 από το ρεύμα καυσαερίων σε σχέση με την παροχή του διαλύτη

Από τα διαγράμματα για την επίδραση της παροχής του διαλύτη συμπεραίνεται πως με αύξηση της παροχής, υπάρχει αύξηση της ανάκτησης CO_2 και μείωση των απωλειών. Υπάρχει όμως και γραμμική αύξηση του θερμικού φορτίου του αναβραστήρα και άρα του ενεργειακού κόστους-απαίτησης της μονάδας. Επομένως επιλέγεται μία τιμή παροχής που να κρατάει την ανάκτηση πάνω από 90% χωρίς να είναι απαγορευτική η τιμή του SRD. Αυτή η τιμή είναι στην περιοχή των 135ton/h σε παροχή διαλύτη, ώστε να επιτευχθεί και ίδιο ποσοστό δέσμευσης με την μονάδα με διαλύτη MEA (92,5% όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως).

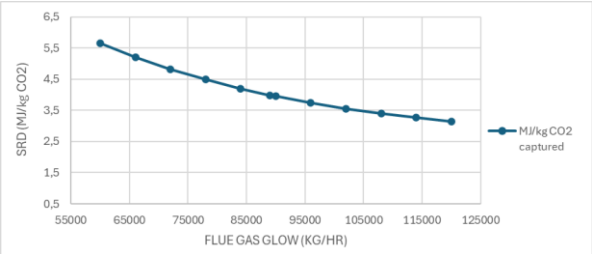


Διάγραμμα 41: Επίδραση της παροχής των καυσαερίων με τα design spec ενεργοποιημένα

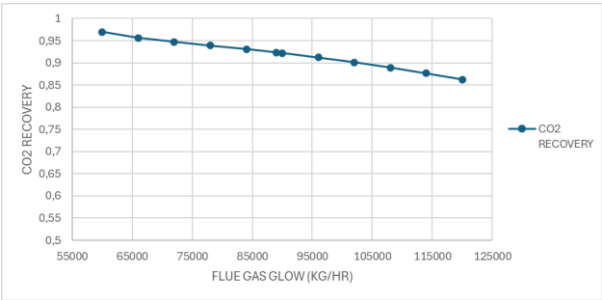
Η επίδραση της παροχής των καυσαερίων με τα design spec ενεργοποιημένα (όπως συνέβη και στην περίπτωση της MEA), δείχνει η ροή του διαλύτη μεταβάλλεται λόγω της μεταβαλλόμενης ροής των καυσαερίων. Συνεπώς, οι παρατηρούμενες μεταβλητές μεταβάλλονται γραμμικά. Μία μικρή αύξηση παρατηρείται στο ποσοστό ανάκτησης αλλά δεν είναι υπολογίσιμη. Οι τιμές του SRD παραμένουν σχεδόν σταθερές για όλες τις τιμές των παροχών.



Διάγραμμα 42: Επίδραση της παροχής των καυσαερίων με το design spec του absorber απενεργοποιημένο



Διάγραμμα 43: Επίδραση της παροχής καυσαερίων στο SRD με το design spec του absorber απενεργοποιημένο

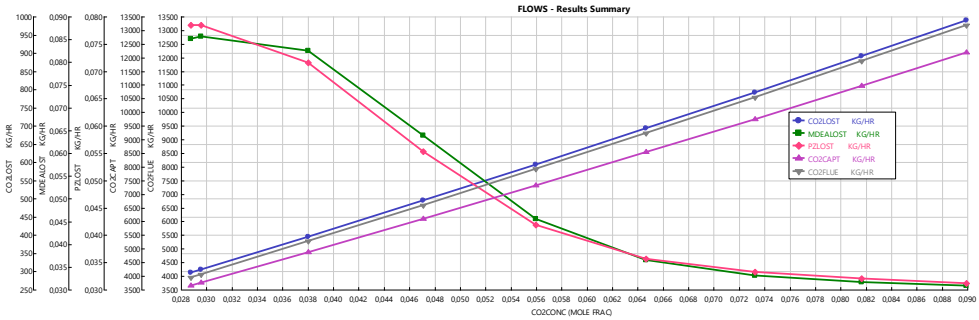


Διάγραμμα 44: Επίδραση της παροχής καυσαερίων στην ανάκτηση (%) CO_2 με το design spec του absorber απενεργοποιημένο

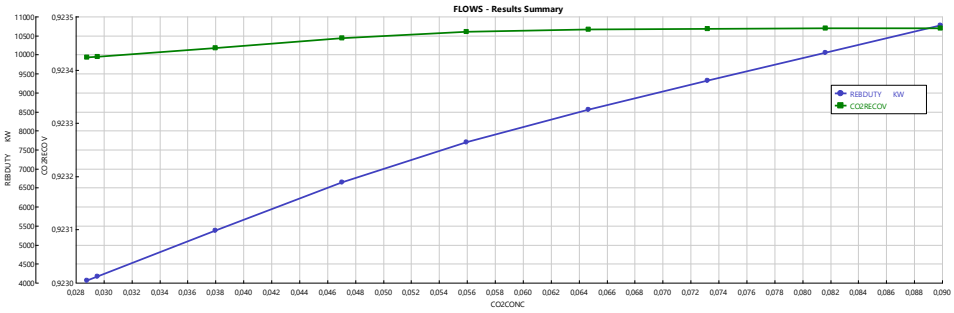
Όταν τα design spec του absorber είναι απενεργοποιημένα τότε η παροχή δεν μεταβάλλεται, όπως εξηγήθηκε και στην περίπτωση του διαλύτη MEA. Επομένως όπως είναι αναμενόμενο η απόδοση της διεργασίας ελαττώνεται με την αύξηση των καυσαερίων, καθώς το σύστημα σχεδιάστηκε για μικρότερη παροχή. Παρόλα αυτά, παρατηρείται πως το σύστημα CCS μπορεί

να διατηρήσει ποσοστό ανάκτησης CO_2 ίσο με 86 % για 30% μεγαλύτερη παροχή καυσαερίων. Αυτό οφείλεται εν μέρει στα ενεργοποιημένα design spec του stripper, αλλά υποδηλώνει ακόμη, πως το σύστημα είναι ικανό να διαχειριστεί μεγάλες αυξομειώσεις στην ποσότητα των καυσαερίων χωρίς σημαντικές απώλειες στην απόδοσή του. Αυτό αποτυπώνεται και στην τιμή του SRD, όπου φτάνει μέχρι και στα 3,14 MJ/kg για 120 ton/h καυσαερίων. Αντίθετα, όταν η ποσότητα των καυσαερίων μειώνεται, αυξάνεται η ανάκτηση σε ποσοστά μέχρι και 97% αλλά η τιμή του SRD προσεγγίζει τα 5,7MJ/kg, η οποία είναι αρκετά υψηλή δεδομένου του διαλύτη.

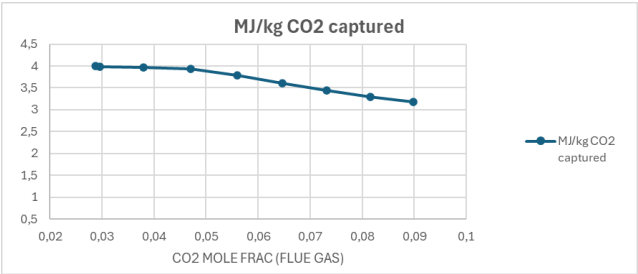
Επίδραση του ρεύματος καυσαερίων (παροχή και περιεκτικότητα σε CO_2)



Διάγραμμα 45: Ανάλυση ευαισθησίας για την περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO_2



Διάγραμμα 46:Ανάκτηση CO_2 (%) και reboiler duty (kW) σε σχέση με την περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO_2



Διάγραμμα 47: Επίδραση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2 στο SRD

Επιλέγεται να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας με όλα τα design spec ανοιχτά, καθώς για την άλλη περίπτωση τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με την περίπτωση του διαλύτη MEA, ενώ έχει παρουσιαστεί και η επίδραση της αυξημένης παροχής σε CO_2 μέσα από την ανάλυση ευαισθησίας για την παροχή των καυσαερίων. Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται το αναμενόμενο, πως με την αύξηση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2 αυξάνεται η δεσμευόμενη ποσότητα του, μειώνοντας παράλληλα τις απώλειες σε ατμούς των αμινών, λόγω της αύξησης του ρυθμού των

αντιδράσεων. Η ανάκτηση παραμένει σε σχεδόν σταθερά επίπεδα με ελαφρώς ανοδική τάση, ενώ και το φορτίο του αναβραστήρα αυξάνεται, αλλά η τιμή του SRD μειώνεται συνεχώς και φτάνει μέχρι και την τιμή 3,14 MJ/kg CO_2, για περιεκτικότητα ίση με 9%mol. Επομένως συμπεραίνεται πως το σύστημα που σχεδιάστηκε, είναι και ενεργειακά αποδοτικό εφόσον σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CO_2 στα καυσαέρια, το ενεργειακό κόστος βρίσκεται μέσα στο επιθυμητό εύρος τιμών. Τέλος, όσον αφορά τις διαστάσεις των στηλών και την επίδραση της πίεσης, η επίδραση είναι πανομοιότυπη με την διάταξη με διαλύτη MEA, όπου απλώς επιβεβαιώθηκε μία συνήθης διαπίστωση κατά τον σχεδιασμό στηλών απορρόφησης.

4.4.3 Αποτελέσματα της προσομοίωσης με διαλύτη MDEA-PZ και σύγκριση με την βιβλιογραφία

Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας της προσομοίωσης, στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 24: Ισοζύγιο μάζας προσομοίωσης CCS με διαλύτη MDEA-PZ

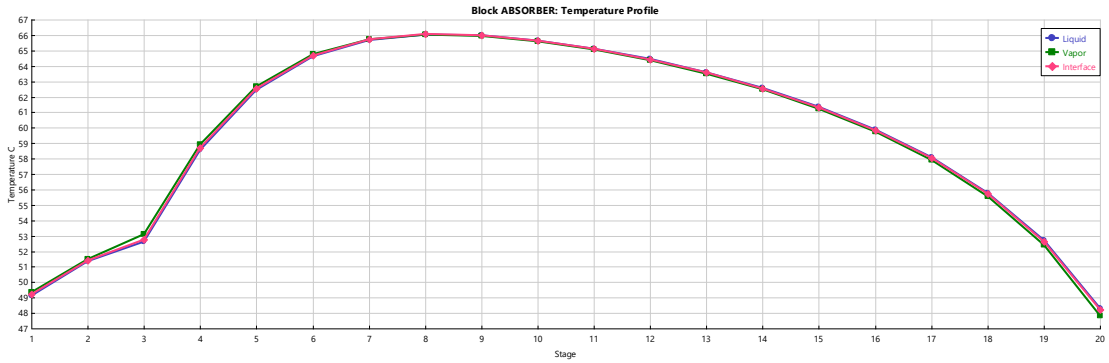
	FLUEGAS	LEANIN	WATERIN	GASOUT	RICH1	WATER	RICHIN	LEANSOLV	VAPPROD	CO_2 PROD
Temperature (ºC)	40	45	40	49.34	48.33	51.38	110	129,024	100,78	20,19
Pressure (bar)	2,05	2,0265	2	2	2.05	2.00263	2	2,0	1,9	1.9
Mass flow (kg/h)	8.90E+04	1.37E+05	2.99E+04	8.52E+04	1.43E+05	2.80E+04	1.43E+05	1.37E+05	5.71E+03	3.785E+03
Mass fractions (apparent)										
MDEA	0	0.240	1.66E-04	1.00E-06	0.230	1.77E-04	0,230	0,240	1,12E-06	1.611E-17
PZ	0	0.0600	2.08E-04	9.18E-07	0.0576	2.22E-04	0,0576	0,0600	9,57E-07	2.426E-17
H_2O	3.74E-02	0.695	0.999	3.91E-02	0.681	0.999	0,681	0,695	0,339	4.863E-03
CO_2	4.57E-02	4.99E-03	3.54E-04	3.58E-03	3.12E-02	1.57E-04	0,0312	0,005	0,660	0.9942
N_2	0.765	0	2.09E-05	0.799	1.88E-05	2.23E-05	1,88E-05	0	4,70E-04	7.097E-04
O_2	0.152	0	7.63E-06	0.159	6.91E-06	8.16E-06	6,91E-06	0	1,73E-04	2.610E-04
CO_2 loading		0,0419			0,2722		0,158562	0,0419136		

Πίνακας 25: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με διαλύτη MDEA-PZ με την βιβλιογραφία

	This study (LNG-ROPAX 11,421 MW)	**LNG ship, 3MW, 15% MDEA 15% PZ**[38]	**Cargo ship, MDO, 17MW, 40%wt MDEA 8%wt PZ**[39]	**Aspen Template** [73]	**10%wt PZ 30% wt MDEA** [51]	**45%wt MDEA 5% PZ**[74]
Treated flue gas (kg/h)	89000	19800	118232,3	76,2	5720,2	775000
CO_2 in flue gas (mol%)	2,95	4,8	5	5,2	20,4	12
Lean Loading	0,042	0,369	0,13	0,054	0,171	0,036
Rich Loading	0,272	0,5435	0,31	0,28	0,783	-
CO_2 capture (%)	92	90	30 (avoidance)	91,1	90	90
Reboiler energy penalty (MJ/kg CO_2 captured)	3,98	3,86	3,4	5,39	2,75	3,6
Absorber Height (m)	*12*	*-*	*5,95*	*15,42*	*17*	*6*
Absorber pressure (bar)	*2*	*1,01*	*1*	*1*	*1,2*	*1,1*
Absorber Diameter (m)	*3*	*2,3*	*3,56*	*0,125*	*1,1*	*18*
Absorber packing type	*FLEXIPAC 250Y*	*MELLAPAK 250X*	*-*	*FLEXIPAC 250Y*	*Random packing IMTP 50*	*Flexipac 250Y*
Stripper Height (m)	*6*	*-*	*5,97*	*5,42*	*10*	*10*
Stripper pressure (bar)	*2*	*3*	*0,927*	*2*	*2*	*2,1*
Stripper Diameter (m)	*1,4*	*-*	*1,184*	*0,125*	*1,1*	*6,8*
Stripper packing type	*FLEXIPAC 250Y*	*MELLAPAK 250X*	*-*	*FLEXIPAC 250Y*	*Random packing IMTP 50*	*Flexipac 250Y*
CO_2 tank volume (m^3)	*48,395*	*-*	*259*	*-*	*-*	*-*

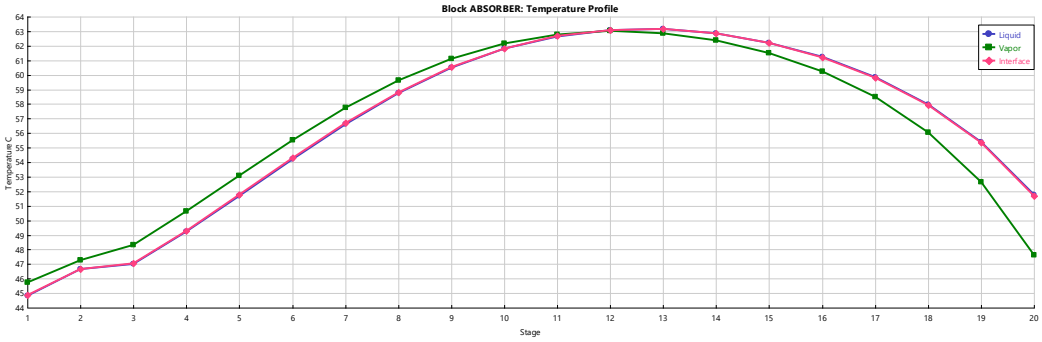
Οι τιμές του CO_2 loading (apparent mol CO_2/apparent mol MEA) για το «φτωχό» σε CO_2 διαλύτη (lean) είναι 0,0419 και για το «πλούσιο» σε CO_2 διαλύτη (rich) είναι 0,2722. Όπως εξηγήθηκε προηγουμένως, οι τιμές αυτές δεν μπορούν να μεταβληθούν σημαντικά λόγω του template στο οποίο βασίζεται η προσομοίωση. Η φύση των μορίων του διαλύτη PZ επιτρέπει να δεσμεύσει μέχρι και 1 mol CO_2/mol PZ και ο διαλύτης MDEA, 1 mol CO_2/mol MDEA [77]. Άρα, θεωρητικά οι τιμές του CO_2 loading σε μίγμα MDEA-PZ μπορούν να φτάσουν υψηλές τιμές, μέχρι και 0,783 στο rich ρεύμα όπως έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία [51]. Στην συνέχεια των αποτελεσμάτων παρατίθεται το θερμοκρασιακό προφίλ σε όλο το ύψος της στήλης απορρόφησης. Η συνολική ανάκτηση του CO_2 από τα καυσαέρια ισούται με 92,5%. Αυτό αντιστοιχεί σε μαζική παροχή ίση με 3785,72 kg/h στο ρεύμα CO_2PROD, το οποίο είναι ρεύμα διοξειδίου του άνθρακα με καθαρότητα άνω του 99% κατά μάζα. Το φορτίο του αναβραστήρα είναι ίσο με 4167kW και το SRD είναι ίσο με 3,98MJ/kg CO_2 captured. Ο δείκτης SRD αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς σε διεργασίες CCS καθώς εκφράζει την ενεργειακή απαίτηση του συστήματος. Η κυριότερη ενεργειακή απαίτηση προέρχεται από την ενέργεια που χρειάζεται ο αναβραστήρας για την αναγέννηση του διαλύτη. Η τιμή του δείκτη λοιπόν, βρίσκεται πάνω από το ανώτερο όριο των τιμών 2.3-3.92 MJ/kg CO_2 captured, καθώς έχει την τιμή 3,98, παρόλα αυτά, βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτό. Λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή συγκέντρωση CO_2 στα καυσαέρια (<3%mol), αυτή η τιμή θα μπορούσε να θεωρηθεί ικανοποιητική για αυτόν τον δείκτη απόδοσης (KPI). Εκτός αυτού, επιβεβαιώθηκε κατά την ανάλυση ευαισθησίας πως το σύστημα για υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας CO_2 στο ρεύμα καυσαερίων, έχει τιμή SRD μέσα στα επιτρεπτά πλαίσια. Φυσικά, υπάρχουν περιθώρια βελτιστοποίησης των απαιτήσεων ενέργειας του συστήματος αλλά αυτό δεν αποτελεί αντικείμενο μελέτης της εργασίας. Όσον αφορά το ποσοστό δέσμευσης, στις περισσότερες βιβλιογραφικές μελέτες απαντάται ποσοστό ίσο ή και μεγαλύτερο του 90% [38], [39], [51], [73], [74]. Επομένως μπορεί να ειπωθεί πως το σύστημα CCS με διαλύτη MDEA-PZ έχει προσομοιωθεί με τρόπο που δίνει ρεαλιστικά αποτελέσματα που συμφωνούν με την διεθνή βιβλιογραφία. Όσον αφορά την προσομοίωση που προτείνεται από την Aspen στο παράδειγμά της [73], εκείνη βασίζεται σε μια πιλοτική εγκατάσταση του Πανεπιστημίου του Kaiserslautern, επομένως δεν έχει βελτιστοποιηθεί για ελάχιστο θερμικό φορτίο του αναβραστήρα (5,39 MJ/kg). Παρόλα αυτά, το ποσοστό δέσμευσης που επιτυγχάνεται είναι ίσο με 91,1%. Ακόμα, η απαίτηση σε ρεύμα αναπλήρωσης MDEA είναι ίση με 0.086kg/h, για την PZ, 9,08E-04 kg/hκαι σε νερό διεργασίας ίση με 16.42kg/h. Στο κεφάλαιο της ενεργειακής ολοκλήρωσης θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα ενεργειακά αποτελέσματα της προτεινόμενης μονάδας, οι απαιτήσεις σε ψύξη και θέρμανση.

Τα αποτελέσματα που αφορούν την θερμική συμπεριφορά των στηλών φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 48: Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης απορρόφησης

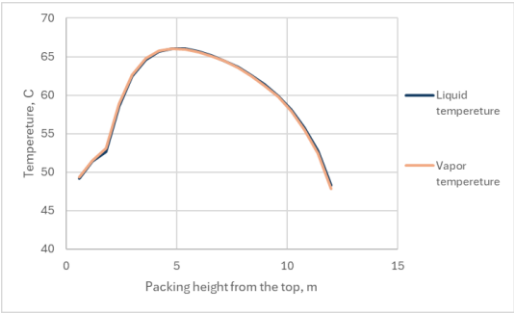
Και σε αυτή την περίπτωση το temperature bulge βρίσκεται στο επάνω τμήμα της στήλης λόγω του σχετικά χαμηλού λόγου ροής υγρού προς αερίου στη στήλη (L/V<5)[16]. Παρατηρείται όμως ότι δεν βρίσκεται τόσο ψηλά όσο στην περίπτωση το διαλύτη MEA, ενώ μία από τις διαφορές μεταξύ των δύο προσομοιώσεων είναι η απαιτούμενη παροχή του διαλύτη για την επίτευξη της επιθυμητής δέσμευσης, η οποία στην περίπτωση των MDEA-PZ είναι μεγαλύτερη. Αυξάνοντας λοιπόν την παροχή του διαλύτη στην στήλη, το προφίλ της θερμοκρασίας αλλάζει και το bulge μεταφέρεται στο κάτω μέρος της στήλης, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



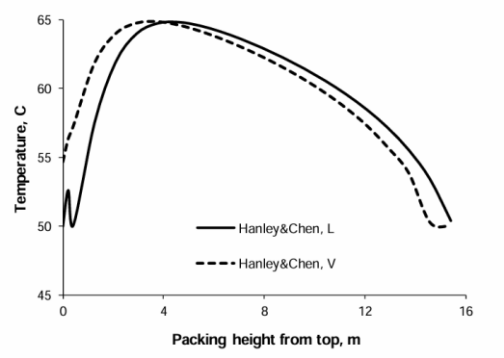
Διάγραμμα 49: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απορρόφησης (διερεύνηση ανάλογα με την παροχή του διαλύτη)

Οι Rochelle et al. δίνουν μία εμπεριστατωμένη τεκμηρίωση γιατί παρατηρείται αυτό το φαινόμενο. Το bulge παρατηρείται κοντά στην κορυφή της στήλης λόγω του χαμηλού λόγου L/G. Σε συνθήκες όπου το L/G είναι χαμηλό, η θερμότητα που παράγεται από την απορρόφηση του CO_2 (εξώθερμη αντίδραση), μεταφέρεται στην κορυφή της στήλης λόγω της θερμοχωρητικότητας του αερίου η οποία παίζει καθοριστικό ρόλο στην μεταφορά της θερμότητας. Οι χαμηλοί λόγοι L/G επιβάλλουν σημαντικές κινητήριες δυνάμεις προς την κορυφή της στήλης, και έτσι το bulge σε αυτό το σημείο δεν συντελεί στην δημιουργία κόμβου ανάσχεσης για μεταφορά θερμότητας. Επομένως, δεν επηρεάζεται η αποδοτικότητα του διαλύτη λόγω του θερμοκρασιακού μεγίστου κοντά στην κορυφή της στήλης. Σε μεσαίες τιμές του λόγου L/G, δημιουργείται bulge στο εσωτερικό της στήλης, καθώς ο διαλύτης μεταφέρει ένα σημαντικό μέρος της θερμότητας που παράγεται και η θερμότητα «παγιδεύεται» στην στήλη. Το bulge σε αυτή την περίπτωση αντιστοιχεί σε ένα pinch μεταφοράς θερμότητας, το οποίο περιορίζει την ικανότητα του διαλύτη να δεσμεύσει CO_2. Αυτή η κατάσταση έχει την δυνατότητα για τα μεγαλύτερα δυνητικά οφέλη από την αξιολόγηση πιο σύνθετων διατάξεων CCS, όπως στήλες με ενδιάμεση ψύξη (intercooling). Αυτό διότι, μέσω της ενδιάμεσης ψύξης θα συμβεί η απομάκρυνση του bulge που περιορίζει την μεταφορά μάζας. Τέλος, για περιπτώσεις υψηλού L/G, δηλαδή υψηλού lean loading, το bulge θα βρίσκεται προς τον πυθμένα της στήλης, καθώς σε αυτή την περίπτωση η περισσότερη θερμότητα που παράγεται μεταφέρεται από τον υγρό διαλύτη. Δηλαδή λαμβάνει χώρα η αντίστροφη διαδικασία από ότι προηγουμένως. Σε αυτές τις περιπτώσεις το bulge είναι σε χαμηλότερη θερμοκρασία, όπως και στην παρούσα μελέτη (63ºC αντί για 66). Στο bulge βρίσκεται και το pinch μεταφοράς μάζας, αλλά η χαμηλή θερμοκρασία και η εγγύτητά της στο «πλούσιο» σε CO_2, άκρο της στήλης, έχουν ως αποτέλεσμα μια απόδοση πολύ κοντά σε αυτή μιας ισοθερμοκρασιακής στήλης. Επομένως, η ενδιάμεση ψύξη θα παρέχει περιορισμένα οφέλη σε αυτή την περίπτωση [78]. Επομένως, συμπεραίνεται πως ιδανικά, θα πρέπει να επιδιώκεται το temperature bulge να βρίσκεται στο πάνω μέρος της στήλης και σίγουρα όχι στο μέσο.

Το προφίλ θερμοκρασίας είναι επίσης παρόμοιο με αυτό που παρουσιάζεται από το Aspen Plus στο template τους [73]. Επιπλέον, η μεταβολή της θερμοκρασίας σε όλη τη στήλη δείχνει ότι το σύνολο των αντιδράσεων λαμβάνει χώρα σε κάθε εικονικό "στάδιο" της στήλης, αφού οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες.

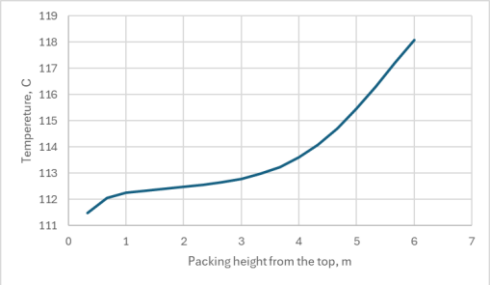


Διάγραμμα 50: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απορρόφησης σε σχέση με την απόσταση από την κορυφή της στήλης



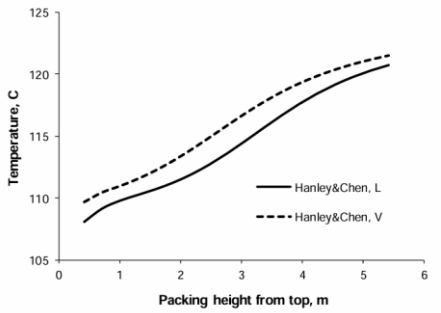
Διάγραμμα 51: Προφίλ θερμοκρασίας στήλης απορρόφησης του Aspen Plus template [73]

Παρακάτω παρατίθεται το προφίλ θερμοκρασιών της στήλης απογύμνωσης.



Διάγραμμα 52: Προφίλ θερμοκρασίας στην στήλη απογύμνωσης με βάση την απόσταση από τον πυθμένα

Η θερμοκρασία στον πυθμένα της στήλης απογύμνωσης είναι κάτω από το όριο των 125ºC και υπάρχει και μία μεταβολή της θερμοκρασίας μέσα στην στήλη, που υποδεικνύει πως οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα. Και εδώ παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη της προσομοίωσης του Aspen Plus.



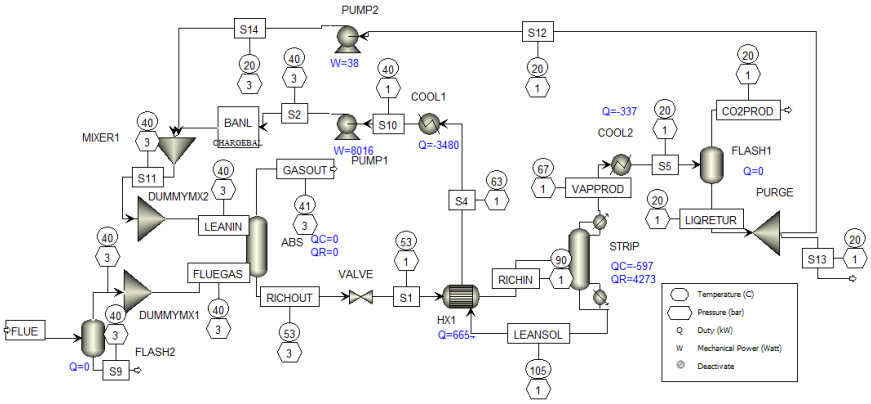
Διάγραμμα 53: Προφίλ θερμοκρασίας template του Aspen Plus στην στήλη απογύμνωσης με βάση την απόσταση από τον πυθμένα [73]

4.5 Προσομοίωση με διαλύτη K_2CO_3

Στη παρούσα ενότητα θα περιγραφεί ο σχεδιασμός της διεργασίας δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, με διαλύτη 30%wt. K_2CO_3, η οποία προσομοιώθηκε σε λογισμικό Aspen Plus V14. Ο συγκεκριμένος διαλύτης δεν είναι τόσο διαδεδομένος όσο τα διαλύματα αμινών, στον κλάδο του OCCS, επομένως οι βιβλιογραφικές μελέτες είναι ακόμα πιο περιορισμένες, ειδικά στο κομμάτι του σχεδιασμού μίας διεργασίας στο Aspen Plus. Παρόλα αυτά, έχει σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές, λόγω των πλεονεκτημάτων του έναντι στα παραδοσιακά διαλύματα αμινών.

4.5.1 Διάγραμμα ροής στο Aspen Plus και σχεδιαστικές παράμετροι

Το διάγραμμα ροής στο Aspen Plus με διαλύτη MDEA-PZ παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 23: Διάγραμμα ροής διεργασίας δέσμευσης CO2 με διαλύτη K_2CO_3

Ομοίως ισχύουν όσα αναφέρθηκαν στις προηγούμενες δύο προσομοιώσεις, περί προ-επεξεργασίας των καυσαερίων για την απομάκρυνση των NOx και SOx, τα οποία επηρεάζουν ακόμα και τον διαλύτη K_2CO_3, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν διαλύτης σε στήλη scrubber.

Στην μονάδα CCS, με διαλύτη K_2CO_3, υπάρχουν μερικές διαφορές σε σχέση με τις δύο μονάδες με αμίνες ως διαλύτες. Αρχικά, δεν υπάρχουν ρεύματα αναπλήρωσης του διαλύτη, καθώς το K_2CO_3 είναι διαλυτό άλας και δεν εξατμίζεται, ενώ και σαν ένωση δεν είναι επιρρεπές στην υποβάθμιση, θερμική ή οξειδωτική (thermal & oxidative degradation), όπως του διαλύτες με βάση αμίνες [34]. Ακόμα, δεν υπάρχει και ρεύμα αναπλήρωσης του νερού διεργασίας, καθώς όλη η απαιτούμενη ποσότητα, καλύπτεται από την ανακύκλωση ρευμάτων της διεργασίας. Αυτό δεν είναι κάτι ασυνήθιστο, καθώς έχουν προταθεί διατάξεις για μονάδες CCS, οι οποίες λειτουργούν χωρίς κάποια ανάγκη σε αναπλήρωση κάποιου ρεύματος λόγω απωλειών διαλύτη/νερού [45], [79]. Ακόμα, εισήχθη το Block Chargeball, το οποίο συμβάλλει στην απαλοιφή των συγκεντρώσεων των ιόντων, τα οποία είναι σε επίπεδα ίχνους, και δημιουργούν προβλήματα σύγκλισης στην προσομοίωση. Τέλος, εισήχθη ένα ακόμα δοχείο διαχωρισμού τύπου flash στην αρχή της διεργασίας. Αυτό συνέβη κατά την προσπάθεια να κλείσει ο βρόχος ανακύκλωσης του διαλύτη. Παρατηρήθηκε πως το ρεύμα του διαλύτη LEANSOL περιείχε μεγαλύτερη ποσότητα νερού από εκείνη του διαλύτη στην είσοδο, LEANIN. Αυτή η ποσότητα νερού προέρχεται από τα καυσαέρια, και για αυτό επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός μέσω flash για την απομάκρυνση της περίσσειας του νερού. Πράγματι, αυτό το

βήμα, σε συνδυασμό με την μεθοδολογία επίτευξης κλειστού βρόχου ανακύκλωσης του ρεύματος διαλύτη (η οποία έχει περιγραφεί στην προσομοίωση με MEA), οδήγησε στην τελική προσομοίωση, με συνδεδεμένο το ρεύμα ανακύκλωσης. Σε πολλές μελέτες αυτό το δοχείο διαχωρισμού είτε σχεδιάζεται εξ' αρχής, είτε στην θέση του σχεδιάζεται μία στήλη στην οποία τα καυσαέρια ψύχονται με νερό, και απομακρύνονται κάποιες προσμίξεις και μία ποσότητα του επιπλέον νερού των καυσαερίων. Αυτή η στήλη συνήθως ονομάζεται quench column και λειτουργεί σαν ένας εναλλάκτης θερμότητας, όπου η ανταλλαγή θερμότητας γίνεται με απευθείας επαφή των δύο ρευστών. Στις προηγούμενες προσομοιώσεις δεν κρίθηκε απαραίτητος ο σχεδιασμός της καθώς η ψύξη των καυσαερίων επιτυγχάνεται με παράλληλη ανάκτηση θερμότητας και η ποσότητα του νερού σε αυτά που μπορεί να απαχθεί (χωρίς υπερβολικό κόστος) δεν είναι σημαντική (2,25%wt. του ρεύματος καυσαερίων στην περίπτωση του διαλύτη K_2CO_3, δηλαδή κάτω από 2ton/h).

Η δέσμευση με υδατικό διάλυμα K_2CO_3 πραγματοποιείται είτε σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (Hot Carbonate CO_2 Absorption) ή σε παρόμοιες συνθήκες με τις διεργασίες δέσμευσης με αμίνες, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Στην παρούσα μελέτη επιλέγεται η δεύτερη επιλογή, καθώς το κόστος συμπίεσης των καυσαερίων (συμπίεση μέχρι και στα 22bar [80]) είναι πολύ υψηλό, ενώ δεν υπάρχει και η δυνατότητα για την κάλυψη των αναγκών ενός επιπλέον αεροσυμπιεστή στην διάταξη, τόσο ενεργειακά όσο και χωροταξικά. Οι συμπιεστές του προϊόντος CO_2 μετά την δέσμευση στην διάταξη συμπίεσης, καλούνται να διαχειριστούν σημαντικά μικρότερη ποσότητα αερίου σε σχέση με τα αρχικά καυσαέρια, τα οποία είναι κατά 23 τουλάχιστον φορές περισσότερα, κατά μάζα. Βέβαια, λόγω των χαμηλών ρυθμών αντίδρασης του K_2CO_3, δεν συνηθίζεται να πραγματοποιείται η διεργασία σε χαμηλές πιέσεις. Παρόλα αυτά υπάρχουν μελέτες στην βιβλιογραφία που δείχνουν πως είναι εφικτό, με μικρότερη διαφορά πίεσης μεταξύ της στήλης απορρόφησης και απογύμνωσης και πιέσεις στην στήλη απορρόφησης ακόμα και 1bar [81], [82], [83], [84].

Για την στήλη απορρόφησης επιλέγεται πίεση 3bar, καθώς είναι η υψηλότερη δυνατή πίεση που μπορεί να επιτευχθεί μέσω τροποποίησης του ρεύματος καυσαερίων χωρίς την προσθήκη κάποιου συμπιεστή και θερμοκρασία 41-55ºC. Η πίεση στην στήλη απογύμνωσης επιλέγεται σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ελάχιστη δυνατή, ίση με 1bar και θερμοκρασία κοντά στους 100ºC. Σε πολλές μελέτες και βιομηχανικές εφαρμογές η πίεση στην στήλη απορρόφησης μπορεί να βρίσκεται και κάτω από την μία ατμόσφαιρα ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη ανάκτηση [81], [82], [83], [84]. Παρόλα αυτά, όπως είναι ήδη γνωστό, αυτό οδηγεί σε αυξημένα κόστη συμπίεσης στην συνέχεια. Οι υπόλοιπες συνθήκες, πρέπει να οριστούν μετά τον ορισμό του θερμοδυναμικού μοντέλου, καθώς πρέπει να δημιουργηθεί ένα μοντέλο που να περιγράφει το σύστημα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και τιμών loading, καθώς τα προτεινόμενα μοντέλα από το Aspen Plus, αφορούν μόνο το Hot Carbonate CO_2 Absorption. Δηλαδή είναι εφαρμόσιμα σε εύρος θερμοκρασιών 70-140ºC και πιέσεις έως 10 bar[41]. Ο διαλύτης επιλέγεται να έχει σύσταση 30%wt. K_2CO_3 για λόγους σύγκρισης με τις προηγούμενες δύο προσομοιώσεις, αλλά και επειδή για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, άνω του 40%wt., παρατηρείται το φαινόμενο της κατακρήμνισης στερεού άλατος διττανθρακικού καλίου, δημιουργώντας προβλήματα στην διεργασία [34].

4.5.2 Σχεδιασμός διεργασίας CCS με διαλύτη 30%wt. K_2CO_3 στο Aspen Plus

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία του σχεδιασμού της προσομοίωσης, πρέπει να αναφερθούν μερικές παραδοχές που λαμβάνουν χώρα για αυτή και τις επόμενες δύο προσομοιώσεις:

- Το σύστημα εξετάζεται στα πλαίσια της μόνιμης κατάστασης, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι χρόνοι εκκίνησης και τερματισμού καθώς και η λειτουργία του σε αυτά τα διαστήματα.
- Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, τα καυσαέρια έχουν υποστεί προ-επεξεργασία για την απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων. Επομένως οι συγκεντρώσεις των SO_2, H_2S, CO, NO, NO_2 θεωρούνται μηδενικές.
- Η διεργασία απορρόφησης θεωρείται αδιαβατική.
- Γίνεται χρήση του νόμου του Henry για τα αέρια συστατικά του συστήματος (H_2S, CO_2, O_2, N_2)
- Λαμβάνεται υπόψιν η δημιουργία-κατακρήμνιση στερεού άλατος

Ακόμα, το μοντέλο του παραδείγματος στο οποίο βασίζεται η προσομοίωση περιλαμβάνει:

- Πραγματικά χημικά είδη (true components), συμπεριλαμβανομένων των ιόντων
- Κινητική των αντιδράσεων με βάση τη συγκέντρωση
- Μοντέλα μεταφοράς ιδιοτήτων ηλεκτρολυτών
- Μοντέλα βασισμένα στο ρυθμό (rate-based) για τη στήλη απορρόφησης και τη στήλη απογύμνωσης με πληρωτικό υλικό

4.5.2.1 *Χημικά είδη και αρχή της προσομοίωσης*

Όπως και προηγουμένως, δημιουργείται ένα νέο αρχείο στο Aspen Plus. Αυτή την φορά, επειδή δεν υπάρχει κάποιο template του Aspen Plus που να ικανοποιεί πλήρως τις ανάγκες του προβλήματος, επιλέγεται εκείνο που μπορεί να παραμετροποιηθεί πιο εύκολα σε αυτές. Αυτό είναι ένα template που περιγράφει την δέσμευση όξινων αερίων (CO_2 και H_2S), με διαλύτη K_2CO_3, με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου ELECNRTL, σε χαμηλές πιέσεις (η άλλη επιλογή αφορά την διεργασία σε υψηλές πιέσεις, επομένως δεν μπορεί να επιλεχθεί). Χρησιμοποιώντας ως βάση το template αυτό λοιπόν, γίνεται η επιλογή των χημικών ειδών της προσομοίωσης, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 26: Πίνακας χημικών ειδών στο Aspen Plus για την προσομοίωση με διαλύτη K_2CO_3

Component ID	**Type**	**Component Name**	**Alias**	**CAS Number**
N_2	Conventional	NITROGEN	N_2	7727-37-9
H_2O	Conventional	WATER	H_2O	7732-18-5
CO_2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO_2	124-38-9
KOH	Conventional	POTASSIUM-HYDROXIDE	KOH	1310-58-3
H_3O^+	Conventional	H_3O^+	H_3O^+	
OH^-	Conventional	OH^-	OH^-	
HCO_3^-	Conventional	HCO_3^-	HCO_3^-	
CO_3^{2-}	Conventional	CO_3^{2-}	CO_3^{2-}	
K^+	Conventional	K^+	K^+	
H_2S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H_2S	7783-06-4
HS^-	Conventional	HS^-	HS^-	
S^{2-}	Conventional	S^{2-}	S^{2-}	
K_2CO_3	Conventional	POTASSIUM-CARBONATE	K_2CO_3	584-08-7
$KHCO_3$	Conventional	POTASSIUM-BICARBONATE	$KHCO_3$	298-14-6
O_2	Conventional	OXYGEN	O_2	7782-44-7
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO	630-08-0
H_2	Conventional	HYDROGEN	H_2	1333-74-0
CH_4	Conventional	METHANE	CH_4	74-82-8
$K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$	Solid	$K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$	$K_2CO_3 \cdot 1.5W$	
$KHCO_3$-CR	Solid	POTASSIUM-BICARBONATE	$KHCO_3$	298-14-6

4.5.2.2 *Θερμοδυναμικό μοντέλο*

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε διαφέρει από αυτό που χρησιμοποιείται στο template, καθώς δεν μπορεί να ικανοποιήσει τις συνθήκες της προσομοίωσης. Επομένως πρέπει αυτό να παραμετροποιηθεί με παρόμοιο τρόπο όπως έγινε και στην προσομοίωση με διαλύτη MDEA-PZ. Η διαφορά είναι πως εδώ θα χρειαστεί να επιλεχθούν εκ νέου παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας, μεταξύ άλλων παραμέτρων και όχι απλώς να συμπληρωθούν παράμετροι που λείπουν από το μοντέλο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός νέου θερμοδυναμικού μοντέλου βασισμένο επάνω σε αυτό που προτείνεται από το Aspen Plus. Για λόγους συμφωνίας των αποτελεσμάτων με την βιβλιογραφία, και για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων, επιλέγεται να γίνει χρήση παραμέτρων από μοντέλα τα οποία έχουν προταθεί και αναγνωριστεί για την εγκυρότητά τους από την διεθνή βιβλιογραφία. Οι πιο σημαντικές μελέτες στον χώρο της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης για μίγματα που περιέχουν K_2CO_3-H_2O-CO_2, είναι από τους Hilliard και Rochelle [85], [86]. Στις μελέτες τους (δημοσιεύσεις & PhD) παρουσιάζουν ένα μοντέλο Electrolyte NRTL στο Aspen Plus για την ακριβή θερμοδυναμική περιγραφή ενός υδατικού ηλεκτρολυτικού συστήματος, διαλύτη K_2CO_3 ή μιγμάτων του διαλύτη όπως PZ–K_2CO_3 ή MEA-PZ–K_2CO_3, για την απορρόφηση και απογύμνωση CO_2 από καυσαέρια μονάδας παραγωγής ενέργειας. Τα μοντέλα αυτά είναι επιβεβαιωμένα με πειραματικά δεδομένα και οι τιμές των παραμέτρων έχουν προκύψει μέσω παλινδρόμησης για εύρος θερμοκρασιών, περιεκτικότητας του διαλύτη σε K_2CO_3 και για μεγάλα εύρη CO_2 loading. Επομένως, επιλέγεται να ληφθούν οι τιμές των παραμέτρων από μελέτες και άρθρα τα οποία έχουν βασιστεί επάνω στα προαναφερθέντα. Χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των παραμέτρων PC-SAFT, των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης ELECNRTL, παραμέτρων αλληλεπίδρασης μορίου-ιόντος κ.α., από την μελέτη των Kaur και Chen [87]. Καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (273,15-473,15K), συγκεντρώσεις του ανθρακικού καλίου μέχρι το σημείο κορεσμού, και τιμές Loading στο εύρος 0-3.6, το μοντέλο αναπαριστά ικανοποιητικά όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος στην υγρή φάση, ενώ οι ιδιότητες της ατμώδους

φάσης υπολογίζονται από την καταστατική εξίσωση PC-SAFT. Εκτός από την χρήση των παραμέτρων της βιβλιογραφίας για την δημιουργία αυτού του νέου μοντέλου, γίνεται και ενημέρωση των ήδη υπαρχόντων τιμών που λαμβάνονται από τις βάσεις δεδομένων του Aspen Plus με νεότερα δεδομένα. Αυτό το βήμα δεν είναι απαραίτητο καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις οι τιμές είναι ίδιες, αλλά αποτελεί ορθή πρακτική καθώς το template είναι βασισμένο σε παλαιότερες βάσεις δεδομένων, επομένως δεν βλάπτει οι επικαιροποίησή τους. Λόγω του μεγάλου όγκου των δεδομένων, επιλέγεται να μην παρατεθούν οι πίνακες με τις επιλεγμένες τιμές των παραμέτρων, καθώς για την εύρεσή τους μπορεί να ανατρέξει κανείς στην βιβλιογραφία που αναφέρθηκε, και ακολουθώντας την διαδικασία που περιεγράφηκε να αντλήσει τα δεδομένα αυτά.

4.5.2.3 *Χημικές αντιδράσεις*

Έχοντας ορίσει το θερμοδυναμικό μοντέλο και τις παραμέτρους του, μπορεί στην συνέχεια να οριστεί η χημεία του συστήματος και οι χημικές αντιδράσεις. Στις προηγούμενες προσομοιώσεις, οι αντιδράσεις χωρίζονται στις αντιδράσεις ισορροπίας, οι οποίες περιγράφουν την χημεία του συστήματος και τις αντιδράσεις κινητικής, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στις στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης. Στην περίπτωση του K_2CO_3 υπάρχει ακόμα μία κατηγορία αντιδράσεων, η οποία ορίζει την χημεία του συστήματος. Αυτή περιλαμβάνει τις αντιδράσεις διάσπασης του ανθρακικού καλίου (Dissociation reactions).

Οι αντιδράσεις λαμβάνονται από το λογισμικό Aspen Plus [83] και χωρίζονται στις τρεις κατηγορίες που αναφέρθηκαν :

Equilibrium Reactions

1) $CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$
2) $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^2$
3) $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
4) $H_2O + H_2S \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$
5) $H_2O + HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$

Dissociation reactions

6) $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$
7) $K_2CO^3 \rightarrow 2\,K^+ + CO_3^{2-}$
8) $KHCO_3 \rightarrow K^+ + HCO_3^-$

Kinetic reactions

9) $CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$
10) $HCO_3^- \leftrightarrow CO_2 + OH^-$

Οι παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται και στην βιβλιογραφία [88], και οι παράμετροι υπολογισμού των σταθερών ισορροπίας, είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 27: Θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι για τον υπολογισμό των σταθερών ισορροπίας για τις αντιδράσεις του συστήματος H_2O-K_2CO_3-CO_2 [34], [83], [88]

Parameter	**Reaction 1**	**Reaction 2**	**Reaction 3**	**Reaction 4**	**Reaction 5**
A	231,465	216,05	132,899	214,582	-9,742
B	-12092,1	-12431,7	-13445,9	-12995,4	-8585,47
C	-36,7816	-35,4819	-22,4773	-33,5471	0
D	0	0	0	0	0

Η σταθερά ισορροπίας για κάθε αντίδραση υπολογίζεται κατά τα γνωστά. Οι αντιδράσεις ισορροπίας ορίζονται στο πεδίο Chemistry με το όνομα K2CO3.

Στην συνέχεια, ορίζεται το πακέτο κινητικών αντιδράσεων, του συστήματος για τις δύο στήλες. Επειδή η κινητική της αντίδρασης μεταβάλλεται λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας, ορίζονται δύο σετ κινητικών αντιδράσεων με διαφορετικές κινητικές παραμέτρους. Το ένα σετ αφορά τις αντιδράσεις στην στήλη απορρόφησης και το δεύτερο τις αντιδράσεις την στήλη απογύμνωσης. Το σετ που αφορά την στήλη απορρόφησης ονομάζεται R2 και εκείνο που εφαρμόζεται στην στήλη απογύμνωσης K2CO3-R. Οι κινητικές παράμετροι k, E παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 28: Παράμετροι k, E που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus

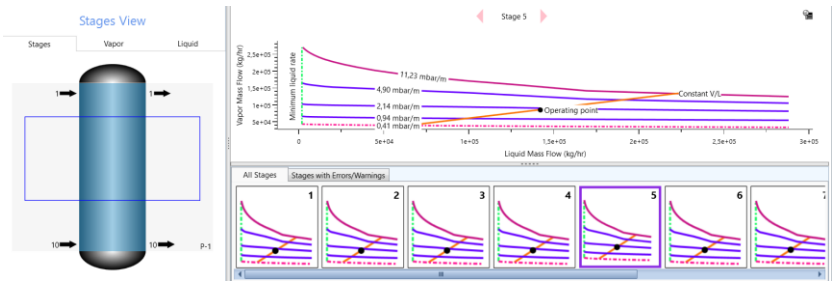
	Parameter	k_j	E_j**(kj/mol)**
Absorber*[89]*	**Reaction 9**	6,19e+14	48,62
	Reaction 10	2,38e+17	123,305
Stripper*[83]*	**Reaction 9**	1,33e+17	55,47
	Reaction 10	6,63e+16	107,417

4.5.2.4 *Ορισμός ρευμάτων και σχεδιαστικών παραμέτρων για την στήλη απορρόφησης*

Το ρεύμα των καυσαερίων ονομάζεται αρχικά FLUE, και είναι πανομοιότυπο με το ρεύμα FLUEGAS των προηγούμενων περιπτώσεων, με την διαφορά ότι βρίσκεται σε πίεση 3 bar αντί για 2. Αυτό επιτρέπεται μέσω της τροποποίησης των συνθηκών απόρριψης των καυσαερίων στο διάγραμμα ροής του ενεργειακού συστήματος του πλοίου, και η πίεση των τριών bar είναι η μέγιστη πίεση που μπορεί να επιτευχθεί χωρίς να επηρεάζεται η απόδοση των κινητήρων και επομένως να επηρεάζεται η λειτουργία του πλοίου. Αυτό πραγματοποιείται για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, δηλαδή να μπορέσει να επιτευχθεί η ανακύκλωση του ρεύματος διαλύτη καθώς δεν ικανοποιούνταν τα ισοζύγια μάζας λόγω περίσσειας νερού στο σύστημα. Έπειτα το ρεύμα FLUEGAS, απαλλαγμένο από την περίσσεια νερού εισέρχεται στην στήλη σε θερμοκρασία 40ºC και πίεση 3bar η οποία όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως είναι μέσα στο σύνηθες θερμοκρασιακό εύρος. Έπειτα ορίζεται το ρεύμα του διαλύτη, στις ίδιες συνθήκες. Το ρεύμα έχει σύσταση 27% K_2CO_3 και 3%KOH wt., για λόγους σύγκλισης, καθώς το Aspen Plus, χωρίς την ύπαρξη έστω και μίας μικρής ποσότητας KOH δεν θα μπορούσε να πραγματοποιήσει του υπολογισμούς για τις χημικές αντιδράσεις. Η ποσότητα του CO_2 που βρίσκεται στον διαλύτη, ομοίως για λόγους σύγκλισης όπως έχει αναφερθεί και στις προηγούμενες προσομοιώσεις είναι 2,4%wt. . Όπως έχει αναφερθεί, δεν υπάρχουν ρεύματα αναπλήρωσης, ή ρεύματα νερού διεργασίας καθώς δεν είναι αναγκαία.

Στη συνέχεια προσομοιάζεται η στήλη απορρόφησης όπως και προηγουμένως. Οι διαφοροποιήσεις εντοπίζονται στο γεγονός ότι λόγω της ιδιαίτερης δυσκολίας στην σύγκλιση

της στήλης λόγω και των αντιδράσεων των στερεών αλάτων, επιλέχθηκε η μοντελοποίηση της διεργασίας με 10 βαθμίδες, ώστε να μειωθεί το υπολογιστικό κόστος και να γίνει δυνατή η σύγκλιση. Επιλέγεται το σετ αντιδράσεων R2 και τροποποιήθηκε το πεδίο του Convergence όπως προηγουμένως,. Το κομμάτι του rate based modelling, γίνεται όπως προηγουμένως, με την τιμή του reaction condition factor να παραμένει στο 0,5 σύμφωνα με το template και του interfacial area factor να παραμένει ίση με την μονάδα. Οι υπόλοιπες παράμετροι ορίζονται κατά τα γνωστά. Όσον αφορά το πληρωτικό υλικό, δεν υπάρχει κάποια επιλογή που υπερέχει έναντι των υπολοίπων, βάσει της βιβλιογραφίας, επομένως επιλέγεται το πληρωτικό υλικό να είναι ίδιο με την προσομοίωση του Aspen Plus. Το πληρωτικό υλικό επομένως είναι του τύπου MELLAPAK® 350Y της Sulzer. Οι διαστάσεις της στήλης επιλέγονται στα 10m ύψος και 3m διάμετρος, καθώς με αυτές τις τιμές μπορούσε να συγκλίνει χωρίς σφάλματα η προσομοίωση και να επιτευχθούν οι επιθυμητές αποδόσεις. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν με στόχο την επίτευξη ομαλής ροής ρευστών εντός της στήλης, και τον βέλτιστο διαχωρισμό. Οι μελέτες της βιβλιογραφίας για CCS με χρήση ανθρακικού καλίου για εφαρμογή σε πλοία είναι περιορισμένες επομένως δεν μπορεί να γίνει κάποια αντιπροσωπευτική σύγκριση. Μία μελέτη που έχει δημοσιευτεί σε αυτό το αντικείμενο, χρησιμοποιεί στήλη 8m και 2,6m ύψους και διαμέτρου αντίστοιχα, για την επεξεργασία της μισής ποσότητας καυσαερίων [90]. Με βάση αυτό αλλά και τις προηγούμενες μελέτες, μπορεί να ειπωθεί πως οι συγκεκριμένες διαστάσεις που επιλέχθηκαν είναι λογικές και εντός του φυσιολογικού πλαισίου. Ακόμη, η προσέγγιση πλημμύρισης είναι 63,83%, επομένως δεν υπάρχει ανησυχία για φαινόμενα πλημμύρισης. Η ομαλή υδροδυναμική συμπεριφορά της στήλης παρουσιάζεται μέσα από τα hydraulic plots παρακάτω:



Εικόνα 24: Hydraulic plots στήλης απορρόφησης

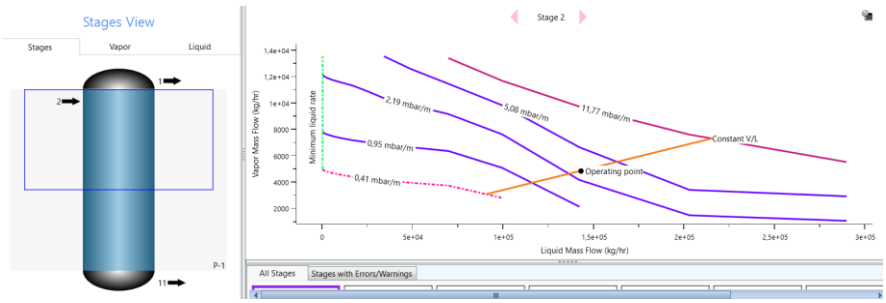
Τέλος, πρέπει να οριστούν οι προδιαγραφές σχεδιασμού της στήλης ή αλλιώς, design spec. Το design spec θα έχει να κάνει με την ρύθμιση της ποσότητας διαλύτη που θα παρέχεται αυτόματα από το λογισμικό, για την επίτευξη μίας καθορισμένης τιμής δέσμευσης CO_2 (mole/mass recovery) ή μίας καθορισμένης τιμής CO_2 loading. Και με τους δύο τρόπους, μπορεί να επιτευχθεί η δημιουργία ενός δυναμικού συστήματος, όπου η αλλαγή της τροφοδοσίας να μην επηρεάζει την διεργασία απορρόφησης. Το mass recovery του CO_2 αυτή την φορά, λόγω της φύση του διαλύτη, ο οποίος δεν έχει την ίδια απόδοση δέσμευσης με τις αμίνες, λόγω πιο αργής κινητικής, ορίζεται στο 86%wt. .

4.5.2.5 *Ορισμός ρευμάτων και σχεδιαστικών παραμέτρων για την στήλη απογύμνωσης*

Ομοίως και με τις προηγούμενες προσομοιώσεις, το ρεύμα πυθμένα της στήλης απορρόφησης, εισέρχεται στην στήλη απογύμνωσης αφότου εναλλάξει θερμότητα με το ρεύμα πυθμένα της στήλης απογύμνωσης. Πρώτα όμως, θα εκτονωθεί σε πίεση 1bar ώστε να μπορέσει να

πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός, λόγω της επίδρασης της αλλαγής πίεσης. Το ρεύμα φτάνει σε θερμοκρασία 90ºC, το οποίο επαρκεί για την είσοδό του στην στήλη απογύμνωσης.

Η στήλη ορίζεται όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις , με την διαφοροποίηση ότι έχει 11 βαθμίδες, για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην στήλη απορρόφησης. Το σετ αντιδράσεων που επιλέγεται είναι το K2CO3-R, που ορίστηκε προηγουμένως και μπορεί να περιγράψει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτές τις θερμοκρασίες, και ορίζεται στις βαθμίδες 2-10 κατά τα γνωστά. Οι παράμετροι λειτουργίας της στήλης, που χρησιμοποιούνται και στα design specs είναι οι ίδιες με προηγουμένως και ορίζονται με τον ίδιο τρόπο. Όσον αφορά το rate-based μοντέλο, η τιμή του reaction condition factor αυξάνεται σε 1 ενώ οι υπόλοιπες τιμές των παραμέτρων είναι ίδιες με την στήλη απορρόφησης και ορίζονται όπως και στις άλλες δύο προσομοιώσεις. Επιλέγεται και εδώ το πληρωτικό υλικό MELLAPAK® 350Y της Sulzer και οι διαστάσεις υπολογίστηκαν για την στήλη είναι 6m ύψος και 1,3m διάμετρος. Παρακάτω παρατίθεται και το hydraulic plot της στήλης που αποδεικνύει την καλή υδροδυναμική της συμπεριφορά.



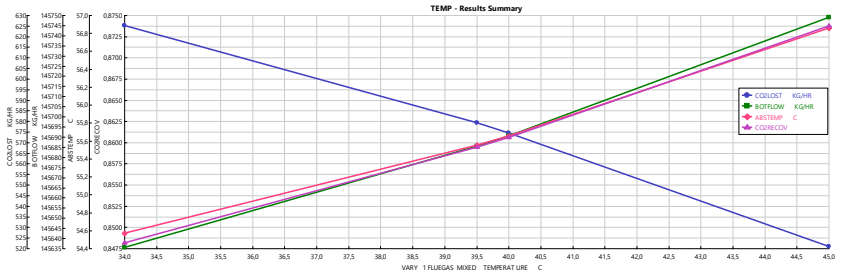
Εικόνα 25: Hydraulic plots του Stripper

Τα design specs της στήλης απορρόφησης ορίζονται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως και στην προσομοίωση με διαλύτη MEA. Οι τιμές στόχοι είναι 0,275 για το CO_2 loading και 88,45% wt. CO_2 στο ρεύμα κορυφής της στήλης VAPPROD. Η απόκλιση στην τιμή του mass fraction με τις άλλες δύο προσομοιώσεις οφείλεται στην χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας της στήλης απορρόφησης, που οδηγεί στην εξάτμιση μικρότερης ποσότητας νερού και επομένως το αέριο προϊόν έχει λιγότερη υγρασία σε σχέση με τις περιπτώσεις των αμινών. Αυτή η ποσότητα νερού που δεν «φεύγει» από το σύστημα είναι και εκείνη που δημιούργησε την ανάγκη για την προσθήκη του flash πριν από την στήλη απορρόφησης, για την ικανοποίηση των ισοζυγίων μάζας. Όπως έχει αναφερθεί, τα ρεύματα ανακύκλωσης κλείνουν σύμφωνα με την μεθοδολογία που έχει παρουσιαστεί στην ενότητα της προσομοίωσης με διαλύτη MEA.

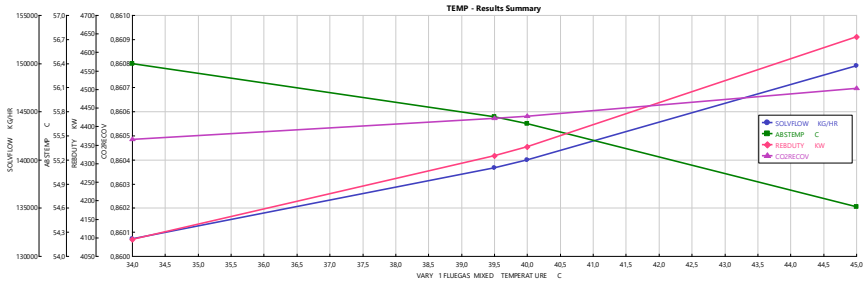
4.5.2.6 *Ανάλυση ευαισθησίας*

Η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιείται με τον ακριβώς ίδιο τρόπο και μεθοδολογία με την οποία πραγματοποιήθηκε στις δύο προηγούμενες προσομοιώσεις. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αναλύσεις ευαισθησίας ανά κατηγορία μεταβλητών.

Επίδραση της θερμοκρασίας



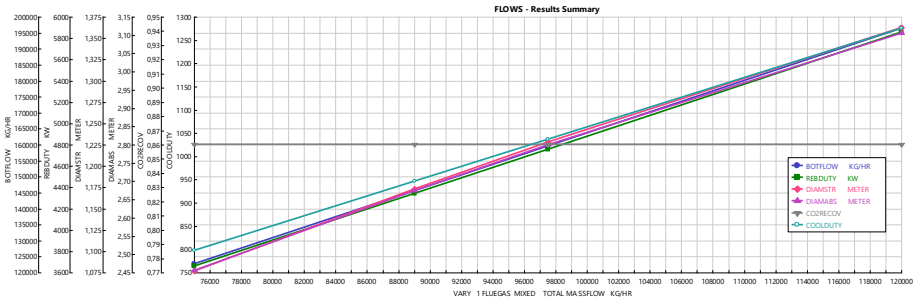
Διάγραμμα 54: Επίδραση της θερμοκρασίας των καυσαερίων (απενεργοποιημένο design spec)



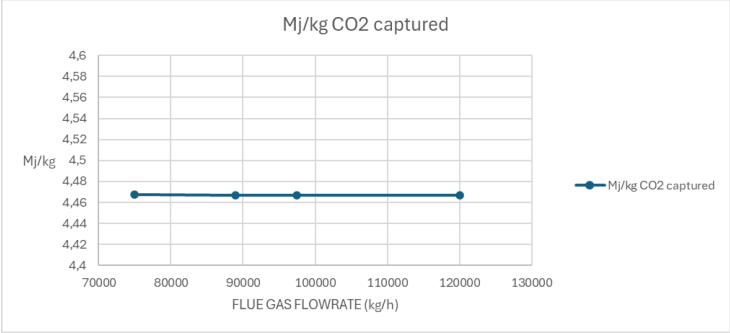
Διάγραμμα 55: Επίδραση της θερμοκρασίας των καυσαερίων (ενεργοποιημένο design spec)

Παρατηρείται πως στην περίπτωση που δεν είναι ενεργοποιημένη η προδιαγραφή λειτουργίας για την στήλη απορρόφησης, το σύστημα δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από την μεταβολή της θερμοκρασίας της τροφοδοσίας. Παρόλα αυτά, υψηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται να ευνοούν τις αντιδράσεις, καθώς η θερμοκρασία της στήλης απορρόφησης παραμένει στο επιθυμητό εύρος λειτουργίας. Ακόμα, η ανάκτηση παραμένει πάνω από το 84% ακόμα και για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όταν ενεργοποιηθεί το design specification, η ανάκτηση παραμένει σχεδόν σταθερή με μία ελαφρώς αυξητική τάση, η οποία είναι σχεδόν αμελητέα. Σημαντική αύξηση παρατηρείται στην παροχή του διαλύτη ώστε να τηρηθεί η προδιαγραφή λειτουργίας και κατά συνέπεια αυξάνεται το φορτίο του αναβραστήρα. Μία τέτοια αύξηση δεν συνοδεύεται από ανάλογη αύξηση της δεσμευόμενης ποσότητας του CO_2 και επομένως θα οδηγήσει στην αύξηση του SRD. Λόγω των δύο αντικρουόμενων πορισμάτων από τις δύο αυτές αναλύσεις, επιλέγεται μία τιμή θερμοκρασίας εισόδου στην μέση του εύρους και για αυτό επιλέχθηκε η τιμή των 40ºC. Στην περίπτωση του ρεύματος διαλύτη, το design spec δεν μπορεί να είναι ενεργοποιημένο καθώς αυτό είναι το ρεύμα το οποίο μεταβάλει και άρα θα οδηγήσει σε σφάλμα σύγκλισης, όπως έχει εξηγηθεί και προηγουμένως. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης προκύπταν με προειδοποιήσεις λόγω σφαλμάτων σύγκλισης του προγράμματος επομένως επιλέχθηκε να μην χρησιμοποιηθούν.

Επίδραση των παροχών της τροφοδοσίας

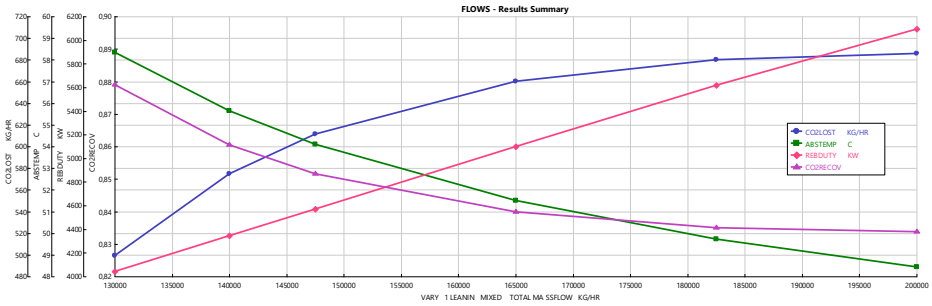


Διάγραμμα 56: Επίδραση της παροχής καυσαερίων (design spec ενεργοποιημένο)

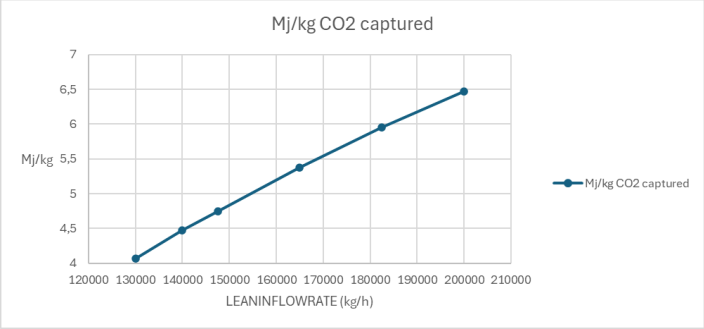


Διάγραμμα 57: Επίδραση της παροχής καυσαερίων στο SRD (design spec ενεργοποιημένο)

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα η μεταβολή της παροχής των καυσαερίων στο σύστημα με τις προδιαγραφές λειτουργίας ενεργοποιημένες δεν έχει καμία επίδραση στην απόδοση και την ομαλή λειτουργία του, γεγονός που είναι αναμενόμενο. Με την απενεργοποίηση των προδιαγραφών λειτουργίας, το σχεδιασμένο σύστημα δεν μπορεί να επιλυθεί χωρίς προειδοποιήσεις σε μεγάλο εύρος παροχών.



Διάγραμμα 58: Επίδραση της παροχής του ρεύματος του διαλύτη

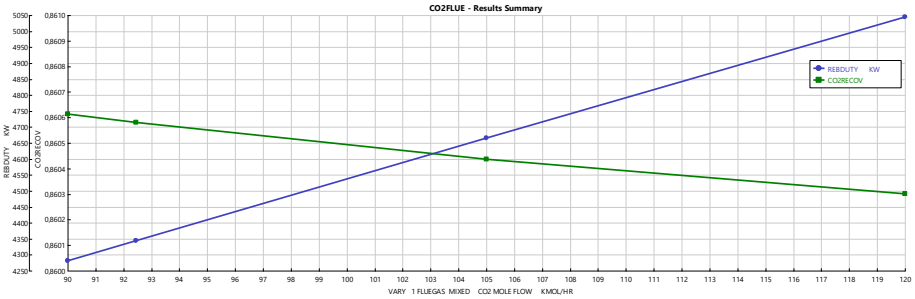


Διάγραμμα 59: Τιμή του SRD σε σχέση με την παροχή του διαλύτη

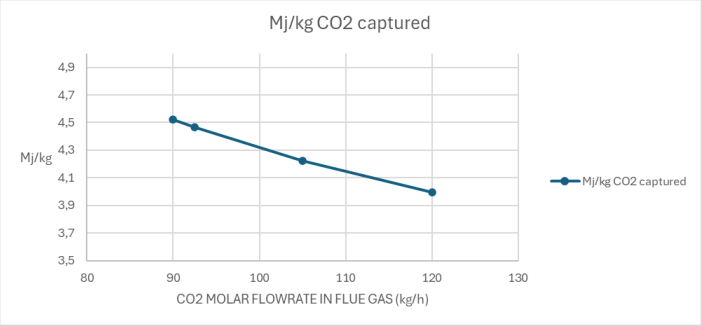
Ομοίως, για την περίπτωση του ρεύματος τροφοδοσίας του διαλύτη τα design specifications απενεργοποιούνται στην στήλη απορρόφησης. Αυτό που είναι ενδιαφέρον στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι ότι η ανάκτηση του CO_2 αυξάνεται με την μείωση της ποσότητας διαλύτη. Η μείωση του διαλύτη φυσικά επιφέρει και μείωση στο φορτίο του αναβραστήρα. Επομένως επιλέγονται τιμές στο κάτω εύρος της περιοχής, με γνώμονα πάντα και την επίτευξη ομαλής υδροδυναμικής λειτουργίας της στήλης. Η στήλη μπορεί να συγκλίνει αλλά να βρίσκεται εκτός της επιθυμητής λειτουργίας εάν αξιολογηθούν και τα hydraulic plots. Επομένως πρέπει να τηρηθεί μία ισορροπία μεταξύ αυτών, καθώς μπορεί η στήλη σε ακραίες τιμές λειτουργίας να αποδίδει καλύτερα, αλλά αυτό δεν βεβαιώνει σταθερότητα και την προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης.

Επίδραση του ρεύματος καυσαερίων (παροχή και περιεκτικότητα σε CO_2)

Διάγραμμα 60: Ανάλυση ευαισθησίας για την περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO_2



Διάγραμμα 61:Ανάκτηση CO2 (%) και reboiler duty (kW) σε σχέση με την περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO_2



Διάγραμμα 62: Επίδραση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2 στο SRD

Επιλέγεται να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας με όλα τα design spec ανοιχτά, καθώς για την άλλη περίπτωση τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με την περίπτωση του διαλύτη MEA. Παρατηρείται το αναμενόμενο, πως η αύξηση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2 οδηγεί σε αύξηση της δεσμευόμενης ποσότητάς του. Η ανάκτηση παραμένει σχεδόν σταθερή λόγω του design spec, αλλά έχει μία ελαφρώς καθοδική τάση και το reboiler duty αυξάνεται γραμμικά. Παρόλα αυτά υπάρχει αισθητή μείωση της τιμής του SRD, η οποία φτάνει μέχρι και τα 3,95 MJ/kg.

Τέλος, όσον αφορά τις διαστάσεις των στηλών και την επίδραση της πίεσης, η επίδραση είναι πανομοιότυπη με την διάταξη με διαλύτη MEA, όπου απλώς επιβεβαιώθηκαν οι συνήθεις διαπιστώσεις κατά τον σχεδιασμό στηλών απορρόφησης.

4.5.3 Αποτελέσματα της προσομοίωσης με διαλύτη K_2CO_3 και σύγκριση με την βιβλιογραφία

Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας της προσομοίωσης, στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 29: Ισοζύγιο μάζας προσομοίωσης με διαλύτη K_2CO_3

	RICHIN	LEANSOL	VAPPROD	FLUEGAS	LEANIN	GASOUT	RICHOUT	CO_2PROD
Temperature (ºC)	90	104.9	66.84	40	40	41.24	53,32	20
Pressure (bar)	1.2	1.16	1.15	3	3	3	3	1.1
Mass flow (kg/h)	143936,99	139989,49	3950,63	87046,2	140198	83307,1	143937	3527.12
KOH	0,069	0,240	$1,12\times10^{-6}$	-	0,031	-	0,092	-
K_2CO_3	0,217	0,0600	$9,57\times10^{-7}$	-	0,27	-	0,188	-
H_2O	0,651	0,695	0,339	0,0158	0,673	0.0136	0,647	0.0048
CO_2	0,063	0,005	0,660	0,0467	0,024	0.0069	0,0723	0.994
N_2	8.78×10^{-6}	0	$4,70\times10^{-4}$	0,782	-	0.8172	-	0.00026
O_2	3.19×10^{-6}	0	$1,73\times10^{-4}$	0,155	-	0.1623	-	0.0007
CO_2 loading	0,5133	0.222			0,22		0,547	

Στην συνέχεια, συγκρίνονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με την βιβλιογραφία.

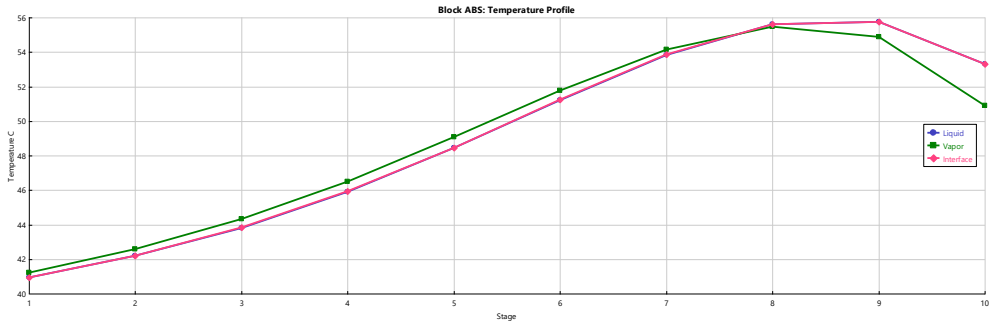
Πίνακας 30: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με διαλύτη K_2CO_3 με την βιβλιογραφία

	This study (LNG-ROPAX 11,421 MW)	**40% wt K_2CO_3** [84]	**40% wt K_2CO_3** [80]	**40%wt K_2CO_3** [34]	**MDO ship, 30%wt K_2CO_3** [90]
Treated flue gas (kg/h)	89000	-	1,15e5	-	45806
CO_2 in flue gas (mol%)	2,95	10	0,12	-	5,183
Lean Loading	0,22	0,26	0,284	0,636	0,01951
Rich Loading	0,547	-	0,624	0,86	0,04842
CO_2 capture (%)	85,9	83,62	91,2	85	85
SRD (MJ/kg CO_2 captured)	4,4	3,27	3,99	3,85	-
Absorber Height (m)	10	-	12,2	20	8
Absorber pressure (bar)	3	10	21,7	15	1
Absorber Diameter (m)	3	-	3,66	12	2,6
Absorber packing type	MELLAPAK 350Y	-	RASCHIG 2-IN	Norton Raschig Metal 10 mm	Plastic Pall Rings Dg380
Stripper Height (m)	6	-	9,14	18	10
Stripper pressure (bar)	1,15	1	1,7	1	1
Stripper Diameter (m)	1,3	-	3,66	13	1,4
Stripper packing type	MELLAPAK 350Y	-	RASCHIG 2-IN	Norton Raschig Metal 10 mm	Stainless Steel Pall Rings Dg380

Παρατηρείται επομένως πως η τιμή του SRD βρίσκεται κοντά στις τιμές της βιβλιογραφίας, όπως και το ποσοστό δέσμευσης. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν επαρκείς μελέτες για την δέσμευση του CO_2 με διάλυμα ανθρακικού καλίου σε χαμηλές πιέσεις για να μπορέσει να γίνει

κάποια σύγκριση. Η τιμή του SRD όπως παρατηρήθηκε κατά την ανάλυση ευαισθησίας μπορεί να μειωθεί με αύξηση της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε CO_2. Οι τιμές του CO_2 loading κυμαίνονται στο εύρος που έχει οριστεί από το θερμοδυναμικό μοντέλο για την περιγραφή του συστήματος και η τιμή του φορτίου του αναβραστήρα είναι ίση με 4273kW.

Έπειτα παρατίθεται το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλη απορρόφησης.



Διάγραμμα 63: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απορρόφησης

Παρατηρείται πως το bulge σε αυτή την περίπτωση βρίσκεται κοντά στον πυθμένα της στήλης. Ακόμα, δεν υπάρχουν επίπεδες περιοχές στο διάγραμμα θερμοκρασίας άρα λαμβάνουν χώρα κανονικά οι αντιδράσεις. Στην συνέχεια, συγκρίνονται τα αποτελέσματα των τριών προσομοιώσεων μεταξύ τους.

4.6 Σύγκριση μεταξύ των προτεινόμενων συστημάτων CCS

Εφόσον πραγματοποιήθηκε επιτυχώς η προσομοίωση και η εξαγωγή αποτελεσμάτων και για τις τρείς προσομοιώσεις με τους τρείς διαφορετικούς διαλύτες, μπορεί να πραγματοποιηθεί μία σύγκριση αυτών, με βάση τους βασικούς δείκτες αξιολόγησης που συζητήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο.

Πίνακας 31: Συγκριτική αξιολόγηση μεταξύ των τριών συστημάτων CCS που σχεδιάστηκαν

	MEA	**MDEA-PZ**	**K_2CO_3**
CO_2 capture rate (%)	92,56	92,5	85,9
SRD (MJ/kg CO_2 captured)	5,28	3,98	4,4
Reboiler Duty (kW)	5922	4167	4273

Παρατηρείται πως το σύστημα που συνδυάζει υψηλό ποσοστό δέσμευσης CO_2 και παράλληλα την χαμηλότερη ενεργειακή απαίτηση για την λειτουργία του αναβραστήρα, είναι εκείνο με διαλύτη το μίγμα αμινών MDEA-PZ. Μεταξύ των άλλων δύο επιλογών, είναι δύσκολο να αποφανθεί ποιο είναι το αποδοτικότερο και οδηγεί στην μεγαλύτερη αποφυγή εκπομπών CO_2 στην ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση του διαλύτη MEA, η δέσμευση είναι σε αρκετά υψηλά επίπεδα (92,56%), αλλά η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα είναι μεγαλύτερη από εκείνη του συστήματος με διαλύτη K_2CO_3 το οποίο όμως υστερεί στο ποσοστό δέσμευσης. Επειδή για την δέσμευση του CO_2 απαιτείται ενέργεια, και στο πλοίο υπάρχουν συγκεκριμένες δυνατότητες παροχής ενέργειας και συγκεκριμένες παροχές, πρέπει να αναλυθεί πιο από τα τρία συστήματα είναι πιο συμβατό με το πλοίο. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς ένα σύστημα το οποίο είναι φαινομενικά πιο αποδοτικό και με λιγότερες ενεργειακές απαιτήσεις, μπορεί να μην μπορεί να συνδυαστεί με το ενεργειακό σύστημα του πλοίου τόσο καλά όσο ένα

φαινομενικά «χειρότερο». Αυτό, θα πραγματοποιηθεί μέσα από μία διαδικασία που ονομάζεται ενεργειακή ολοκλήρωση, και μέσα από αυτή θα μπορεί κανείς να αποφανθεί πιο σύστημα ολοκληρώνεται καλύτερα με τις ενεργειακές παροχές του πλοίου, οδηγώντας σε χαμηλότερη απαίτηση για επιπλέον παροχή ενέργειας, δηλαδή χαμηλότερη απαίτηση για καύση ισοδύναμου καυσίμου LNG και άρα λιγότερες εκπομπές CO_2 και μεγαλύτερο πραγματικό ποσοστό δέσμευσης CO_2.

5. Ενεργειακή Ολοκλήρωση

5.1 Ενεργειακή ολοκλήρωση με την μέθοδο του κόμβου ανάσχεσης (pinch analysis)

Η ενεργειακή ολοκλήρωση διεργασιών, είναι ένα εργαλείο σχεδιασμού που χρησιμοποιείται έπειτα από τον αρχικό σχεδιασμό για τη βελτιστοποίηση του τρόπου χρήσης της ενέργειας σε μία βιομηχανία, χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνολογίες, οδηγώντας παράλληλα και στην ουσιαστική βελτιστοποίησή της και από οικονομική σκοπιά. Περιλαμβάνει τον επανασχεδιασμό των ροών των διαφόρων ρευμάτων, ώστε με χρήση εναλλακτών θερμότητας να γίνεται η βέλτιστη αξιοποίηση των θερμών και ψυχρών ρευμάτων με τελικό σκοπό την ελαχιστοποίηση των απαιτήσεων της εγκατάστασης σε θερμές και ψυχρές παροχές, και επομένως λειτουργικό κόστος. Θερμά, ορίζονται τα ρεύματα τα οποία πρέπει να αποδώσουν θερμότητα και επομένως κατά την διεργασία ψύχονται. Ψυχρά ορίζονται τα ρεύματα τα οποία πρέπει να λάβουν θερμότητα και επομένως κατά την διεργασία θερμαίνονται. Ως κύρια μέθοδος ανάλυσης προβλημάτων ενεργειακής ολοκλήρωσης, έχει αναπτυχθεί η Μεθοδολογία του Κόμβου Ανάσχεσης ή Pinch Analysis, η οποία παρουσιάζεται συνοπτικά παρακάτω [91], [92]:

1. Εξαγωγή (ενεργειακών) δεδομένων από το διάγραμμα ροής της διεργασίας
    a. Δημιουργία πίνακα θερμών και ψυχρών ρευμάτων
    b. Προσδιορισμός θερμοκρασιών εισόδου και εξόδου και μεταβολής ενθαλπίας του ρεύματος ΔΗ
2. Ορισμός ελάχιστης θερμοκρασίας εναλλαγής θερμότητας (ΔT_{min})
3. Εφαρμογή αλγορίθμου πίνακα προβλήματος (Problem Table Algorithm)
    a. Μεταβολή Θερμοκρασιών (temperature shift)
        i. Για τα θερμά ρεύματα, αφαιρείτε $\frac{\Delta T_{min}}{2}$
        ii. Για τις ψυχρές ροές, προσθέτετε $\frac{\Delta T_{min}}{2}$.
    b. Διαίρεση της διεργασίας σε θερμοκρασιακά διαστήματα (temperature intervals)
        i. Εντοπίζονται τα σημεία αλλαγής θερμοκρασίας (όπου ξεκινούν ή σταματούν τα ρεύματα).
        ii. Το εύρος θερμοκρασιών χωρίζεται σε διαστήματα που ορίζονται από αυτές τις αλλαγές.
    c. Υπολογισμός ενεργειακού φορτίου για κάθε διάστημα
        i. Για κάθε θερμοκρασιακό διάστημα:
            1. Υπολογίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας ΔΗ:
            $$\Delta H = \sum (C_p \Delta T)_{HOT} - \sum (C_p \Delta T)_{COLD}$$
            2. Το ΔΗ είναι το ενεργειακό φορτίο του κάθε διαστήματος
    d. Καταρράκτης Θερμότητας (Heat Cascade)
        i. Υποθέτοντας μηδενική θερμή παροχή γίνεται η δημιουργία του καταρράκτη θερμότητας από τα αποτελέσματα των ΔΗ των διαστημάτων. Το ενεργειακό φορτίο (ΔΗ) μεταφέρετε από το ένα διάστημα στο επόμενο, υπολογίζοντας ταυτόχρονα τη συνολική μεταβολή θερμότητας:
        ii. Αν υπάρχει περίσσεια θερμότητας σε κάποιο διάστημα (ΔΗ>0) αυτή προστίθεται στο επόμενο διάστημα.

iii. Αν υπάρχει έλλειμα θερμότητας, (ΔH<0) εκείνη αφαιρείται από το επόμενο διάστημα.
iv. Πρόσθεση στο ενεργειακό φορτίο κάθε θερμοκρασίας, που χωρίζει το ολικό θερμοκρασιακό διάστημα σε επιμέρους τμήματα, της απόλυτης τιμής της μεγαλύτερης αρνητικής τιμής που προέκυψε, εξασφαλίζοντας θετικές τιμές θερμικών φορτίων.
v. Υπολογισμός των Ελάχιστων Απαιτήσεων Ενέργειας Q_{HOT}^{min} και Q_{COLD}^{min}.
1. Q_{HOT}^{min}: Η θερμότητα που πρέπει να προστεθεί στο σύστημα από κάποια θερμή παροχή π.χ. ατμός, και αντιστοιχεί στο τελικό ενεργειακό φορτίο της κορυφής του καταρράκτη.
2. Q_{COLD}^{min}: Η θερμότητα που πρέπει να αφαιρεθεί από το σύστημα από κάποια ψυχρή παροχή π.χ. νερό ψύξης , και αντιστοιχεί στο τελικό ενεργειακό φορτίο της πυθμένα του καταρράκτη.

e. Εντοπισμός του Κόμβου Ανάσχεσης (Pinch Point)
i. Υπολογισμός του σημείου όπου η τιμή του συνολικού ΔQ είναι μηδενική.
ii. Αυτό το σημείο είναι ο κόμβος ανάσχεσης, όπου διαχωρίζεται η διεργασία σε δύο περιοχές:
1. Πάνω από τον κόμβο ανάσχεσης: Εισροή θερμότητας μόνο από θερμή παροχή ή αλλιώς αποδέκτης ενέργειας (Heat Sink)
2. Κάτω από τον κόμβο: Απαγωγή θερμότητας μόνο από ψυχρή παροχή ή αλλιώς πηγή ενέργειας (Heat Source)

4. Απεικόνιση των εξαγόμενων ρευμάτων σε διάγραμμα θερμοκρασίας-ενθαλπίας και κατασκευή σύνθετων καμπυλών (Composite Curves)
a. Η απεικόνιση αυτή γίνεται σε ευθείες γραμμές με κλίση:

$$\frac{\Delta T}{\Delta H} = 1/C_p$$

b. Εάν υπάρχουν θερμά και ψυχρά ρεύματα όπου η κλίση τους επικαλύπτεται, τότε η κλίση των ρευμάτων στο θερμοκρασιακό διάστημα που επικαλύπτονται είναι το άθροισμα των επιμέρους κλίσεων. Έτσι σχηματίζονται συνολικά για την διεργασία δύο καμπύλες, μία για τα ψυχρά και μία για τα θερμά ρεύματα, με την δεύτερη να βρίσκεται πάνω από την πρώτη στο διάγραμμα.

5. Μετατόπιση των σύνθετων καμπυλών κατά $\Delta T_{min}/2$ για την δημιουργία των μετατοπισμένων σύνθετων καμπυλών (Shifted Composite Curves)
a. Συνήθως οι μετατοπισμένες σύνθετες καμπύλες, εφάπτονται στο σημείο μηδενικής ροής θερμότητας, δηλαδή στο Pinch Point.

6. Γραφική απεικόνιση του Καταρράκτη Θερμότητας και εξαγωγή του Μεγάλου Σύνθετου Γραφήματος (ΜΣΓ) ή Grand Composite Curve (GCC).
a. Η οριζόντια απόσταση από το κάθετο άξονα στην κορυφή του γραφήματος, αντιπροσωπεύει την απαιτούμενη ελάχιστη θερμή παροχή, ενώ η αντίστοιχη απόσταση το χαμηλότερο σημείο του γραφήματος, αντιπροσωπεύει την απαιτούμενη ψυχρή παροχή. Στο σημείο όπου το ΜΣΓ εφάπτεται του κάθετου άξονα είναι ο κόμβος ανάσχεσης.

Πρέπει να επισημανθούν ακόμα μερικές λεπτομέρειες της μεθοδολογίας.

Αρχικά, η μεταβολή της ενθαλπίας των ρευμάτων κατά την εναλλαγή θερμότητας υπολογίζεται από την σχέση:

$$\Delta H = \dot{m} C_p \Delta T \quad (5.1)$$

όπου

$\dot{m}$ η μαζική παροχή του ρεύματος,

C_p η ειδική θερμοχωρητικότητά του υπό σταθερή πίεση και

ΔΤ η μεταβολή της θερμοκρασίας.

Για συμφωνία των αποτελεσμάτων όλα τα μεγέθη θα πρέπει να εκφράζονται σε μονάδες SI. Στην συνέχεια, όταν θα γίνεται αναφορά στον όρο θερμοχωρητικότητα, θα εννοείται η εκτατική ιδιότητα και όχι η ειδική θερμοχωρητικότητα.

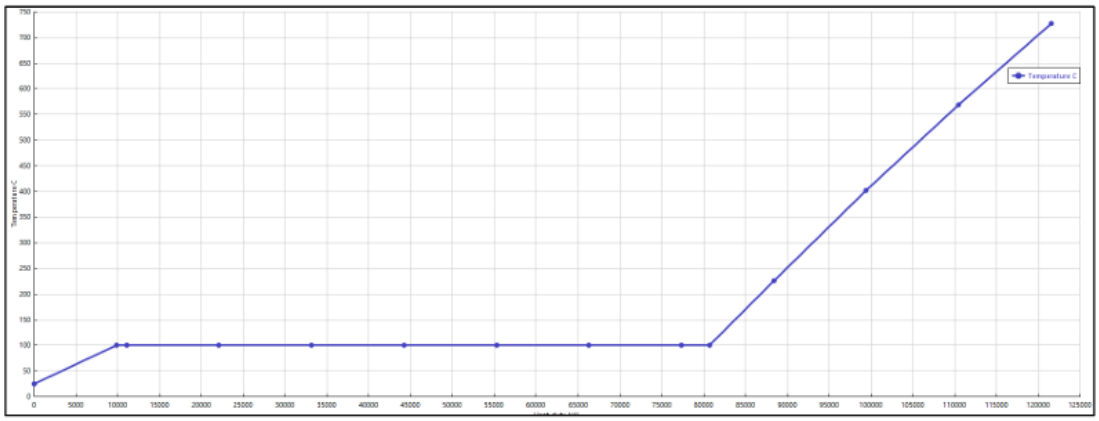
Εφαρμόζοντας το πρώτο βήμα, την εξαγωγή δεδομένων από τα ρεύματα της διεργασίας, επισημαίνεται πως για την ανάλυση, δεν πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα ρεύματα τα οποία διαπερνούν από μία διεργασία (αντίδραση, διαχωρισμό) καθώς και αυτά τα οποία συμμετέχουν σε εξαρτήματα αλλαγής πίεσης (στρόβιλο, συμπιεστή, βαλβίδα εκτόνωσης). Ακόμη, κατά την ανάμιξη των ρευμάτων θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή καθώς θα πρέπει να θεωρείται πως όλες οι αναμίξεις θα γίνονται ισοθερμοκρασιακά ώστε να μην υπάρχουν απώλειες θερμότητας κατά την ανάμιξη (Το Mixer Block δρα ως κρυφός εναλλάκτης). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, όσες αναμίξεις ρευμάτων γίνονται, είτε βρίσκονται πολύ κοντά θερμοκρασιακά, είτε το θερμικό φορτίο των ρευμάτων είναι τόσο μικρό που δεν ωφελεί η ένταξή τους στην ενεργειακή ολοκλήρωση, είτε λαμβάνουν χώρα και οι δύο προηγούμενες συνθήκες. Επομένως δεν υπάρχει ανάγκη εισαγωγή των ρευμάτων προς ανάμιξη στην ενεργειακή ολοκλήρωση. Ακόμα, επειδή ο κόμβος ανάσχεσης χωρίζει την διεργασία σε δύο μέρη, η ενεργειακή ολοκλήρωση των ρευμάτων και του εξοπλισμού πραγματοποιείται είτε πάνω, είτε κάτω από το κόμβο ανάσχεσης καθώς δεν επιτρέπεται μεταφορά ενέργειας μέσα από το αυτόν. Τα παραπάνω βήματα, εκτός από την εξαγωγή των δεδομένων των ρευμάτων, γίνονται αυτοματοποιημένα μέσω του εργαλείου ICHEME Tool σε περιβάλλον MS Excel. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα θερμά και ψυχρά ρεύματα του ενεργειακού συστήματος του πλοίου, όπως παρουσιάστηκαν στο έργο «Minimal Environmental Footprint LNG Propelled ROPAX Design» [30].

Πίνακας 32: Ρεύματα ενεργειακού συστήματος πλοίου

Stream Name	**Supply Temperature**	**Target Temperature**	**Heat Duty**	**Stream Type**	**Supply Shift**	**Target Shift**
	°C	**°C**	**kW**		**°C**	**°C**
LNG vaporizer	-165,12	-141,71	218,00	COLD	-160,1	-136,7
LNG heater	-137,44	40,00	157,00	COLD	-132,4	45,0
Engine cooling	325,00	320,00	1825,00	HOT	320,0	315,0
Lubricating oil cooling	120,00	119,00	1145,00	HOT	115,0	114,0
Scavenge air cooling-1	102,20	20,00	2052,00	HOT	97,2	15,0
Scavenge air cooling-2	109,00	40,00	1716,00	HOT	104,0	35,0
Steam production (sensible)	25,00	162,00	502,00	COLD	30,0	167,0
Steam production (latent)	161,90	162,00	1505,00	COLD	166,9	167,0
Steam production (superheat)	162,00	172,00	17,00	COLD	167,0	177,0
Calorifier	25,00	60,00	250,00	COLD	30,0	65,0
Hot water	40,00	41,00	17,00	COLD	45,0	46,0

ECONOMIZER	189,00	54,00	3557,00	HOT	184,0	49,0

Τα ρεύματα steam production που αφορούν την παραγωγή ατμού χωρίζονται σε τρία ξεχωριστά ρεύματα λόγω της αλλαγής φάσης που πραγματοποιείται όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Κατά την αλλαγή φάσης, αλλάζει η κλίση του διαγράμματος T-H, δηλαδή η τιμή της θερμοχωρητικότητας του ρεύματος. Επομένως κατά τον υπολογισμό της μεταβολής ενθαλπίας ΔH, το αποτέλεσμα που θα προκύπτει θα είναι διαφορετικό. Για αυτό είναι αναγκαίο τα ρεύματα αυτά να «σπάνε» σε ισάριθμα ευθύγραμμα τμήματα που συνθέτουν την καμπύλη T-H τους. Με παρόμοιο τρόπο εξετάζεται σε κάθε εναλλάκτη η περίπτωση αλλαγής φάσης και το ρεύμα χωρίζεται αναλόγως.



Διάγραμμα 64: Ενδεικτικό διάγραμμα ενθαλπίας-θερμοκρασίας για ρεύμα νερού που λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης

Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν τα θερμά και ψυχρά ρεύματα των μονάδων δέσμευσης και συμπίεσης CO_2 για τις τρείς προσομοιώσεις.

5.1.1 Μονάδα με διαλύτη MEA

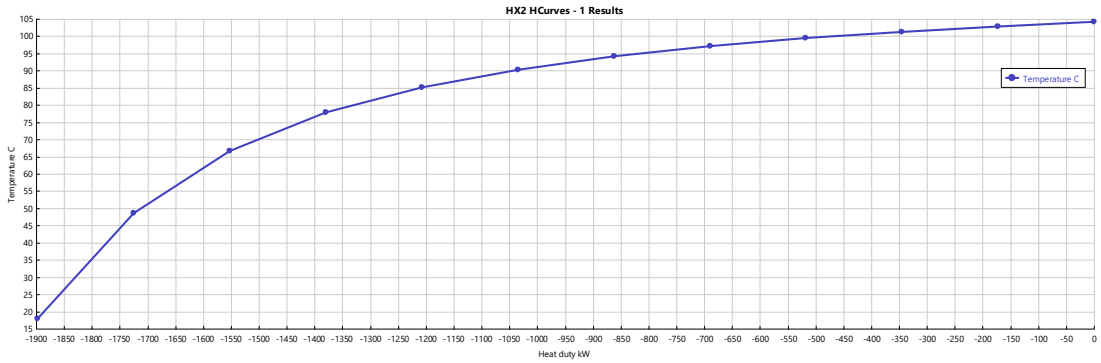
Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας των θερμών και ψυχρών ρευμάτων για το σύστημα CCS με διαλύτη MEA. Οι τιμές των θερμοκρασιών εισόδου και εξόδου, καθώς και τα θερμικά φορτία, λαμβάνονται από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης στο Aspen Plus. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τις άλλες δύο προσομοιώσεις

Πίνακας 33: Θερμά και ψυχρά ρεύματα μονάδας δέσμευσης CO_2 με διαλύτη MEA

Stream Name	**Supply Temperature**	**Target Temperature**	**Heat Duty**	**Stream Type**	**Supply Shift**	**Target Shift**
	°C	**°C**	**kW**		**°C**	**°C**
Rich heating	54,41	107,48	4718,41	COLD	59,4	112,5
Lean Cooling 1	123,07	69,00	4718,41	HOT	118,1	64,0
Lean Cooling 2	69,00	45,00	2042,10	HOT	64,0	40,0
Product cooling 1	104,22	94,16	863,31	HOT	99,2	89,2
Product cooling 2	94,15	66,69	687,85	HOT	89,2	61,7
Product cooling 3	66,69	18,00	345,93	HOT	61,7	13,0
Reboiler Duty	123,00	123,07	5922,36	COLD	128,0	128,1
Condenser Duty	104,30	104,22	954,44	HOT	99,3	99,2

Τα ρεύματα Lean Cooling αντιπροσωπεύουν το ίδιο ρεύμα που ψύχεται σε δύο διαφορετικούς εναλλάκτες.

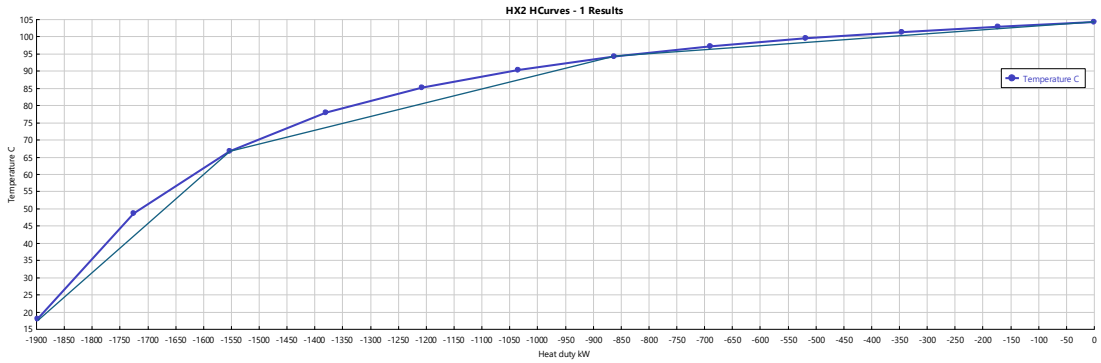
Τα ρεύματα product cooling αφορούν το ίδιο ρεύμα που σχετίζεται με την ψύξη του προϊόντος CO_2, αλλά «σπάνε» σε τρία τμήματα λόγω αλλαγών στην κλίση στο διάγραμμα T-H. Το συγκεκριμένο ρεύμα όμως δεν έχει την γραμμική συμπεριφορά όπως ένα ρεύμα νερού-ατμού, αλλά το διάγραμμα T-H του έχει μορφή καμπύλης, όπως φαίνεται παρακάτω. Σε τέτοιες περιπτώσεις, πραγματοποιείται γραμμικοποίηση της καμπύλης κατά Smith [91].



Διάγραμμα 65: Διάγραμμα θερμοκρασίας-ενθαλπίας με μη γραμμική συμπεριφορά

Στις περιπτώσεις όπου το ρεύμα προς γραμμικοποίηση είναι θερμό, τότε η γραμμικοποίηση πραγματοποιείται από την κάτω μεριά της καμπύλης, ενώ εάν το ρεύμα είναι ψυχρό, η διαδικασία γίνεται από την πάνω μεριά της καμπύλης. Ο τρόπος της διαδικασίας φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

Ενδέχεται να υπάρχει μία τάση για χρήση πολλών ευθύγραμμων τμημάτων για την απεικόνιση ενός μη γραμμικού ρεύματος, η οποία δεν χρειάζεται, καθώς δύο με τρία ευθύγραμμα τμήματα είναι αρκετά για να αναπαραστήσουν σχεδόν κάθε μη γραμμικό ρεύμα[91].



Διάγραμμα 66: Γραμμικοποίηση μη γραμμικού θερμού ρεύματος (MEA)

Πίνακας 34: Θερμά-ψυχρά ρεύματα συστήματος συμπίεσης του CO_2 με διαλύτη MEA

Stream Name	**Supply Temperature**	**Target Temperature**	**Heat Duty**	**Stream Type**	**Supply Shift**	**Target Shift**
	°C	**°C**	**kW**		**°C**	**°C**
MEA-HE-1 (storage)	166,00	25,00	141,0	HOT	161,0	20,0
MEA-HE-2 (storage)	82,00	30,00	63,0	HOT	77,0	25,0
MEA-HE-3 (storage)	171,00	25,00	521,0	HOT	166,0	20,0

Οι ηλεκτρικές καταναλώσεις δεν λαμβάνονται υπόψιν στην ενεργειακή ολοκλήρωση σε αυτή την φάση, αλλά στο τέλος, ώστε να βρεθούν οι πραγματικές ενεργειακές ανάγκες τις μονάδας και να υπολογιστεί το επιπλέον ισοδύναμο καύσιμο που θα πρέπει να καταναλωθεί για την ικανοποίηση αυτών.

Για την συνέχεια της ανάλυσης, πρέπει να οριστεί η τιμή του ΔT_{min}, που αντιπροσωπεύει την μικρότερη κατακόρυφη απόσταση των δύο σύνθετων καμπυλών. Στην παρούσα εργασία επιλέγεται ΔT_{min} = 10 °C για όλες τις περιπτώσεις, καθώς τα πλείστα ρεύματα είναι σε υγρή φάση και λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας τους, δεν απαιτείται μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας για την ανταλλαγή θερμότητας. Η αύξηση του ΔT_{min} μπορεί να μειώνει τα περιθώρια για εναλλαγή θερμότητας μεταξύ των ρευμάτων, αλλά μειώνει παράλληλα και το πάγιο κόστος εξοπλισμού για του εναλλάκτες θερμότητας, καθώς η απαιτούμενη επιφάνεια εναλλάκτη (A) ελαττώνεται όσο αυξάνεται το ΔT_{min}, σύμφωνα με την εξίσωση 5.2:

$$Q = U * A * \Delta T_{lm} (5.2)$$

Όπου:

Q: Η ροή θερμότητας σε Watt

A: Η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας σε m^2

U: Ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητα σε (W*K/ m^2)

ΔT_{lm}: Η μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά, η οποία δίνεται από την εξίσωση 5.3:

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} (5.3)$$

Όπου:

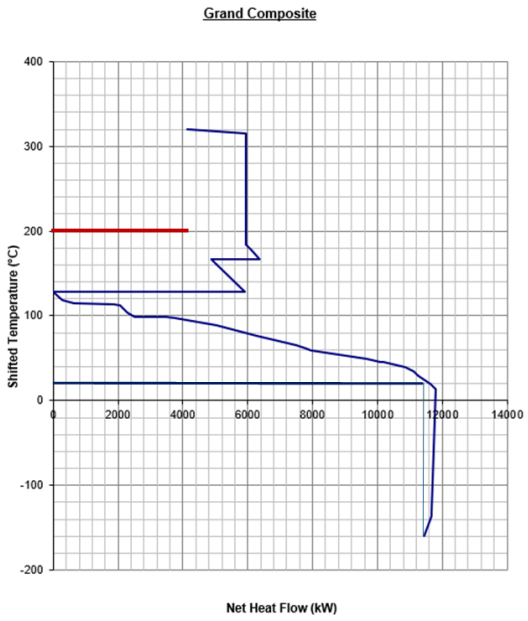
ΔT_1: Η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο ρευστών στην είσοδο/έξοδο

ΔT_1: Η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο ρευστών στην έξοδο /είσοδο

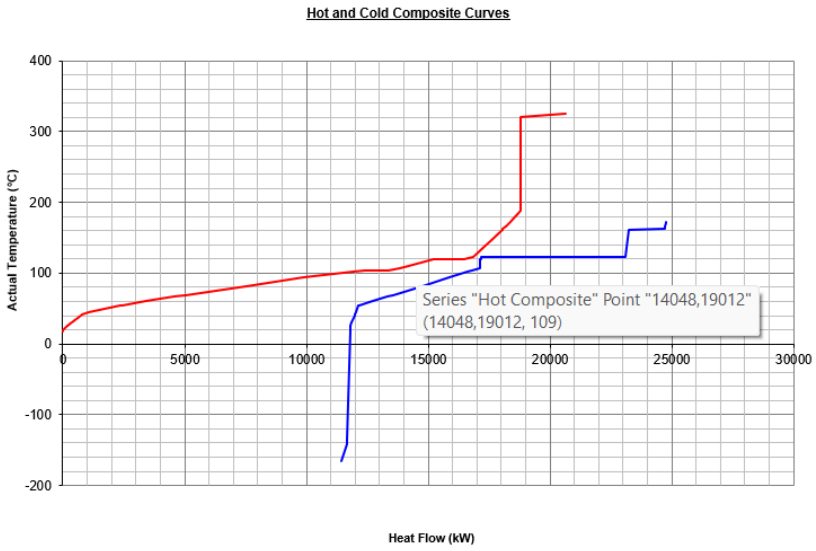
Αντίστοιχα, η μείωση του ΔT_{min} μπορεί να αυξήσει τα περιθώρια για εναλλαγή θερμότητας αλλά αυξάνει το πάγιο κόστος της εγκατάστασης.

Μετά και την επιλογή του ΔT_{min}, με την βοήθεια του εργαλείου ICHEME tool, υπολογίζονται οι ελάχιστες ανάγκες σε θερμή και ψυχρή παροχή, σχεδιάζονται τα διαγράμματα και εξάγονται τα δεδομένα που θα χρειαστούν για την ενεργειακή ολοκλήρωση. Συγκεκριμένα, σχεδιάζονται το διάγραμμα σύνθετων καμπύλων, το μεγάλο σύνθετο γράφημα, και δημιουργείται το πλέγμα

θερμών – ψυχρών ρευμάτων. Σημειώνεται πως για την ενεργειακή ολοκλήρωση με την μέθοδο Pinch Analysis, όλα τα θερμά και ψυχρά ρεύματα που παρουσιάστηκαν στους προηγούμενους πίνακες, εισάγονται συνολικά σε έναν ενιαίο πίνακα στο εργαλείο.



Διάγραμμα 67: ΜΣΓ (GCC) για την περίπτωση μονάδας CCS με διαλύτη MEA



Διάγραμμα 68: Σύνθετες καμπύλες (CC) για την περίπτωση μονάδας CCS με διαλύτη MEA

Πίνακας 35: Προσδιορισμός του κόμβου ανάσχεσης (pinch), των ελάχιστων απαιτήσεων σε θερμή και ψυχρή παροχή και του είδους του προβλήματος (MEA)

Hot Pinch	133	°C
Cold Pinch	123	°C
Min Hot Utility	4118,17	kW
Min Cold Utility	11443,44	kW
SINGLE PINCH PROBLEM		

Ο κόμβος ανάσχεσης (Pinch) βρίσκεται πάντα ανάμεσα στο hot & cold pinch, δηλαδή στους 128ºC στην συγκεκριμένη περίπτωση.

Παρατηρείται πως απαιτούνται κατ' ελάχιστον 4118,17kW θερμής παροχής και άλλα 11443,44kW ψυχρής παροχής για την κάλυψη των αναγκών του πλοίου μαζί με το σύστημα CCS. Η ψυχρή παροχή μπορεί να καλυφθεί εξ' ολοκλήρου από θαλασσινό νερό το οποίο χρησιμοποιείται ως νερό ψύξης, στις ίδιες θερμοκρασίες. Αυτό διότι, παρόλο που υπάρχουν ρεύματα που χρειάζεται να ψυχθούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από εκείνη του θαλασσινού νερού, αυτά μπορούν να εναλλαχθούν με τα ρεύματα που αφορούν την αεριοποίηση του LNG, τα οποία θα παρέχουν την απαραίτητη ψυχρή παροχή. Αυτό γίνεται εμφανές μέσα από το κάθετο ευθύγραμμο τμήμα το οποίο σχεδιάζεται από το χαμηλότερο σημείο του ΜΣΓ προς τα επάνω. Το χωρίο που περικλείεται μεταξύ του ευθύγραμμου τμήματος και του ΜΣΓ αποτελεί ένα λεγόμενο «heat pocket», στο οποίο υπάρχουν δυνατότητες αξιοποίησής του για εναλλαγή θερμότητας. Τέτοια τμήματα, με μεγαλύτερο θερμικό φορτίο και θερμοκρασιακή διαφορά υπάρχουν και πάνω από το pinch, και αξιολογούνται για πιθανότητα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Για να είναι οικονομικά βιώσιμο και να βγάζει νόημα θερμοδυναμικά, θα πρέπει το heat pocket να εκτείνεται μεταξύ δύο τουλάχιστον επιπέδων ατμού (δηλαδή από HP μέχρι LP steam) και να περιλαμβάνει ένα αξιόλογο ενεργειακό φορτίο[91]. Στις συγκεκριμένες περιπτώσεις των προσομοιώσεων, το πρώτο κριτήριο δεν μπορεί να ικανοποιηθεί καθώς το χαμηλότερο επίπεδο ατμού που μπορεί να υποστηρίξει το heat pocket είναι ατμός μεσαίας πίεσης (MP steam) και η μέγιστη θερμοκρασία δεν επαρκεί για παραγωγή ατμού πολύ υψηλής πίεσης (VHP steam). Ακόμα, λόγω των περιορισμών σε χώρο, σε μέγιστο βάρος που μπορεί να υποστηρίξει το πλοίο, αλλά και σε έξοδα αναδιαμόρφωσης του ενεργειακού συστήματος, το σενάριο της συμπαραγωγής δεν θεωρείται ρεαλιστικό. Τέλος, η θερμή παροχή μπορεί να καλυφθεί εξ ολοκλήρου από ατμό μεσαίας πίεσης, όπως φαίνεται από το κόκκινο ευθύγραμμο τμήμα.

Παρακάτω, παρατίθεται ο πίνακας με τις θερμοκρασίες χρήσης συνήθων θερμών και ψυχρών παροχών:

Πίνακας 36: Θερμοκρασίες θερμών και ψυχρών παροχών

Mains	**Saturation Temperature of Mains (ºC)**
Cooling Water (sea water)	15-20
Hot Water	50
LP steam	130
MP steam	200
HP steam	260
VHP steam	360

Όταν μία βοηθητική παροχή τέμνει το GCC, δημιουργείται ένα νέος Κόμβος Ανάσχεσης, γνωστός ως "Utility Pinch". Κάθε νέο επίπεδο ατμού οδηγεί στην εμφάνιση ενός επιπλέον Utility Pinch, αυξάνοντας την πολυπλοκότητα του συστήματος βοηθητικών παροχών. Αυτή η αυξημένη πολυπλοκότητα έχει διάφορα μειονεκτήματα, όπως υψηλότερο πάγιο κόστος κεφαλαίου, αυξημένο κίνδυνο διαρροών, μειωμένη ασφάλεια και μεγαλύτερες απαιτήσεις συντήρησης. Για την αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων, συνήθως περιορίζεται ο αριθμός των επιπέδων ατμού και γενικότερα των βοηθητικών παροχών.

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται στη συνέχεια για τις άλλες δύο μονάδες με διαλύτες MDEA-PZ και K_2CO_3 και φυσικά ισχύουν και για τις επόμενες περιπτώσεις αυτά που αναφέρθηκαν στην συγκεκριμένη ανάλυση.

Σημειώνεται πως όσον αφορά το θαλασσινό νερό, η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία απόρριψης είναι οι 40 ºC ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι και τους 60ºC για εναλλαγή θερμότητας καθώς μετά από εκείνη την θερμοκρασία δημιουργούνται άλατα στις σωληνώσεις. Παρόλα αυτά, δεν συνηθίζεται να υπάρχει θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ εισόδου και εξόδου άνω των 20 ºC. Στις προτεινόμενες μονάδες, η θερμοκρασία του θαλασσινού νερού κυμαίνεται μεταξύ 15-35 ºC μεταξύ εισόδου και εξόδου (μέγιστη θερμοκρασία εξόδου) και αυτές οι τιμές χρησιμοποιούνται και στο κεφάλαιο της κοστολόγησης. Στην ανάλυση της ενεργειακής ολοκλήρωσης θεωρείται, μία θερμοκρασία του θαλασσινού νερού ίση με 20 ºC που χρησιμοποιείται σαν τιμή για τους υπολογισμούς [93], [94]. Η χρήση θαλασσινού νερού για την κάλυψη των ψυκτικών αναγκών του πλοίου είναι συνηθισμένη πρακτική, ειδικά σε μελέτες εγκατάστασης μονάδας CCS επάνω σε αυτό [23], [59].

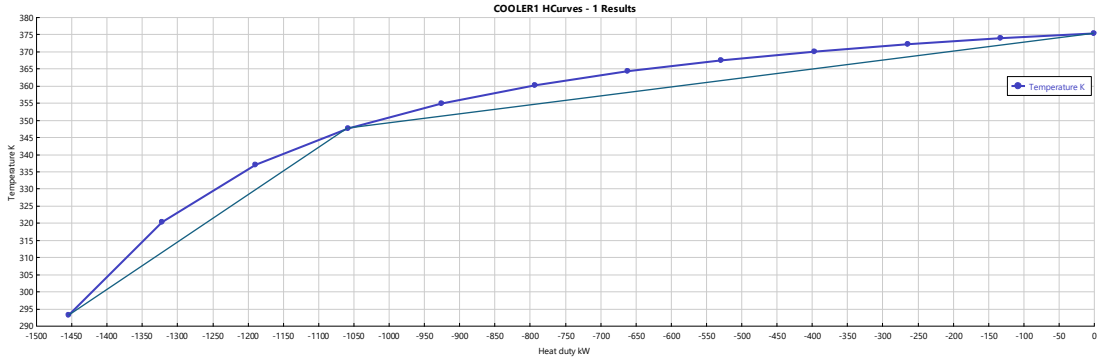
5.1.2 Μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ

Πίνακας 37: Θερμά και ψυχρά ρεύματα μονάδας δέσμευσης CO_2 με διαλύτη MDEA-PZ

Stream Name	**Supply Temperature**	**Target Temperature**	**Heat Duty**	**Stream Type**	**Supply Shift**	**Target Shift**
	°C	**°C**	**kW**		**°C**	**°C**
Rich Heating 1	48,06	106,28	9315,55	COLD	53,1	111,3
Rich Heating 2	106,28	110,00	2026,31	COLD	111,3	115,0
Lean Cooling 1	119,02	57,06	9315,55	HOT	114,0	52,1
Lean Cooling 2	57,06	45,00	1770,79	HOT	52,1	40,0
Water Cooling (COOLER 3)	49,37	40,00	326,07	HOT	44,4	35,0
Product cooling 1	100,78	74,41	1057,24	HOT	95,8	69,4
Product cooling 2	74,41	20,00	396,46	HOT	69,4	15,0
Reboiler Duty	119,02	119,02	4166,84	COLD	124,0	124,0
Condenser Duty	100,78	100,78	1552,03	HOT	105,8	105,8

Τα ρεύματα Rich Heating και Lean Cooling αφορούν τα ρεύματα όπου γίνεται ψύξη και θέρμανση αντίστοιχα του διαλύτη σε ανακυκλοφορία. Η θέρμανση/ψύξη γίνεται σε δύο στάδια καθώς το ενεργειακό περιεχόμενο των ρευμάτων δεν αρκεί για την επίτευξη της αναγκαίας τελικής θερμοκρασίας.

Τα ρεύματα product cooling αντιμετωπίζονται με τον ίδιο τρόπο με προηγουμένως, αλλά χρησιμοποιούνται δύο αντί για τρία ευθύγραμμα τμήματα.

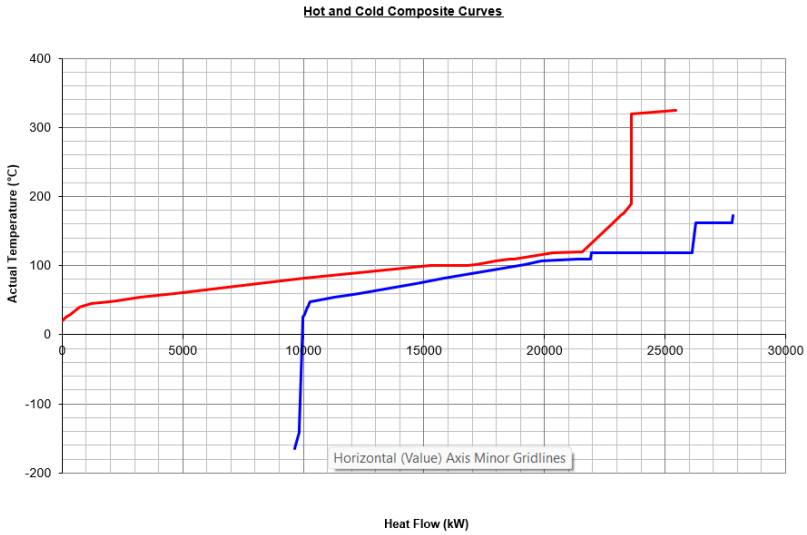


Διάγραμμα 69: Γραμμικοποίηση μη γραμμικού θερμού ρεύματος (MDEA-PZ)

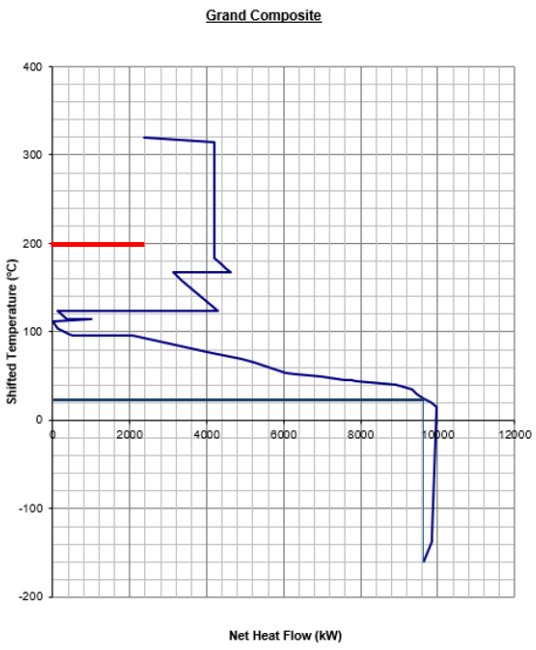
Στην συνέχεια παρατίθενται ο πίνακας με τα θερμά και ψυχρά ρεύματα για το σύστημα συμπίεσης του δεσμευμένου CO_2, το ΜΣΓ και οι σύνθετες καμπύλες της προτεινόμενης εγκατάστασης, οι ελάχιστες ανάγκες σε θερμή και ψυχρή παροχή και το σημείο του κόμβου ανάσχεσης.

Πίνακας 38: Θερμά-ψυχρά ρεύματα συστήματος συμπίεσης του CO_2 με διαλύτη MDEA-PZ

Stream Name	Supply Temperature	Target Temperature	Heat Duty	Stream Type	Supply Shift	Target Shift
	°C	°C	kW		°C	°C
HX-1 (storage)	163,38	25,00	148,79	HOT	158,4	20,0
HX-2 (storage)	81,54	30,00	52,91	HOT	76,5	25,0
HX-3 (storage)	176,50	25,00	528,57	HOT	171,5	20,0



Διάγραμμα 70: Σύνθετες καμπύλες (CC) για την περίπτωση μονάδας CCS με διαλύτη MDEA-PZ



Διάγραμμα 71: ΜΣΓ (GCC) για την περίπτωση μονάδας CCS με διαλύτη MDEA-PZ

Πίνακας 39: Προσδιορισμός του κόμβου ανάσχεσης (pinch), των ελάχιστων απαιτήσεων σε θερμή και ψυχρή παροχή και του είδους του προβλήματος (MDEA-PZ)

Hot Pinch	116,28	°C
Cold Pinch	106,28	°C
Min Hot Utility	2360,59	kW
Min Cold Utility	9629,3	kW
SINGLE PINCH PROBLEM		

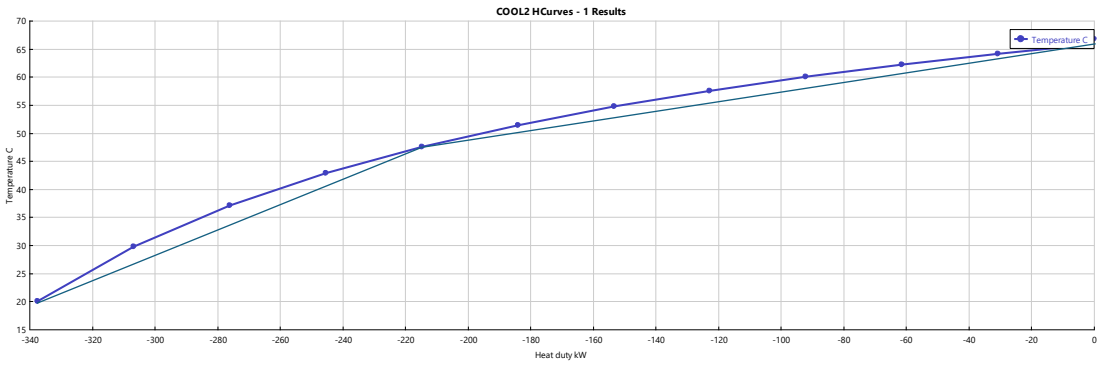
Παρατηρείται πως απαιτούνται κατ' ελάχιστον 2360,59kW θερμής παροχής και άλλα 9629,3kW ψυχρής παροχής για την κάλυψη των αναγκών του πλοίου μαζί με το σύστημα CCS. Η ψυχρή παροχή μπορεί να καλυφθεί εξ' ολοκλήρου από θαλασσινό νερό το οποίο χρησιμοποιείται ως νερό ψύξης, στις ίδιες θερμοκρασίες. Η θερμή παροχή μπορεί να καλυφθεί εξ ολοκλήρου από ατμό μεσαίας πίεσης. Θεωρητικά θα μπορούσε να επιτευχθεί και θέρμανση με ατμό χαμηλής πίεσης, αλλά η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της θερμής παροχής και του ψυχρού ρεύματος είναι οριακή.

5.1.3 Μονάδα με διαλύτη K_2CO_3

Πίνακας 40: Θερμά και ψυχρά ρεύματα μονάδας δέσμευσης CO2 με διαλύτη K_2CO_3

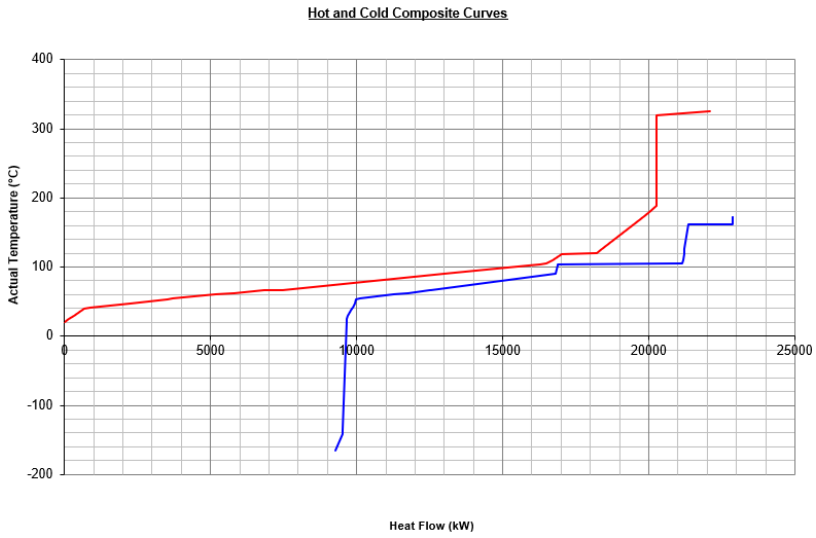
Stream Name	**Supply Temperature**	**Target Temperature**	**Heat Duty**	**Stream Type**	**Supply Shift**	**Target Shift**
	°C	**°C**	**kW**		**°C**	**°C**
Rich heating(HX1)	53,26	90,00	6654,4007	COLD	58,3	95,0
Lean Cooling 1(HX1)	104,93	62,58	6654,4007	HOT	99,9	57,6
Lean Cooling 2(COOL1)	62,58	39,98	3479,1672	HOT	57,6	35,0
Product cooling 1	66,75	47,55	214,663	HOT	61,7	42,5
Product cooling 2	47,54	20,00	122,664	HOT	42,5	15,0
Reboiler Duty	104,00	104,93	4273,29	COLD	109,0	109,9
Condenser Tempereture	66,85	66,84	597,049	HOT	61,9	61,8

Τα ρεύματα Rich Heating και Lean Cooling αφορούν τα ρεύματα όπου γίνεται ψύξη και θέρμανση αντίστοιχα του διαλύτη σε ανακυκλοφορία. Η ψύξη γίνεται σε δύο στάδια καθώς το ενεργειακό περιεχόμενο των ρευμάτων δεν αρκεί για την επίτευξη της αναγκαίας τελικής θερμοκρασίας. Τα ρεύματα product cooling αντιμετωπίζονται με τον ίδιο τρόπο όπως προηγουμένως.

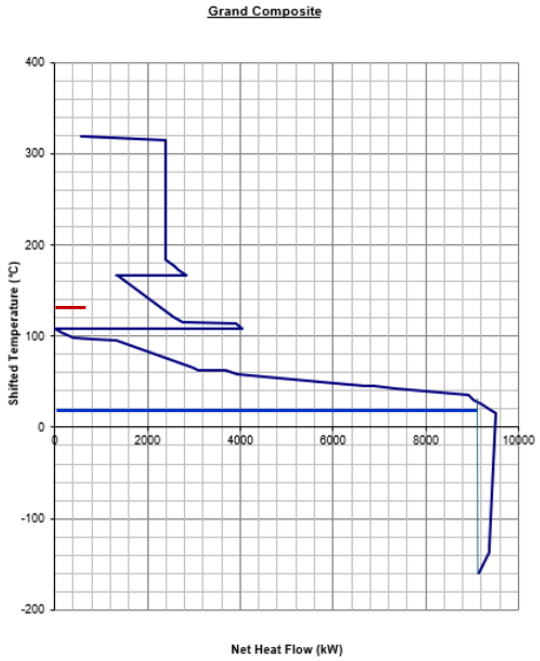


Διάγραμμα 72: Γραμμικοποίηση μη γραμμικού θερμού ρεύματος (K_2CO_3)

Στην συνέχεια παρατίθενται ο πίνακας με τα θερμά και ψυχρά ρεύματα για το σύστημα συμπίεσης του δεσμευμένου CO_2, το ΜΣΓ και οι σύνθετες καμπύλες της προτεινόμενης εγκατάστασης, οι ελάχιστες ανάγκες σε θερμή και ψυχρή παροχή και το σημείο του κόμβου ανάσχεσης.



Διάγραμμα 73: Σύνθετες καμπύλες (CC) για την περίπτωση μονάδας CCS με διαλύτη K_2CO_3



Διάγραμμα 74: ΜΣΓ (GCC) για την περίπτωση μονάδας CCS με διαλύτη K_2CO_3

Πίνακας 41: Προσδιορισμός του κόμβου ανάσχεσης (pinch), των ελάχιστων απαιτήσεων σε θερμή και ψυχρή παροχή και του είδους του προβλήματος (K_2CO_3))

Hot Pinch	**114**	**°C**
Cold Pinch	104	°C
Min Hot Utility	783,54	kW
Min Cold Utility	9289,95	kW
SINGLE PINCH PROBLEM		

Παρατηρείται πως απαιτούνται κατ' ελάχιστον 783,54kW θερμής παροχής και άλλα 9289,95kW ψυχρής παροχής για την κάλυψη των αναγκών του πλοίου μαζί με το σύστημα

CCS. Η ψυχρή παροχή μπορεί να καλυφθεί εξ' ολοκλήρου από θαλασσινό νερό το οποίο χρησιμοποιείται ως νερό ψύξης, στις ίδιες θερμοκρασίες. Η θερμή παροχή μπορεί να καλυφθεί εξ ολοκλήρου από ατμό χαμηλής πίεσης, καθώς η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της θερμής παροχής και του ψυχρού ρεύματος είναι οριακή.

5.1.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων ενεργειακής ολοκλήρωσης με την μέθοδο του κόμβου ανάσχεσης

Σε αυτή την ενότητα θα γίνει σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της ενεργειακής ολοκλήρωσης για τις προτεινόμενες μονάδες και θα υπολογιστεί η πραγματική δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα που επιτυγχάνουν, το λεγόμενο αποφευχθέν CO_2 (CO_2 avoidance). Ο υπολογισμός του CO_2 avoidance δεν λαμβάνει υπόψιν τις εκπομπές για on-shore επεξεργασία και μεταφορά του δεσμευμένου CO_2 αλλά επικεντρώνεται στο σύστημα του πλοίου. Θεωρείται ακόμα πως το επιπλέον καύσιμο το οποίο απαιτείται για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, καίγεται με τον ίδιο τρόπο, τον ίδιο βαθμό απόδοσης και παράγει τις πανομοιότυπες εκπομπές καυσαερίων με την βασική ποσότητα καυσίμου που καταναλώνεται.

Για τον υπολογισμό της ισοδύναμης κατανάλωσης καυσίμου, υπολογίζεται το απαιτούμενο ενεργειακό φορτίο για την απαίτηση κάθε παροχής (θέρμανση, ηλεκτρικός κ.α.) και μετατρέπεται στην ισοδύναμη ανάγκη σε ηλεκτρική ενέργεια με την χρήση των συντελεστών μετατροπής που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Έπειτα, η ισοδύναμη απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται με την χρήση συντελεστών μετατροπής, στην ισοδύναμη απαίτηση σε καύσιμο LNG σε kW. Τέλος, μετατρέπεται με την χρήση της θερμογόνου δύναμης η απαίτηση σε LNG σε kg/h και υπολογίζεται η τιμή του CO_2 avoidance. Οι τιμές των συντελεστών μετατροπής που χρησιμοποιήθηκαν λήφθηκαν από το έργο «Minimal Environmental Footprint LNG Propelled ROPAX Design» [30] και συμφωνούν και με αυτές που παρατηρούνται στην βιβλιογραφία [23]. Παρακάτω παραθέτονται οι πίνακες με τα αποτελέσματα της διαδικασίας που μόλις περιεγράφηκε.

Πίνακας 42: Ενεργειακή σύγκριση μεταξύ των προτεινόμενων συστημάτων και πραγματική αποδοτικότητα δέσμευσης CO_2 (CO_2 avoidance)

		Energy needs						
		Extra Heating (kW)	**Cooling (kW)**	**Exrta electricity needs**	**Fuel consumption (kg/h)**	**Extra fuel consumption (%)**	**Capture rate (%)**	**CO_2 avoidance (%)**
	Base Case	0,00	7629,00	0,00	1500,00	0,0%	0%	0,0%
Pinch analysis	MEA CCS	4118,17	11443,44	397,00	2203,30	46,9%	92,56%	63,0%
	MDEA-PZ CCS	2360,59	9629,30	400,00	1908,48	27,2%	92,50%	72,7%
	K_2CO_3 CCS	783,54	9289,95	425,14	1688,27	12,6%	85,9%	76,3%

Πίνακας 43:Συντελεστές μετατροπής και θερμογόνος δύναμη LNG[30], [31]

LNG heating value (MJ/kg)	51,36
Fuel to work ratio	0,4737
Electricity to fuel needs(kW)	0,45
Electricity generation efficiency (MJe/kg LNG)	23,112

Παρατηρείται λοιπόν πως η μονάδα με διαλύτη K_2CO_3 παρόλο που έχει το χαμηλότερο ποσοστό δέσμευσης, στην φάση του σχεδιασμού, εκ των τριών, είναι εκείνη η οποία επιτυγχάνει την μεγαλύτερη μείωση εκπομπών CO_2. Ακολουθεί η μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ και τελευταία βρίσκεται η μονάδα με διαλύτη MEA. Εξάγεται το συμπέρασμα επομένως, πως ζητούμενο δεν είναι η επίτευξη του μεγαλύτερου δυνατού ρυθμού δέσμευσης, αλλά ο βέλτιστος συνδυασμός του συστήματος με την ενεργειακή μονάδα του πλοίου, ώστε η πραγματική δέσμευση CO_2 να είναι η μέγιστη δυνατή. Επομένως, τώρα η περίπτωση της μονάδας με διαλύτη MDEA-PZ, η οποία με τον αρχικό σχεδιασμό φαινόταν ως η πιο αποδοτική λύση, παρατηρείται πλέον πως δεν επιτυγχάνει το ίδιο CO_2 avoidance με την περίπτωση του διαλύτη K_2CO_3.

Τέλος, μέσα από την διαδικασία της ενεργειακής ολοκλήρωσης και συγκεκριμένα, μέσα από το Μεγάλο Σύνθετο Γράφημα επιτρέπεται η αξιολόγηση της δυνατότητας ενεργειακής ολοκλήρωσης του εξοπλισμού της διεργασίας, όπως οι αποστακτικές στήλες, αντιδραστήρες κλπ.. Συνήθως το φορτίο του εξοπλισμού συμβολίζεται με ένα ορθογώνιο, όπου το μήκος του αντιπροσωπεύει το φορτίο (ΔΗ) του και το ύψος τη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ εισόδου και εξόδου ή πυθμένα και κορυφής (ΔΤ). Αυτό το κουτί θα πρέπει, για να θεωρείται ενεργειακά ολοκληρωμένο, να χωρά στο ΜΣΓ κάτω ή πάνω από το κόμβο ανάσχεσης, χωρίς να τέμνει το ΜΣΓ σε κάποιο σημείο. Ιδανικά, εάν υπάρχει στο ΜΣΓ κάποιο heat pocket, προτιμάτε να τοποθετείται μέσα σε αυτό. Αλλιώς, απαιτείται προσαρμογή των συνθηκών λειτουργίας της συγκεκριμένης διεργασίας ή χρήση διαδοχικών σταδίων σε αυτή, ώστε να τροποποιηθεί το σχήμα του ορθογωνίου (δηλαδή το φορτίο του) και να ενταχθεί στο ΜΣΓ. Η ενέργεια που αντλεί ο εξοπλισμός από τη διεργασία (θερμό ρεύμα) επιστρέφεται στα ψυχρά ρεύματα μετά την ολοκλήρωση της λειτουργίας του, καλύπτοντας έτσι τις ενεργειακές του ανάγκες. Συνεπώς, μέσω της ενεργειακής ολοκλήρωσης του εξοπλισμού, εξασφαλίζεται θεωρητικά πλήρης εξοικονόμηση ενέργειας κατά τη λειτουργία του. Αυτά ισχύουν για τον σχεδιασμό μίας νέας εγκατάστασης από το μηδέν. Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι μονάδες CCS που έχουν σχεδιαστεί θα εγκατασταθούν επάνω σε πλοίο, το οποίο έχει ήδη ένα ενεργειακό σύστημα. Επομένως θα αποτελούν μία εικονική επέκταση μίας συμβατικής μονάδας παραγωγής και άρα τα περιθώρια τα οποία περιεγράφηκαν παραπάνω για την ολοκλήρωση των μερών εξοπλισμού, είναι πολύ στενά. Λαμβάνοντας υπόψιν τις συγκεκριμένες συνθήκες στις οποίες πρέπει να λειτουργεί η ενεργειακή μονάδα του πλοίου αλλά και τις συγκεκριμένες συνθήκες στις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί η δέσμευση και συμπίεση του CO_2, είναι πολύ δύσκολο να μπορέσει να ολοκληρωθεί ενεργειακά με αυτό τον τρόπο.

Ακόμα, η μέθοδος Pinch Analysis, κάνει την υπόθεση πως θεωρητικά, όλα τα ρεύματα μπορούν να ολοκληρωθούν μεταξύ τους για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων και είναι στο χέρι του μηχανικού να αξιολογήσει την εφικτότητά τους για τον σχεδιασμό ενός δικτύου εναλλακτών θερμότητας (ΔΕΘ). Αυτό, όπως θα αναλυθεί καις την συνέχεια είναι εφικτό σε επίπεδο διεργασίας, αλλά όταν συνδυάζονται παραπάνω από δύο διεργασίες στα επίπεδα μίας μονάδας, αυτή η προσέγγιση δεν μπορεί να εφαρμοστεί. Επομένως, προκύπτουν μερικά «κενά» στην μέθοδο, τα οποία όμως μπορούν να καλυφθούν από μία εναλλακτική προσέγγιση, την Συνολική Ανάλυση Μονάδας ή Total Site Heat Integration, η οποία θα παρουσιαστεί στην συνέχεια.

5.2 Ενεργειακή ολοκλήρωση με την μέθοδο Συνολικής Ανάλυσης Μονάδας ή Total Site Heat Integration (TSHI)

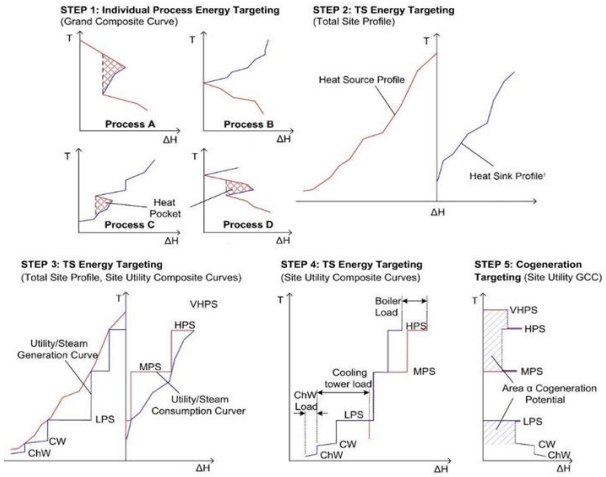
Η μέθοδος Pinch Analysis αποτελεί ένα καλό αρχικό βήμα για την μεγιστοποίηση της εναλλαγής θερμότητας στο επίπεδο των διεργασιών και συνεπώς της αύξησης της αποδοτικότητας. Παρόλα αυτά οι αρχές και οι υποθέσεις που λαμβάνονται, δεν είναι ρεαλιστικές για περιπτώσεις μεγάλων εγκαταστάσεων και επεκτάσεων σε ήδη υπάρχουσες μονάδες, οι οποίες περιλαμβάνουν πολλές διεργασίες. Αυτό έγκειται στο γεγονός που αναφέρθηκε και προηγουμένως, πως θεωρείται εφικτή η εναλλαγή θερμότητας μεταξύ όλων των ρευμάτων της διεργασίας. Γενικά, η μεταφορά θερμότητας ανάμεσα στις διεργασίες μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε άμεσα είτε έμμεσα. Η άμεση μεταφορά θερμότητας αφορά την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ δύο ή και περισσότερων ρευμάτων, μέσω ενός εναλλάκτη. Στην έμμεση μεταφορά θερμότητας το προς εναλλαγή ρεύμα αποδίδει/λαμβάνει θερμότητα από/σε ένα ρευστό μέσο όπως το λάδι, ο ατμός, το νερό ψύξης κ.α.

Η άμεση μεταφορά θερμότητας μεταξύ ρευμάτων από διαφορετικές διεργασίες αντιμετωπίζει σημαντικές πρακτικές δυσκολίες[95]:

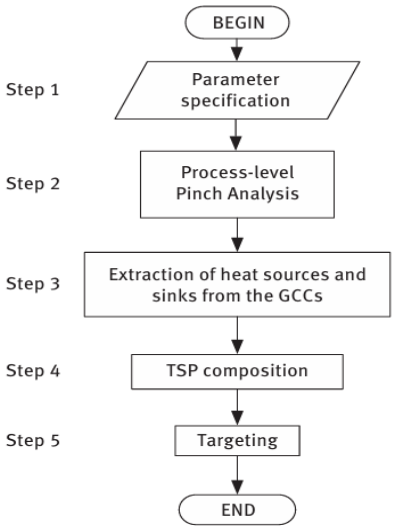
- Υψηλή πολυπλοκότητα του ΔΕΘ με πιθανότητα πολλά ρεύματα να χρειάζεται να απομακρυνθούν από τα φυσικά όρια της μίας διεργασίας ώστε να πραγματοποιηθεί η εναλλαγή θερμότητας στην άλλη διεργασία. Επομένως το πάγιο κόστος αυξάνεται λόγω αυξημένων αναγκών σε σωληνώσεις, αντλίες, βαλβίδες εκτόνωσης και συμπιεστές.
- Θέματα που σχετίζονται με την τοποθέτηση των διεργασιών στον χώρο της εγκατάστασης και την ασφάλεια, λόγω της άμεσης εναλλαγής θερμότητας μεταξύ απομακρυσμένων ρευμάτων.
- Χαμηλή λειτουργική ευελιξία και ρυθμισιμότητα της συνολικής εγκατάστασης. Μία αστοχία σε ένα ρεύμα, όπως μία διαρροή, μπορεί να οδηγήσει σε διακοπή της παραγωγής και της λειτουργίας του εργοστασίου.

Για την αντιμετώπιση αυτών των δυσκολιών, προτείνεται η έμμεση μεταφορά θερμότητας, αξιοποιώντας το ήδη υπάρχον δίκτυο μεταφοράς θερμότητας των θερμών και ψυχρών ρευμάτων της εγκατάστασης. Στα χημικά εργοστάσια, ο ατμός καταναλώνεται ή παράγεται συχνά σε διαφορετικά επίπεδα πίεσης (π.χ. χαμηλή, μεσαία, υψηλή, ή πολύ υψηλή πίεση). Έτσι, με τη σωστή διάταξη, ο ατμός που παράγεται από μία διεργασία μπορεί να αξιοποιηθεί από άλλες, υπό την προϋπόθεση ότι βρίσκεται στα κατάλληλα επίπεδα πίεσης. Αντιμετωπίζοντας ολόκληρο τον χώρο ως ένα ολοκληρωμένο ενεργειακό σύστημα, είναι δυνατόν να αξιολογηθεί και να βελτιστοποιηθεί η παραγωγή, διανομή, κατανάλωση και ανάκτηση ενέργειας, με σημαντικά οφέλη. Το πλαίσιο μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η παραπάνω διαδικασία είναι ευρέως γνωστό ως Συνολική Ανάλυση Μονάδας ή Total Site Heat Integration (TSHI). Η μεθοδολογία Total Site περιλαμβάνει βήματα όπως εξαγωγή δεδομένων, δημιουργία των Total Site Profiles, κατασκευή Total Site Composite Curves και ανάπτυξη της Site Utility Grand Composite Curve. Επομένως, υπάρχει σημαντική ομοιότητα όσον αφορά την μεθοδολογία με την μέθοδο Pinch Analysis, αφού είναι βασισμένη σε αυτή και αποτελεί λογική συνέχειά της. Η μέθοδος TSHI εκ φύσεως, δεν θα μπορέσει να δώσει τα αποτελέσματα εξοικονόμησης ενέργειας που μπορεί να δώσει η μέθοδος Pinch Analysis, αλλά προσφέρει μία πιο ρεαλιστική, απλή και οικονομικά βιώσιμη εναλλακτική και για αυτό προτιμάται για τέτοιες περιπτώσεις [92].

Στην περίπτωση ενός πλοίου, το ενεργειακό σύστημα μπορεί να θεωρηθεί μία διεργασία και το σύστημα CCS μπορεί να θεωρηθεί μία δεύτερη ξεχωριστή διεργασία. Επομένως αυτά τα δύο συστήματα θα αναλυθούν αρχικά ξεχωριστά και έπειτα συνολικά για την δημιουργία του ολοκληρωμένου ενεργειακού συστήματος. Παρακάτω παρουσιάζεται συνοπτικά η μεθοδολογία σχηματικά και σε μορφή διαγράμματος ροής.



Διάγραμμα 75: Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας για TSHI



Διάγραμμα 76: Διάγραμμα ροής διαδικασίας TSHI

5.2.1 Μονάδα με διαλύτη MEA και περιγραφή διαδικασίας

Στην παρακάτω ενότητα θα παρουσιαστεί αναλυτικά η διαδικασία εξαγωγής των αποτελεσμάτων της ενεργειακής ολοκλήρωσης με την μέθοδο TSHI, για την περίπτωση της μονάδας με διαλύτη MEA. Σημειώνεται πως η διαδικασία που θα περιγραφεί στην συνέχεια, έχει πραγματοποιηθεί σε εργαλείο που δημιουργήθηκε στο MS Excel και χρησιμοποιεί δεδομένα και αποτελέσματα του εργαλείου ICHEME tool που χρησιμοποιήθηκε στην pinch analysis.

Αρχικά, πρέπει να επεκταθούν οι ορισμοί για τον αποδέκτη και τη πηγή θερμότητας (Heat Sink & Source) που αναφερθήκαν στην μέθοδο Pinch Analysis. Ο όρος αποδέκτης θερμότητας, αποτυπώνει μία ανάγκη σε θέρμανση, δηλαδή ένα ψυχρό ρεύμα, τα οποία στο ΜΣΓ βρίσκονται, συνήθως, πάνω από το pinch. Η πηγή θερμότητας αποτυπώνει μία ανάγκη σε ψύξη, δηλαδή ένα θερμό ρεύμα, τα οποία στο ΜΣΓ βρίσκονται, συνήθως, κάτω από το pinch. Ως αποδέκτες και πηγές θερμότητας ορίζονται τα ρεύματα των διεργασιών, μέσα από το ΜΣΓ που προέκυψε από την μέθοδο Pinch Analysis για την κάθε μία ξεχωριστά[2].

Το πρώτο βήμα επομένως είναι η εξαγωγή των ΜΣΓ για τις υπό εξέταση διεργασίες. Η πρώτη διεργασία όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι το ενεργειακό σύστημα του πλοίου, και η δεύτερη θα είναι κάθε φορά το υπό εξέταση σύστημα CCS. Οι πίνακες θερμών και ψυχρών ρευμάτων έχουν εξαχθεί από την προηγούμενη ανάλυση και επομένως το μόνο που αρκεί είναι να εισαχθούν ξεχωριστά πλέον τα δεδομένα της κάθε διεργασίας στο εργαλείο ICHEME tool για να προκύψει το ΜΣΓ της κάθε διεργασίας. Η ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{min} και σε αυτή την περίπτωση είναι 10ºC.

Το δεύτερο βήμα, είναι η απαλοιφή των heat recovery pockets και των ρευμάτων που ικανοποιούνται από κάποια παροχή. Στην συγκεκριμένη ανάλυση οι παροχές ορίζονται στο τέλος, τόσο στην Pinch Analysis όσο και στην μέθοδο TSHI. Η απαλοιφή των heat recovery pockets δεν είναι απαραίτητη, αλλά γίνεται με σκοπό να εξαλειφθούν τα τμήματα του ΜΣΓ όπου πραγματοποιείται ανάκτηση θερμότητας εντός της ίδιας διεργασίας και να εκτεθούν στην ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ διεργασιών μόνο οι καθαρές ανάγκες θέρμανσης ή ψύξης. Όταν κύριος στόχος είναι η ανάκτηση θερμότητας, τότε η απαλοιφή των Heat Pockets οδηγεί σε ελαχιστοποίηση του παγίου κόστους κεφαλαίου. Υπάρχει βέβαια και η περίπτωση αξιοποίησης του heat pocket για συμπαραγωγή, κάτι το οποίο αναλύθηκε προηγουμένως στην μέθοδο κόμβου ανάσχεσης και δεν θα αναλυθεί σαν επιλογή στην παρούσα μελέτη[92].

Τρίτο βήμα αποτελεί η αναγνώριση των τμημάτων του ΜΣΓ που θα χρησιμοποιηθούν στην TSHI και το τέταρτο βήμα αποτελεί η εξαγωγή των δεδομένων και η δημιουργία πίνακα με τους αποδέκτες και τις πηγές θερμότητας, όπου θα παρατίθενται οι θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου και το ενεργειακό φορτίο. Αυτό περιλαμβάνει επίσης τον πρόσθετο υπολογισμό της διπλά μετατοπισμένης θερμοκρασίας για κάθε ρεύμα που θα χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση (T**). Για μια πηγή θερμότητας, η T** υπολογίζεται μετατοπίζοντας τις τιμές T* κατά $0{,}5 \cdot \Delta T_{min}$ προς τα κάτω (πιο χαμηλή θερμοκρασία), ενώ για μία δεξαμενή-αποδέκτη θερμότητας η μετατόπιση γίνεται προς τα πάνω (πιο υψηλή θερμοκρασία). Αυτή η διαδικασία είναι απολύτως ανάλογη με τη μετατόπιση που εφαρμόζεται στα θερμά και ψυχρά ρεύματα στην Pinch Analysis σε επίπεδο διεργασίας. Μετά από αυτόν τον υπολογισμό, οι αποδέκτες θερμότητας ομαδοποιούνται σε μία λίστα και οι πηγές θερμότητας σε μία άλλη. Και οι δύο λίστες ταξινομούνται κατά φθίνουσα σειρά των αρχικών τιμών T**. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι τα ρεύματα θα είναι μετατοπισμένα κατά ΔT_{min} από την πραγματική τους θερμοκρασία.

Η διαδικασία αυτή για την περιοχή πάνω από το pinch, την δεξαμενή θερμότητας, ξεκινάει διαβάζοντας τα ρεύματα από το Pinch και σταδιακά πηγαίνοντας προς το ανώτερο διαθέσιμο κομμάτι του ΜΣΓ. Για τα ρεύματα κάτω από το Pinch, τις πηγές ενέργειας, τα ρεύματα διαβάζονται από το Pinch προς το κατώτερο τμήμα του ΜΣΓ.

Για την εύρεση της θέσης των νέων σημείων που προκύπτουν στο ΜΣΓ από την απαλοιφή των heat pockets, χρησιμοποιείται η σχέση της γραμμικής παρεμβολής, η οποία στην συγκεκριμένη περίπτωση λαμβάνει την ακόλουθη μορφή:

$$T_{new}^{*} = T_1^{*} + (H - H_1) * \frac{T_2^{*} - T_1^{*}}{H_2 - H_1} \quad (5.4)$$

Όπου:

T_{new}^{*}: Η τιμή της θερμοκρασίας του νέου σημείου στο ΜΣΓ

T_1^{*}: Η θερμοκρασία του πρώτου σημείου

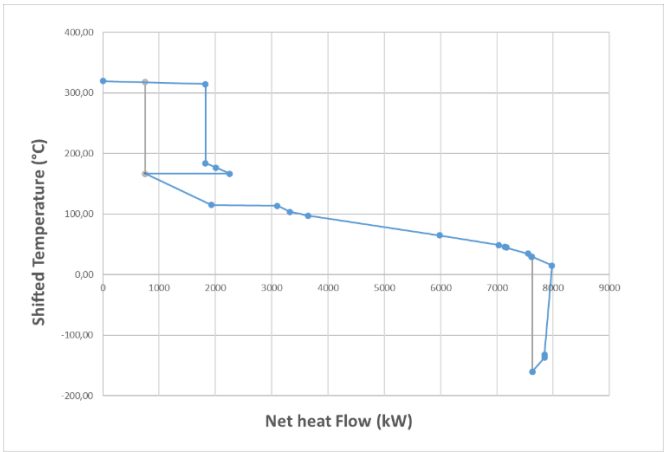
T_2^{*}: Η θερμοκρασία του δεύτερου σημείου

H: Η ενθαλπία του νέου σημείου στο ΜΣΓ

H_1: Η ενθαλπία του πρώτου σημείου

H_1: Η ενθαλπία του δεύτερου σημείου

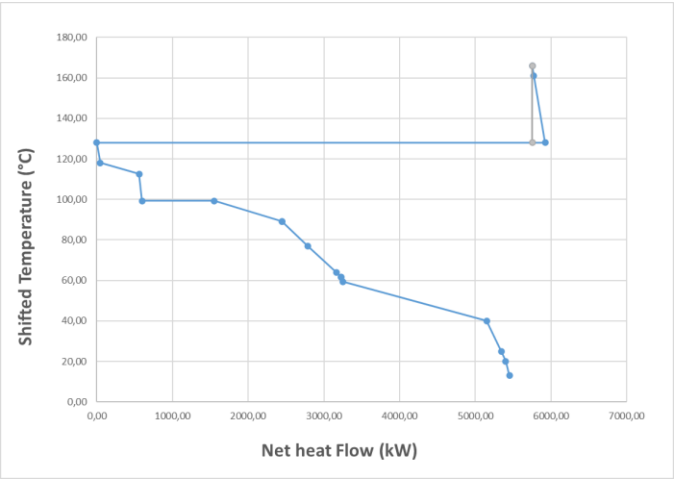
Τα ΜΣΓ των δύο διεργασιών και οι πίνακες με τα heat sinks & sources που εξάγονται από αυτά, παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 77: ΜΣΓ ενεργειακού συστήματος πλοίου

Πίνακας 44: Πηγές θερμότητας για το ενεργειακό σύστημα του πλοίου (Heat Sources)

	T*(ºC)	T**(ºC)	Label	ΔH(KW)
Start	320,0	315,0	Source A1	753,19
End	317,9	312,9		
Start	166,9	161,9	Source A2	1177,30
End	115,0	110,0		
Start	115,0	110,0	Source A3	1167,68
End	114,0	109,0		
Start	114,0	109,0	Source A4	226,84
End	104,0	99,0		
Start	104,0	99,0	Source A5	323,36
End	97,2	92,2		
Start	97,2	92,2	Source A6	2335,05
End	65,0	60,0		
Start	65,0	60,0	Source A7	1045,99
End	49,0	44,0		
Start	49,0	44,0	Source A8	139,10
End	45,0	40,0		
Start	45,0	40,0	Source A9	381,41
End	35,0	30,0		
Start	35,0	30,0	Source A10	79,08
End	29,5	24,5		



Διάγραμμα 78: ΜΣΓ του συστήματος CCS με διαλύτη MEA

Πίνακας 45: Πηγές θερμότητας για το σύστημα CCS με διαλύτη MEA (Heat Sources)

	T*(ºC)	T**(ºC)	Label	ΔH(KW)
Start	128,0	123,0	Source B1	45,37
End	118,1	113,1		
Start	118,1	113,1	Source B2	513,17
End	112,5	107,5		
Start	112,5	107,5	Source B3	38,50
End	99,3	94,3		
Start	99,3	94,3	Source B4	954,68
End	99,2	94,2		
Start	99,2	94,2	Source B5	892,68
End	89,2	84,2		
Start	89,2	84,2	Source B6	339,89
End	77,0	72,0		
Start	77,0	72,0	Source B7	379,39
End	64,0	59,0		
Start	64,0	59,0	Source B8	62,31
End	61,7	56,7		
Start	61,7	56,7	Source B9	20,62
End	59,4	54,4		
Start	59,4	54,4	Source B10	1902,03
End	40,0	35,0		
Start	40,0	35,0	Source B11	193,27
End	25,0	20,0		
Start	25,0	20,0	Source B12	58,37
End	20,0	15,0		
Start	20,0	15,0	Source B13	49,73
End	13,0	8,0		

Πίνακας 46: Αποδέκτες θερμότητας για το σύστημα CCS με διαλύτη MEA (Heat Sinks)

	T*(ºC)	T**(ºC)	Label	ΔH(KW)
Start	128,00	133,0	Sink B1	5753,76
End	128,07	133,1		

Παρατηρείται πως στο ενεργειακό σύστημα του πλοίου δεν υπάρχει κάποιο Heat Sink. Αυτό είναι λογικό και από το σχήμα του ΜΣΓ, το οποίο υποδηλώνει πως η ενεργειακή ολοκλήρωση

μόνο του ενεργειακού συστήματος του πλοίου υπόκειται στην περίπτωση των Threshold problems. Σε αυτά τα προβλήματα υπάρχει ανάγκη είτε μόνο για θερμή είτε μόνο για ψυχρή παροχή και είναι πολύ συνηθισμένα στην βιομηχανία. Συνήθως είτε αντιμετωπίζονται ως έχει, χρησιμοποιώντας μόνο θερμή ή ψυχρή παροχή για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, είτε εισάγεται κάποιο utility για την δημιουργία ενός utility pinch, και την ολοκλήρωση σύμφωνα με την μεθοδολογία, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Στο ενεργειακό σύστημα του πλοίου, υπάρχει ανάγκη μόνο για ψυχρή παροχή καθώς η παραγωγή ενέργειας και έργου, συνοδεύεται από μεγάλα ποσά απορριπτόμενης θερμότητας (waste heat).

Το επόμενο βήμα στη διαδικασία TSHI περιλαμβάνει τον συνδυασμό των πηγών και αποδεκτών θερμότητας τις δύο διεργασίες του site σε ένα ενιαίο προφίλ πηγών-αποδεκτών θερμότητας (Site Source-Sink Profiles). Αυτό επιτυγχάνεται με τη συγκέντρωση όλων των αποδεκτών θερμότητας για τη δημιουργία του προφίλ αποδεκτών θερμότητας (Site Sink Profile) και όλων των πηγών θερμότητας για τη δημιουργία του προφίλ πηγών θερμότητας. Η μέθοδος είναι απολύτως ανάλογη με τη διαδικασία κατασκευής των Σύνθετων Καμπυλών (Composite Curves) στην ανάλυση κόμβου ανάσχεσης σε επίπεδο διεργασίας.

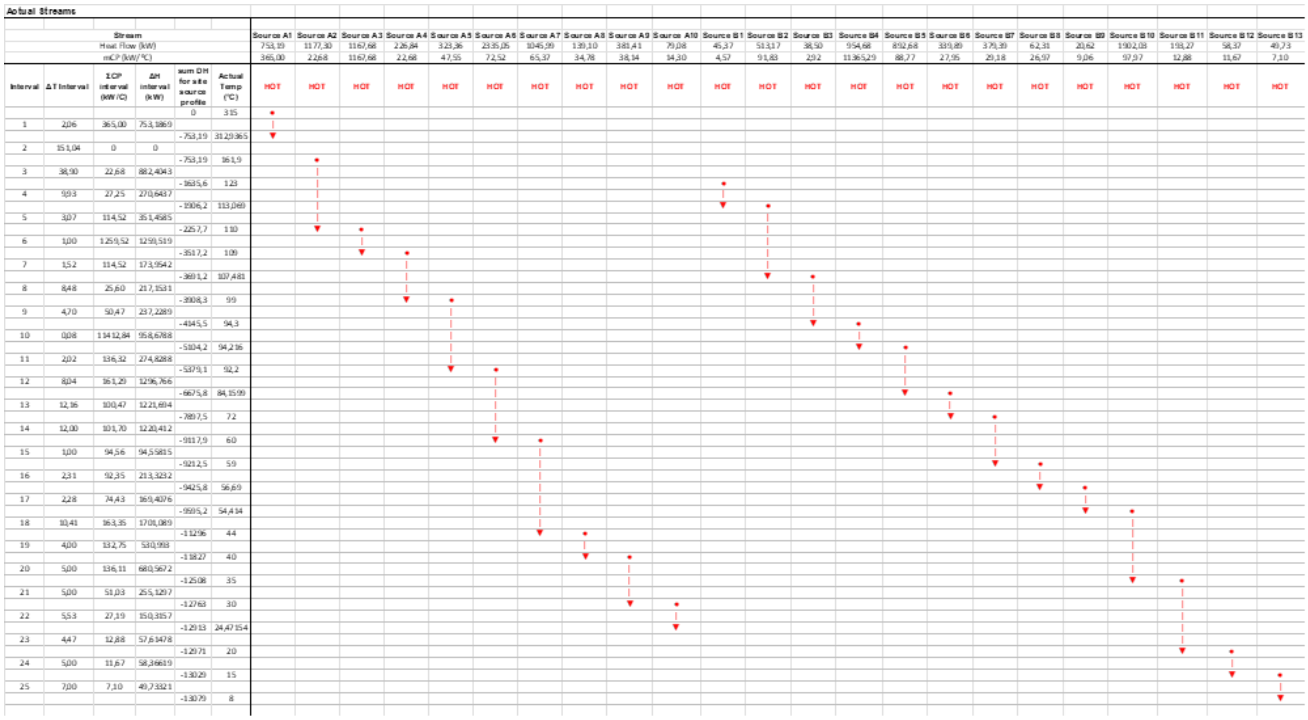
Η δημιουργία του προφίλ πηγών θερμότητας ξεκινά με τον προσδιορισμό των θερμοκρασιακών διαστημάτων βάσει της κλίμακας T** και τη τοποθέτηση των πηγών θερμότητας από τους προηγούμενους πίνακες στα διαστήματα αυτά. Επιπλέον, από τις θερμοκρασίες T** και το θερμικό φορτίο κάθε διαστήματος (ΔH), υπολογίζονται οι αντίστοιχες τιμές θερμοχωρητικότητας (C_p) με την χρήση των διαγραμμάτων πλέγματος (Grid Diagrams). Στην προκειμένη περίπτωση οι τιμές των C_p υπολογίζονται από το εργαλείο ICHEME tool. Έπειτα, για κάθε διάστημα, υπολογίζεται το άθροισμα των C_p των πηγών θερμότητας που το διαπερνούν και έτσι προκύπτει και η ενθαλπία του κάθε διαστήματος, ως το γινόμενο του αθροίσματος των C_p και της διαφοράς θερμοκρασίας του διαστήματος. Στην συνέχεια, δημιουργείται η σύνθετη καμπύλη των πηγών θερμότητας (Site Source Profile), κατατάσσοντας τις τιμές T** των διαστημάτων σε φθίνουσα σειρά, σε μία στήλη ενός πίνακα. Στην δεύτερη στήλη δημιουργείται ένας αντίστοιχος ενεργειακός καταρράκτης όπως στην μεθοδολογία Pinch Analysis, όπου ξεκινώντας από το μηδέν και στη συνέχεια αφαιρώντας το θερμικό φορτίο κάθε διαδοχικού διαστήματος T** δημιουργείται ο ενεργειακός καταρράκτης. Αυτός ο αλγόριθμος παράγει τα σημεία για το Site Source Profile με τρόπο που να επιτρέπει τη παραγωγή ατμού στο υψηλότερο δυνατό επίπεδο πίεσης. Τα σημεία αυτά αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα T-H και αποτελούν το Site Source Profile. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει και εκείνη χώρα στο ICHEME tool, σε δύο ξεχωριστά αρχεία, όπου το ένα αφορά τις πηγές και το άλλο τους αποδέκτες θερμότητας, ακολουθώντας την διαδικασία που περιεγράφηκε.

Με παρόμοιο αλλά αντίστροφο τρόπο για τους αποδέκτες θερμότητας, οι τιμές T** των θερμοκρασιακών διαστημάτων κατατάσσονται σε αύξουσα σειρά στην μία στήλη και οι τιμές των ΔH προστίθενται μεταξύ τους αντί να αφαιρούνται. Τα σημεία αυτά αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα T-H και αποτελούν το Site Sink Profile [92].

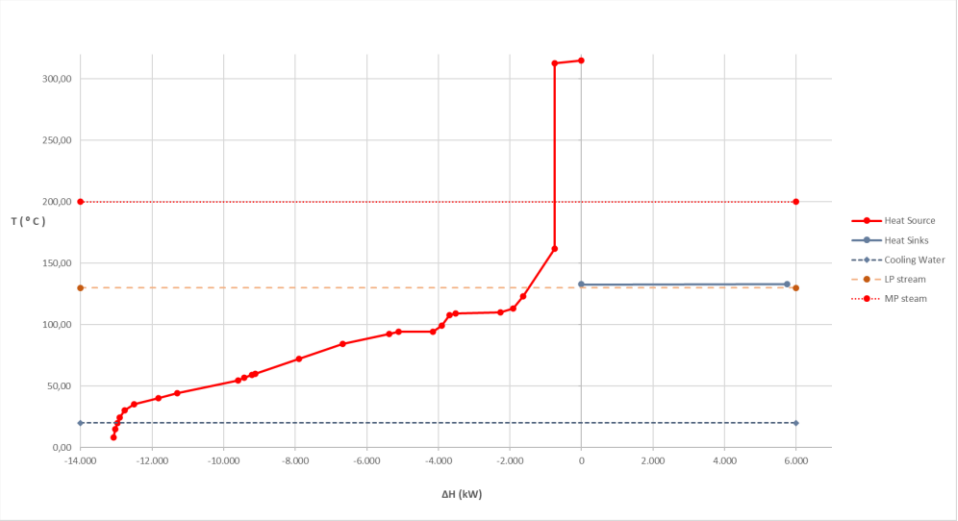
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα πλέγματος για τα site heat sources & sinks, οι πίνακες υπολογισμού των ΔH κάθε θερμοκρασιακού διαστήματος καθώς και του ενεργειακού καταρράκτη, τα σημεία των διαγραμμάτων Site Source & Sink Profile καθώς και το ίδιο το διάγραμμα.

Actual Streams						
Stream						Sink B1
Heat Flow (kW)						5753,76
mCP (kW/ ^{0}C)						85826,7359
Interval	ΔT Interval	ΣCP interval (kW/C)	ΔH interval (kW)	sum DH for site source profile	Actual Temp (°C)	COLD
				5753,757	133,067039	▲
1	0,06703922	85826,7359	5753,757			|
				0	133	●

Εικόνα 26: Διάγραμμα Grid για τα site heat sinks & πίνακας υπολογισμού ΔΗ και ενεργειακού καταρράκτη



Εικόνα 27: Διάγραμμα Grid για τα site heat sources & πίνακας υπολογισμού ΔΗ και ενεργειακού καταρράκτη



Διάγραμμα 79: Διάγραμμα των Total Site Profiles με ενδεικτικές βοηθητικές παροχές

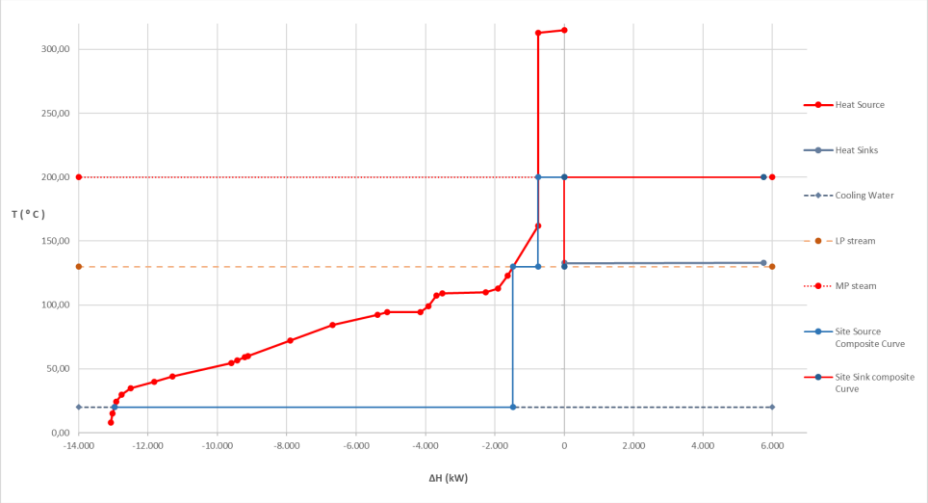
Πίνακας 47: Δεδομένα για τα Total Site Profiles

Site Source Profile		Site Sink Profile	
ΔH(kW)	**T** (° C)**	**ΔH(kW)**	**T** (° C)**
0,00	315,00	0,00	133,00
-753,19	312,94	5753,76	133,07
-753,19	161,90		
-1635,59	123,00		
-1906,23	113,07		
-2257,69	110,00		
-3517,21	109,00		
-3691,17	107,48		
-3908,32	99,00		
-4145,55	94,30		
-5104,23	94,22		
-5379,06	92,20		
-6675,82	84,16		
-7897,52	72,00		
-9117,93	60,00		
-9212,49	59,00		
-9425,81	56,69		
-9595,22	54,41		
-11296,31	44,00		
-11827,30	40,00		
-12507,87	35,00		
-12763,00	30,00		
-12913,31	24,47		
-12970,93	20,00		
-13029,29	15,00		
-13079,03	8,00		

Η μέγιστη δυνατή ανάκτηση θερμότητας μέσω ενός συστήματος βοηθητικών παροχών μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας τα Total Site Profiles, σε συνδυασμό με τις θερμοκρασίες κορεσμού των επιπέδων ατμού (steam mains). Οι πηγές θερμότητας των διεργασιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κάποιας παροχής, συνήθως ατμού. Οι παραγόμενες

παροχές αναπαρίστανται επάνω στα Total Site Profiles μέσα από την Σύνθετη Καμπύλη Παραγωγής Θερμής Παροχής ή Σύνθετη Καμπύλη Πηγών ή Site Source Composite Curve (Source CC). Οι καταναλισκόμενες παροχές αντίστοιχα, μέσα από τη Σύνθετη Καμπύλη Κατανάλωσης Θερμής Παροχής ή Σύνθετης Καμπύλης Αποδεκτών ή Site Sink Composite Curve (Sink CC). Οι δύο Σύνθετες Καμπύλες της Εγκατάστασης (Site CCs) είναι ανάλογες με τις Σύνθετες Καμπύλες των αυτόνομων διεργασιών. Η Source CC κατασκευάζεται ξεκινώντας από το υψηλότερο δυνατό επίπεδο ατμού, και η παραγωγή ατμού σε κάθε επίπεδο μεγιστοποιείται πριν ληφθούν υπόψη τα επόμενα χαμηλότερα επίπεδο. Αυτό διασφαλίζει τη μέγιστη αξιοποίηση του θερμοκρασιακού δυναμικού των πηγών θερμότητας. Το υπόλοιπο του Site Source Profile, το οποίο δεν επικαλύπτεται με τη Source CC, εξυπηρετείται από νερό ψύξης, στην συγκεκριμένη περίπτωση θαλασσινό νερό. Η κατασκευή της Sink CC ακολουθεί μια συμμετρική διαδικασία, ξεκινώντας από το χαμηλότερο δυνατό επίπεδο ατμού. Η χρήση του ατμού σε αυτό το επίπεδο μεγιστοποιείται πριν προχωρήσει στο επόμενο υψηλότερο επίπεδο θερμοκρασίας, και συνεχίζεται έως ότου χρησιμοποιηθεί ατμός με το υψηλότερο δυνατό επίπεδο. Μετά την κατασκευή των Σύνθετων Καμπυλών (Site CC), για την επίτευξη της ανάκτησης θερμότητας μέσω των βοηθητικών παροχών, η Source CC μετατοπίζεται προς τη Sink CC ώστε να επικαλύπτονται, με παρόμοιο τρόπο όπως στις Σύνθετες Καμπύλες στην ανάλυση Pinch σε επίπεδο διεργασίας. Έτσι δημιουργούνται οι Μετατοπισμένες Σύνθετες Καμπύλες ή Site Shifted CC. Αυτή η επικαλυπτόμενη περιοχή απεικονίζει τη συνολική δυνατή ανάκτηση θερμότητας μέσω των βοηθητικών παροχών της συνολικής εγκατάστασης. Η ποσότητα της συνολικής ανάκτησης θερμότητας υποδεικνύεται από την επικάλυψη μεταξύ των καμπυλών. Συνεπώς, η ανάκτηση θερμότητας μεγιστοποιείται όταν οι δύο καμπύλες εφάπτονται και δεν μπορούν να μετατοπιστούν περαιτέρω. Η περιοχή όπου οι καμπύλες εφάπτονται, που συνήθως περιορίζεται μεταξύ δύο επιπέδων ατμού, είναι ο Κόμβος Ανάσχεσης της Συνολικής Εγκατάστασης (Total Site Pinch) [92].

Στην συνέχεια, παρατίθενται τα διαγράμματα που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ανάλυση.



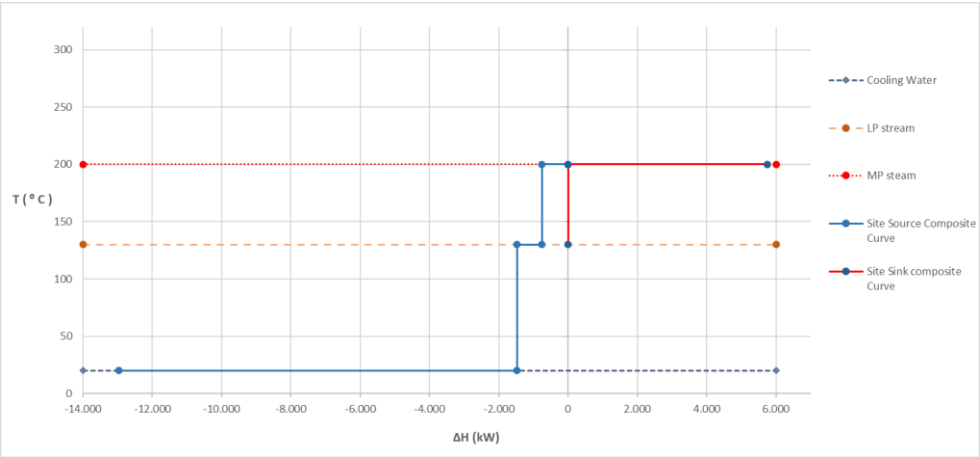
Διάγραμμα 80: Διάγραμμα Total Site Profiles μαζί με τα Total Site Composite Curves

Σημειώνεται πως ενώ υπάρχει περιθώριο για παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης, επιλέγεται η παράλειψη αυτού του επιπέδου ατμού, για παραγωγή ατμού μεσαίας πίεσης. Αυτό διότι δεν υπάρχει κάποια ανάγκη για ατμό υψηλής πίεσης, ενώ δεν υπάρχουν και περιθώρια συμπαραγωγής. Η κάλυψη των heat sinks με ατμό χαμηλής πίεσης, είναι μη δυνατή, καθώς οι

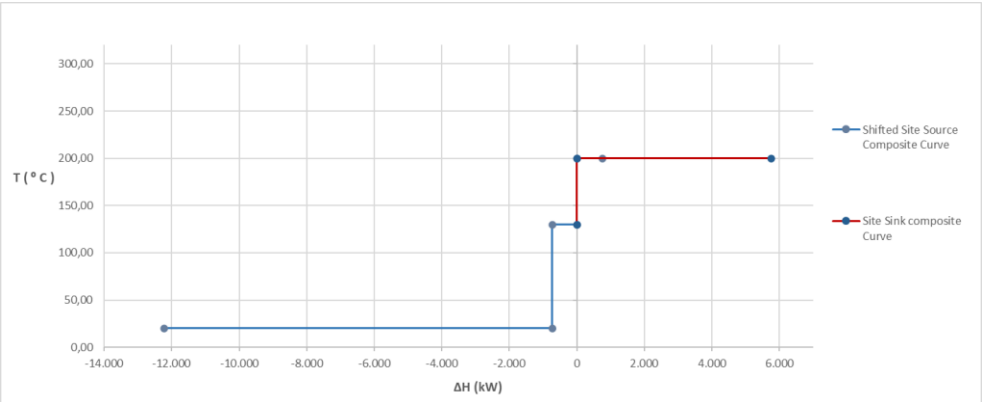
ανάγκες είναι σε ελαφρώς μεγαλύτερη θερμοκρασία από εκείνη που μπορεί να εξυπηρετηθεί από ατμό χαμηλής πίεσης. Επομένως επιλέγεται ατμός μέσης πίεσης.

Παρατηρείται ακόμα, πως υπάρχει ένα μικρό μέρος στο Site Source Profile, όπου το νερό ψύξης δεν αρκεί για την κάλυψη της ανάγκης για ψύξη. Αυτά τα διαστήματα υπολογίζονται ξεχωριστά, εκτός TSHI, διότι η απαίτηση σε φορτίο είναι μικρή, και καλύπτονται από μία άλλη παροχή, το ελαφρώς ψυγμένο νερό. Η παροχή αυτή θα αναλυθεί περαιτέρω στην συνέχεια και στο κεφάλαιο της οικονομικής αξιολόγησης, αλλά θα συμπεριληφθεί στα αποτελέσματα της ενεργειακής ολοκλήρωσης καθώς σε αντίθεση με το θαλασσινό νερό, υπάρχει ενεργειακή απαίτηση για την χρήση ελαφρώς ψυγμένου νερού[97]. Οι ανάγκες σε ψυκτική ενέργεια μέσω ελαφρώς ψυγμένου νερού υπολογίστηκαν μέσω γραμμικής παρεμβολής στο διάγραμμα, με τον τρόπο που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται καις τις επόμενες δύο περιπτώσεις.

Αξίζει να επισημανθεί ακόμα, πως τα ρεύματα των Site Profiles, είναι στην θερμοκρασία που έχει προκύψει μετά την διπλή μετατόπιση (T**), ενώ τα ρεύματα των Site CC βρίσκονται στην πραγματική τους θερμοκρασία. Επομένως η επαφή των Composite Curve με τα προφίλ των ρευμάτων είναι εφικτή και αναγκαία μάλιστα, για την μέγιστη ενεργειακή ολοκλήρωση, καθώς στην πραγματικότητα θα διαφέρουν οι θερμοκρασίες τους κατά ΔT_{min}.



Διάγραμμα 81:Διάγραμμα Total Site Composite Curves πριν την μετατόπιση

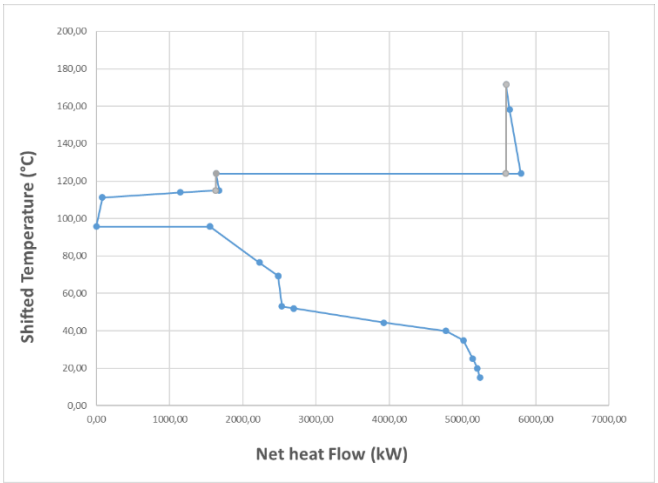


Διάγραμμα 82: Shifted Site Composite Curves

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και για τις άλλες δύο περιπτώσεις διαλυτών και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις επόμενες δύο ενότητες.

5.2.2 Μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ

Αρχικά παρατίθεται το ΜΣΓ για την διεργασία CCS με διαλύτη MDEA-PZ



Διάγραμμα 83: ΜΣΓ για την μονάδα CCS με διαλύτη MDEA-PZ

Στην συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με τις πηγές και τους αποδέκτες θερμότητας που εξάγεται από το ΜΣΓ της διεργασίας.

Πίνακας 48: Πηγές και αποδέκτες θερμότητας για την μονάδα CCS με διαλύτη MDEA-PZ

	T*(ºC)	T**(ºC)	Label	ΔH(KW)	T*(ºC)	T**(ºC)	Label	ΔH(KW)
Start	95,7800	90,8	Source B1	1552,03	95,78	100,8	Sink B1	79,20
End	95,7797	90,8			111,28	116,3		
Start	95,8	90,8	Source B2	673,07	111,28	116,3	Sink B2	1069,47
End	76,5	71,5			114,02	119,0		
Start	76,5	71,5	Source B3	256,69	114,02	119,0	Sink B3	485,72
End	69,4	64,4			114,92	119,9		
Start	69,4	64,4	Source B4	52,32	124,020	129,020	Sink B4	3964,25
End	53,1	48,1			124,024	129,024		
Start	53,1	48,1	Source B5	163,23				
End	52,1	47,1						
Start	52,1	47,1	Source B6	1228,49				
End	44,4	39,4						
Start	44,4	39,4	Source B7	849,66				
End	40,0	35,0						
Start	40,0	35,0	Source B8	238,41				
End	35,0	30,0						
Start	35,0	30,0	Source B9	128,77				
End	25,0	20,0						
Start	25,0	20,0	Source B10	59,25				
End	20,0	15,0						
Start	20,0	15,0	Source B11	36,43				
End	15,0	10,0						

Έπειτα, παρατίθενται τα διαγράμματα πλέγματος από τα οποία εξάγονται τα δεδομένα για κατασκευή του ενεργειακού καταρράκτη και μετέπειτα των Site Profiles, με τον τρόπο που αναλύθηκε προηγουμένως.

Actual Streams

Stream						Source A1	Source A2	Source A3	Source A4	Source A5	Source A6	Source A7	Source A8	Source A9	Source A10	Source B1	Source B2	Source B3	Source B4	Source B5	Source B6	Source B7	Source B8	Source B9	Source B10	Source B11
Heat Flow (kW)						753,19	1177,30	1167,68	226,84	323,36	2335,05	1045,99	139,10	381,41	79,08	1552,03	673,07	256,69	52,32	163,23	1228,49	849,66	238,41	128,77	59,25	36,43
mCP (kW/ °C)						365,00	22,68	1167,68	22,68	47,55	72,52	65,37	34,78	38,14	14,30	4744795,22	34,99	36,01	3,20	163,22	159,69	194,49	47,68	12,88	11,85	7,29
Interval	ΔT Interval	ΣCP interval (kW/C)	ΔH interval (kW)	sum DH for site source profile	Actual Temp (°C)	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT
				0	315																					
1	2,06	365,00	753,18691																							
				-753,18691	312,9364742																					
2	151,04	0	0																							
				-753,18691	161,9																					
3	51,90	22,68	1177,295166																							
				-1930,482076	110																					
4	1,00	1167,68	1167,683915																							
				-3098,165991	109																					
5	10,00	22,68	226,8391457																							
				-3325,005137	99																					
6	6,80	47,55	323,3636626																							
				-3648,368799	92,2																					
7	1,42	72,52	102,9741165																							
				-3751,342916	90,78																					
8	0,00033	4744867,74	1552,054148																							
				-5303,397064	90,7796729																					
9	19,24	107,50	2068,147501																							
				-7371,544564	71,54169312																					
10	7,13	108,53	773,5640935																							
				-8145,108658	64,414																					
11	4,41	75,72	334,2142218																							
				-8479,32288	60																					
12	11,94	68,57	818,6478341																							
				-9297,970714	48,061834																					
13	1,00	228,59	228,6018247																							
				-9526,572539	47,0617998																					
14	3,06	225,06	689,0904656																							
				-10215,663	44																					
15	4,00	194,46	777,8497633																							
				-10993,51277	40																					
16	0,63	197,83	124,9005166																							
				-11118,41328	39,36863969																					
17	4,37	232,63	1016,286463																							
				-12134,69975	35																					
18	5,00	85,82	429,1126719																							
				-12563,81242	30																					
19	5,53	27,18	150,2712936																							
				-12714,08371	24,47153924																					
20	4,47	12,88	57,57889764																							
				-12771,66261	20																					
21	5,00	11,85	59,25086628																							
				-12830,91348	15																					
22	5,00	7,29	36,42996288																							
				-12867,34344	10																					

Εικόνα 28: Διάγραμμα Grid για τα site heat sources & πίνακας υπολογισμού ΔΗ και ενεργειακού καταρράκτη (MDEA-PZ)

Actual Streams

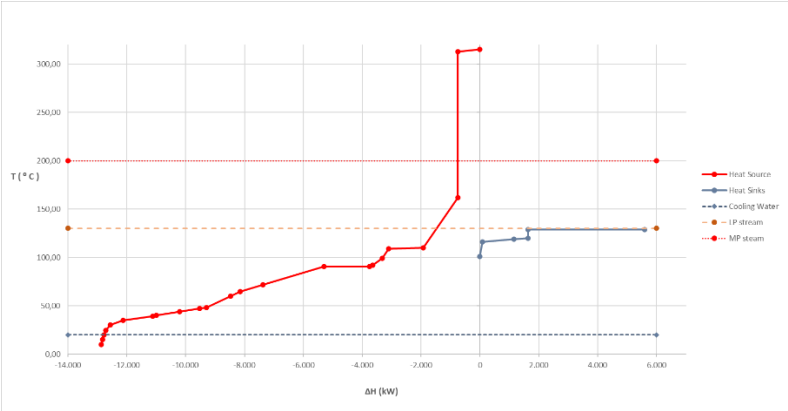
Stream						Sink B1	Sink B2	Sink B3	Sink B4
Heat Flow (kW)						79,1962	1069,4696	485,7239	3964,2496
mCP (kW/ °C)						5,1104	389,3562	539,6994	1041705,7158
Interval	ΔT Interval	ΣCP interval (kW/C)	ΔH interval (kW)	sum DH for site source profile	Actual Temp (°C)	COLD	COLD	COLD	COLD
					129,023806				▲
1	0,00380554	1041705,7158	3964,25	5598,639					|
					129,02				●
2	9,09628119	0	0	1634,39					
					119,923719			▲	
3	0,89998981	539,6994	485,7239	1634,39				|	
					119,023729		▲	●	
4	2,74676391	389,3562	1069,47	1148,666			|		
					116,276965	▲	●		
5	15,4969651	5,1104	79,19617	79,19617		|			
					100,78	●			

Εικόνα 29: Διάγραμμα Grid για τα site heat sinks & πίνακας υπολογισμού ΔΗ και ενεργειακού καταρράκτη (MDEA-PZ)

Σε αυτή την περίπτωση είναι πιο εύκολο να παρατηρηθεί και η διαδικασία για την εξαγωγή των δεδομένων για το Site Sink Profile από το Grid Diagram, μιας και υπάρχουν περισσότερα διαθέσιμα ρεύματα ως αποδέκτες θερμότητας. Ακολουθεί ο πίνακας με τα δεδομένα για τα Total Site Profiles, που προέκυψαν μέσα από τους δύο παραπάνω πίνακες, και το αντίστοιχο διάγραμμα.

Πίνακας 49: Δεδομένα για τα Total Site Profiles

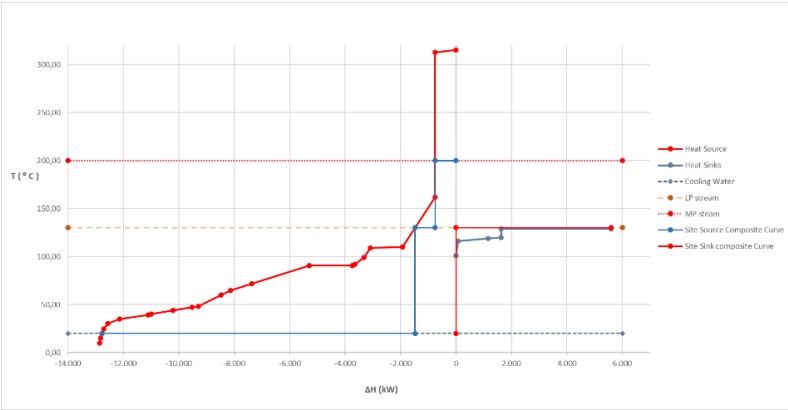
Site Source Profile		Site Sink Profile	
ΔH(kW)	**T** (° C)**	**ΔH(kW)**	**T** (° C)**
0,00	315,00	0,00	100,78
-753,19	312,94	79,20	116,28
-753,19	161,90	1148,67	119,02
-1930,48	110,00	1634,39	119,92
-3098,17	109,00	1634,39	129,02
-3325,01	99,00	5598,64	129,02
-3648,37	92,20		
-3751,34	90,78		
-5303,40	90,78		
-7371,54	71,54		
-8145,11	64,41		
-8479,32	60,00		
-9297,97	48,06		
-9526,57	47,06		
-10215,66	44,00		
-10993,51	40,00		
-11118,41	39,37		
-12134,70	35,00		
-12563,81	30,00		
-12714,08	24,47		
-12771,66	20,00		
-12830,91	15,00		
-12867,34	10,00		



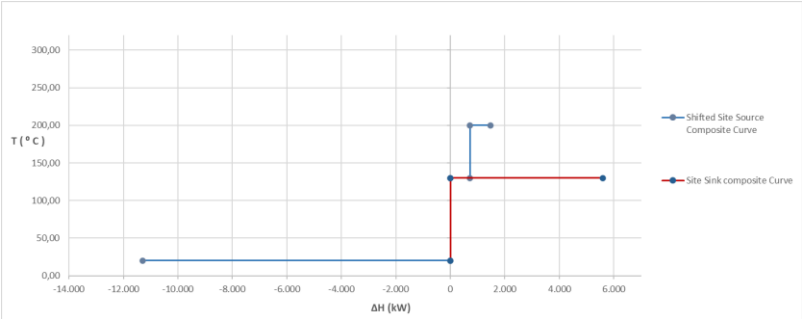
Διάγραμμα 84: Διάγραμμα των Total Site Profiles με ενδεικτικές βοηθητικές παροχές (MDEA-PZ)

Παρατηρείται πως σε αυτή την περίπτωση ο ατμός χαμηλής πίεσης μπορεί να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις των heat sinks, σε αντίθεση με την περίπτωση του διαλύτη MEA. Αυτό οφείλεται στην κατά λίγους βαθμούς χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας του αναβραστήρα στην στήλη απογύμνωσης, η οποία οφείλεται για το μεγαλύτερο μέρος της απαίτησης σε θερμική ενέργεια.

Τέλος, παρατίθενται τα διαγράμματα των Total Site Profiles μαζί με τα Site CC και το τελικό διάγραμμα των Shifted Site CC όπου φαίνεται η επικάλυψη τους.



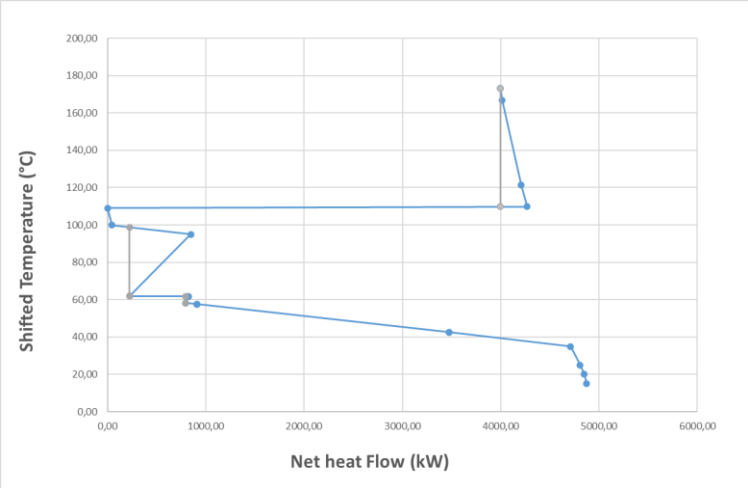
Διάγραμμα 85: Διάγραμμα Total Site Profiles μαζί με τα Total Site Composite Curves (MDEA-PZ)



Διάγραμμα 86: Shifted Site Composite Curves (MDEA-PZ)

5.2.3 Μονάδα με διαλύτη K_2CO_3

Ομοίως και με την προηγούμενη περίπτωση, αρχικά παρατίθεται το ΜΣΓ για την διεργασία CCS με διαλύτη K_2CO_3.



Διάγραμμα 87: ΜΣΓ για την μονάδα CCS με διαλύτη K_2CO_3

Στην συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με τις πηγές και τους αποδέκτες θερμότητας που εξάγεται από το ΜΣΓ της διεργασίας.

Πίνακας 50: Πηγές και αποδέκτες θερμότητας για την μονάδα CCS με διαλύτη K_2CO_3

	T*(ºC)	T**(ºC)	Label	ΔH(KW)	T*(ºC)	T**(ºC)	Label	ΔH(KW)
Start	109,0	104,0	Source B1	47,26	109,00	114,0	Sink B1	3995,13
End	99,9	94,9			109,87	114,9		
Start	99,9	94,9	Source B2	178,41				
End	98,8	93,8						
Start	61,9	56,9	Source B3	568,65				
End	61,8	56,8						
Start	58,3	53,3	Source B4	117,27				
End	57,6	52,6						
Start	57,6	52,6	Source B5	2561,86				
End	42,5	37,5						
Start	42,5	37,5	Source B6	1236,84				
End	35,0	30,0						
Start	35,0	30,0	Source B7	96,46				
End	25,0	20,0						
Start	25,0	20,0	Source B8	43,51				
End	20,0	15,0						
Start	20,0	15,0	Source B9	22,27				
End	15,0	10,0						

Έπειτα, παρατίθενται τα διαγράμματα πλέγματος από τα οποία εξάγονται τα δεδομένα για κατασκευή του ενεργειακού καταρράκτη και μετέπειτα των Site Profiles.

Stream						Source A1	Source A2	Source A3	Source A4	Source A5	Source A6	Source A7	Source A8	Source A9	Source A10	Source B1	Source B2	Source B3	Source B4	Source B5	Source B6	Source B7	Source B8	Source B9
Heat Flow (kW)						753,19	1177,30	1167,68	226,84	323,36	2335,05	1045,99	139,10	381,41	79,08	51,73	101,53	538,38	207,74	2376,92	1305,71	94,55	42,56	21,31
mCP (kW/ºC)						365,00	22,68	1167,68	22,68	47,55	72,52	65,37	34,78	38,14	14,30	5,21	164,09	8236,05	174,84	171,63	165,14	9,47	8,51	4,26
Interval	ΔT Interval	ΣCP Interval (kW/C)	ΔH Interval (kW)	sum DH for site source profile	Actual Temp (°C)	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT	HOT
				0	315	•																		
1	2,06	365,00	753,18691			↓																		
				-753,18691	312,9364742	▼																		
2	151,04	0	0																					
				-753,18691	161,9		•																	
3	51,90	22,68	1177,295166				↓																	
				-1930,482076	110		▼	•																
4	1,00	1167,68	1167,683915					↓																
				-3098,165991	109			▼	•															
5	5,00	22,68	113,4195729						↓															
				-3211,585564	104				↓															
6	5,00	27,90	139,4759185						↓							•								
				-3351,061482	99				▼	•						↓								
7	4,93	52,76	259,9662193							↓						↓								
				-3611,027702	94,073108					↓						▼	•							
8	0,61876	211,64	130,9542492							↓							↓							
				-3741,981951	93,45434808					↓							▼							
9	1,25	47,55	59,64861625							↓														
				-3801,630567	92,2					▼	•													
10	32,20	72,52	2335,046867								↓													
				-6136,677434	60						▼	•												
11	2,70	65,37	176,510141									↓												
				-6313,187575	57,3							↓												
12	0,07	8301,42	542,6512267									↓						•						
				-6855,838801	57,23463152							↓						▼						
13	4,31	65,37	281,8334493									↓												
				-7137,672251	52,923546							↓							•					
14	1,19	240,21	285,4166686									↓							▼					
				-7423,088919	51,73537076							↓								•				
15	7,74	237,01	1833,345545									↓								↓				
				-9256,434465	44							▼	•							↓				
16	4,00	206,41	825,6398176										↓							↓				
				-10082,07428	40								▼	•						↓				
17	2,11	209,78	443,3450916											↓						▼	•			
				-10525,41937	37,88657									↓							↓			
18	7,89	203,28	1603,214144											↓	•						↓			
				-12128,63352	30									▼	↓						▼	•		
19	0,02	179,45	3,588951146												↓							↓		
				-12132,22247	29,98										↓							▼	•	
20	5,51	23,78	130,9837563												↓								↓	
				-12263,20622	24,47153924										▼								▼	
21	4,47	9,47	42,36337197																					•
				-12305,5696	20																			↓
22	5,00	8,51	42,55825766																					▼
				-12348,12785	15																			•
23	5,00	4,26	21,31366461																					↓
				-12369,44152	10																			▼

Εικόνα 30: Διάγραμμα Grid για τα site heat sources & πίνακας υπολογισμού ΔΗ και ενεργειακού καταρράκτη (K_2CO_3)

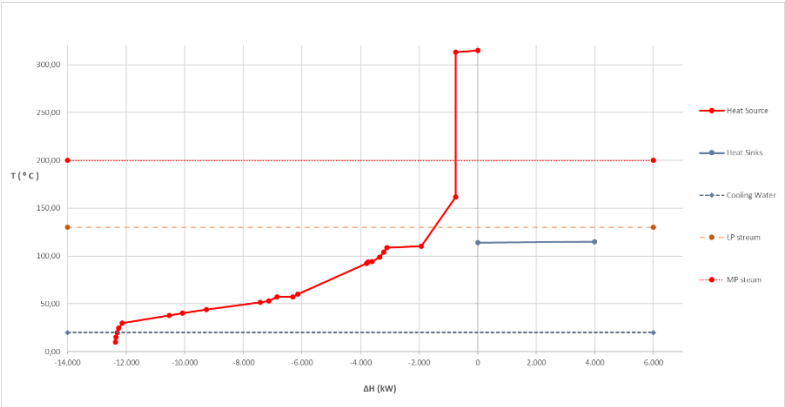
Actual Streams						
Stream						Sink B1
Heat Flow (kW)						3995,127
mCP (kW/ ^{0}C)						4584,7887
Interval	ΔT Interval	ΣCP interval (kW/C)	ΔH interval (kW)	sum DH for site source profile	Actual Temp (°C)	COLD
					114,871387	▲
1	0,87138738	4584,7887	3995,127	3995,127		|
					114	●

Εικόνα 31: Διάγραμμα Grid για τα site heat sinks & πίνακας υπολογισμού ΔΗ και ενεργειακού καταρράκτη (K_2CO_3)

Ακολουθεί ο πίνακας με τα δεδομένα για τα Total Site Profiles, που προέκυψαν μέσα από τους δύο παραπάνω πίνακες, και το αντίστοιχο διάγραμμα.

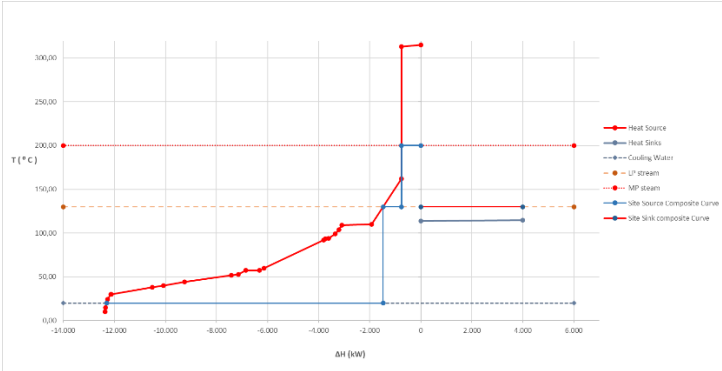
Πίνακας 51: Δεδομένα για τα Total Site Profiles

Site Source Profile		Site Sink Profile	
ΔΗ(kW)	T** (^{o} C)	ΔΗ(kW)	T** (^{o} C)
0,00	315,00	0,00	114,00
-753,19	312,94	3995,13	114,87
-753,19	161,90		
-1930,48	110,00		
-3098,17	109,00		
-3211,59	104,00		
-3351,06	99,00		
-3611,03	94,07		
-3741,98	93,45		
-3801,63	92,20		
-6136,68	60,00		
-6313,19	57,30		
-6855,84	57,23		
-7137,67	52,92		
-7423,09	51,74		
-9256,43	44,00		
-10082,07	40,00		
-10525,42	37,89		
-12128,63	30,00		
-12132,22	29,98		
-12263,21	24,47		
-12305,57	20,00		
-12348,13	15,00		
-12369,44	10,00		

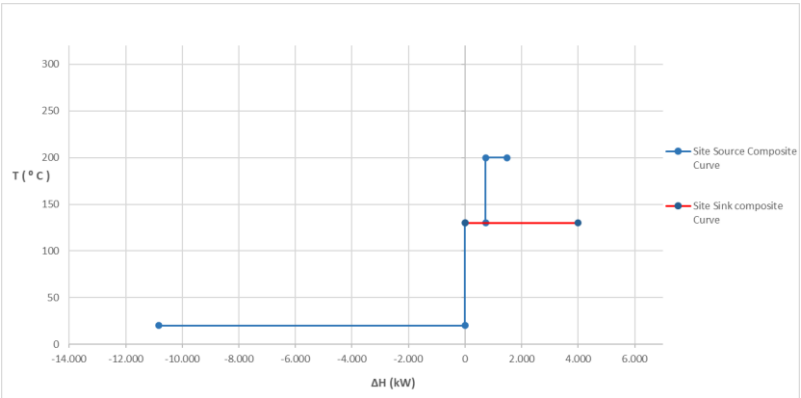


Διάγραμμα 88: Διάγραμμα των Total Site Profiles με ενδεικτικές βοηθητικές παροχές (K_2CO_3)

Παρατηρείται πως και σε αυτή την περίπτωση ο ατμός χαμηλής πίεσης μπορεί να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις των heat sinks. Τέλος, παρατίθενται τα διαγράμματα των Total Site Profiles μαζί με τα Site CC και το τελικό διάγραμμα των Shifted Site CC.



Διάγραμμα 89: Διάγραμμα Total Site Profiles μαζί με τα Total Site Composite Curves (K_2CO_3)



Διάγραμμα 90: Shifted Site Composite Curves (K_2CO_3)

5.2.4 Αποτελέσματα ενεργειακής ολοκλήρωσης με την μέθοδο Συνολική Ανάλυσης Μονάδας (TSHI) και σύγκριση μεταξύ των τριών προτεινόμενων μονάδων

Από την στιγμή που πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της TSHI και εξήχθησαν τα απαραίτητα διαγράμματα, επόμενο είναι η εξαγωγή των αποτελεσμάτων από αυτά και η ερμηνεία τους. Από την επικάλυψη των Shifted Composite Curves, μπορεί να υπολογιστεί πόση από την θερμότητα που παράγεται από τις πηγές θερμότητας των δύο διεργασιών, μπορεί να αξιοποιηθεί από τις δεξαμενές θερμότητας. Παρουσιάζονται αναλυτικά οι βοηθητικές παροχές που χρησιμοποιούνται και παράγονται (steam mains) και οι τελικές ανάγκες σε θερμή και ψυχρή παροχή του πλοίου με σύστημα CCS.

Πίνακας 52: Σύγκριση των ενεργειακών αναγκών του πλοίου με διαφορετικά συστήματα CCS

	MEA CCS			**MDEA-PZ CCS**			**K_2CO_3 CCS**		
Utilities	**Source (kW)**	**Sink (kW)**	**Actual Needs**	**Source (kW)**	**Sink (kW)**	**Actual Needs**	**Source (kW)**	**Sink (kW)**	**Actual Needs**
MP steam	753,19	5753,76	5000,57	753,19	0,00	-753,19	753,19	0,00	-753,19
LP steam	723,61	0,00	0,00	723,61	5598,64	4875,03	723,61	3995,13	3271,51
Cooling Water	11494,13	0,00	12217,74	11294,86	0,00	11294,86	10828,77	0,00	10828,77
Cooling utility at T = 8 ° C**	108,10	0,00	108,10	95,68	0,00	95,68	63,87	0,00	63,87
Total cooling needs (kW)			**12325,84**			**11390,54**			**10892,64**
Total heating needs (kW)			**5000,57**			**4121,84**			**2518,32**

Στην περίπτωση της μονάδας MEA-CCS ο ατμός χαμηλής πίεσης που μπορεί να αποδοθεί στο σύστημα βοηθητικών παροχών, δεν μπορεί να αξιοποιηθεί από κάποια δεξαμενή ενέργειας, επομένως θα πρέπει να ψυχθεί με την χρήση νερού ψύξης. Επομένως το θερμικό φορτίο που αντιστοιχεί στον ατμό χαμηλής πίεσης προστίθεται στο φορτίο το οποίο πρέπει να ψυχθεί με την χρήση νερού ψύξης. Ο ατμός μέσης πίεσης όμως αξιοποιείται για την κάλυψη μέρους των αναγκών της δεξαμενής θερμότητας και έτσι μειώνεται η πραγματική απαίτηση σε kW. Στις περιπτώσεις των διαλυτών MDEA-PZ και K_2CO_3 ο ατμός μέσης πίεσης που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη μέρους της ανάγκης της δεξαμενής θερμότητας σε ατμό χαμηλής πίεσης, για αυτό και το αρνητικό πρόσημο στην στήλη των πραγματικών ενεργειακών αναγκών, καθώς δεν υπάρχει απαίτηση για MP steam. Ομοίως, ο ατμός χαμηλής πίεσης αξιοποιείται για την μείωση της πραγματικής απαίτησης σε ατμό χαμηλής πίεσης. Ακόμα, παρατηρείται πως υπάρχει ανάγκη ψύξης που δεν μπορεί να καλυφθεί από το θαλασσινό νερό και για αυτό προστέθηκε μία ακόμα βοηθητική παροχή, το ελαφρώς ψυγμένο νερό. Στην μέθοδο του Κόμβου Ανάσχεσης, θεωρείται πως όλα τα ρεύματα μπορούν να εναλλάξουν θερμότητα μεταξύ τους και έτσι είχε θεωρηθεί πως τα ρεύματα αεριοποίησης του LNG αξιοποιούνται για παροχή ψύξης, όπως και είχε αναλυθεί. Στην Συνολική Ανάλυση Μονάδας, όπως και πολλές φορές στην πραγματικότητα, αυτή η θεώρηση δεν ισχύει. Τα ρεύματα αυτά επειδή αποτελούσαν μέρος ενός heat pocket, αξιοποιήθηκαν για μεταφορά θερμότητας στο επίπεδο της διεργασίας (ενεργειακό σύστημα του πλοίου) όπου είναι πιο εφικτό. Έτσι, δεν ήταν

δυνατό να παρέχουν ψύξη σε αυτό το ρεύμα του συστήματος CCS που απαιτούσε ψύξη σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Όσον αφορά τις συνολικές ενεργειακές καταναλώσεις, όπως και με την ενεργειακή ολοκλήρωση με την μέθοδο του κόμβου ανάσχεσης, η μονάδα CCS με διαλύτη K_2CO_3 είναι εκείνη με τις χαμηλότερες απαιτήσεις σε ενέργεια ακολουθούμενη από την μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ και την χειρότερη απόδοση μεταξύ των τριών έχει η μονάδα με διαλύτη MEA. Αυτό που παρατηρείται ακόμα, είναι εκείνο που έχει αναλυθεί και στις προηγούμενες ενότητες, ότι οι πραγματικές ενεργειακές απαιτήσεις της εγκατάστασης είναι μεγαλύτερες από εκείνες που παρουσιάστηκαν κατά την Pinch Analysis. Επομένως, το πραγματικό ποσοστό των εκπομπών CO_2 που αποφεύγεται να εκλυθούν στην ατμόσφαιρα (CO_2 avoidance) είναι και εκείνο μικρότερο. Ο υπολογισμός του CO_2 avoidance υπολογίζεται με παρόμοια διαδικασία όπως και στην Pinch Analysis με μία προσθήκη στην διαδικασία όσον αφορά τις ανάγκες σε ελαφρώς ψυγμένο νερό. Αυτό παρέχεται στο σύστημα στους 5ºC και μπορεί να θερμανθεί μέχρι και τους 15ºC, και το κόστος του σε ενέργεια υπολογίζεται ως εξής [97]:

Η ψύξη σε τέτοια θερμοκρασία απαιτεί κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την ελάττωση της θερμοκρασίας του ψυκτικού μέσου, σε αντίθεση με την χρήση θαλασσινού νερού, που παρέχεται πρακτικά με μηδενικό ενεργειακό κόστος, μέσα από το ballast water system του πλοίου που λειτουργεί ούτως ή άλλως. Η κατανάλωση αυτή υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το θερμικό φορτίο το οποίο πρέπει να ψυχθεί από την παροχή, με έναν συντελεστή μετατροπής που λαμβάνεται από το έργο «Minimal Environmental Footprint LNG Propelled ROPAX Design» και είναι ίσος με 1,03. Δηλαδή για κάθε 1kW ψύξης με ελαφρώς ψυγμένο νερό, απαιτούνται 1,03kW ηλεκτρικής ενέργειας [30]. Στην συνέχεια η ηλεκτρική ενέργεια προστίθεται με τις υπόλοιπες ενεργειακές απαιτήσεις και υπολογίζεται η ισοδύναμη κατανάλωση καυσίμου όπως έχει αναλυθεί. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και συγκρίνονται με εκείνα που είχαν εξαχθεί κατά την διαδικασία της Pinch Analysis.

Πίνακας 53: Ενεργειακή σύγκριση μεταξύ των προτεινόμενων συστημάτων και πραγματική αποδοτικότητα δέσμευσης CO_2 (CO_2 avoidance)

		Extra Heating (kW)	Cooling (kW)		Extra electricity needs	Fuel consumption (kg/hr)	Extra fuel consumption (%)	Capture rate (%)	CO_2 avoidance (%)
			Chilled Water	Sea Water					
	Base Case	0,00	-	7629,00	0,00	1500,00	0,0%	0%	**0,0%**
No heat integration	**MEA CCS**	5753,76	108,10	13079,03	508,34	2475,41	65,0%	92,56%	**56,1%**
	MDEA-PZ CCS	5598,64	95,68	12867,34	495,55	2396,91	59,8%	92,50%	**57,9%**
	K_2CO_3 CCS	3995,13	63,87	12501,53	462,79	2188,51	45,9%	85,9%	**58,9%**
Pinch Analysis	**MEA CCS**	4118,17	-	11443,44	397,00	2203,30	46,9%	92,56%	**63,0%**
	MDEA-PZ CCS	2360,59	-	9629,30	400,00	1908,48	27,2%	92,50%	**72,7%**
	K_2CO_3 CCS	783,54	-	9289,95	425,14	1688,27	12,6%	85,9%	**76,3%**
Total Site Heat integration	**MEA CCS**	5000,57	108,10	12217,74	508,34	2358,09	57,2%	92,56%	**58,9%**
	MDEA-PZ CCS	4121,84	95,68	11294,86	495,55	2219,22	47,9%	92,50%	**62,5%**
	K_2CO_3 CCS	2518,32	63,87	10828,77	462,79	1964,35	31,0%	85,9%	**65,6%**

Παρατηρείται πως η μέθοδος Pinch analysis υπερεκτιμά τις δυνατότητες ενεργειακής ολοκλήρωσης σε σχέση με την TSHI, στην οποία οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι αυξημένες και οι τιμές του CO_2 avoidance μειωμένες. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται στα συστήματα με διαλύτη MDEA-PZ και K_2CO_3 , όπου μεταξύ της μεθόδου pinch analysis και της TSHI

υπάρχει απόκλιση πάνω από 10% στο CO_2 avoidance, ακριβώς διότι η πραγματική ποσότητα θερμότητας που μπορεί να εναλλαχθεί μεταξύ των δύο διεργασιών, είναι στην πραγματικότητα αρκετά μικρότερη. Το συνολικό όμως CO_2 avoidance παραμένει καις στις τρείς περιπτώσεις πάνω από το 50% και μάλιστα κοντά στο 60%, υπερβαίνοντάς το κιόλας. Το σύστημα με διαλύτη K_2CO_3 αποδεικνύεται εκ νέου το πιο αποδοτικό όσον αφορά τις ενεργειακές απαιτήσεις και κατά συνέπεια, το πιο αποδοτικό όσον αφορά την δέσμευση εκπομπών CO_2. Στην περίπτωση που δεν εφαρμοστεί καμία μέθοδος ενεργειακής ολοκλήρωσης, οι τιμές του CO_2 avoidance παραμένουν σε επίπεδο πάνω του 50%, τα οποία κρίνονται ικανοποιητικά, Παρόλα αυτά, οι ανάγκες θέρμανσης των συστημάτων CCS, αυξάνονται από 13,1 έως 36,9%, συγκριτικά με τις απαιτήσεις όταν εφαρμόζεται ενεργειακή ολοκλήρωση TSHI. Αυτό οδηγεί στην αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές με τη μέθοδο TSHI, από 6,8 έως 15,9% ανάλογα με το σύστημα. Ακόμα, το CO_2 avoided μειώνεται από 2,8 έως 6,9% ανάλογα την περίπτωση. Από τα δεδομένα του πίνακα, η μέθοδος CCS με διαλύτη K_2CO_3 είναι εκείνη που έχει τα περισσότερα οφέλη εξοικονόμησης από την ενεργειακή ολοκλήρωση, ενώ η μέθοδος με διαλύτη MEA τα λιγότερα, καθώς δεν υπάρχουν πολλά περιθώρια για ενεργειακή ολοκλήρωση με το υπάρχον ενεργειακό σύστημα του πλοίου. Λόγω των αυξημένων λειτουργικών εξόδων που θα προκύψουν εάν τα συστήματα δεν ολοκληρωθούν ενεργειακά, θεωρείται πως όλα τα συστήματα κατά την εγκατάσταση, θα ολοκληρωθούν ενεργειακά με το ενεργειακό σύστημα του πλοίου.

Στην συνέχεια, στο κεφάλαιο της οικονομικής αξιολόγησης, θα αναλυθούν τα κόστη ενός συστήματος CCS, όπως το κόστος εξοπλισμού, το πάγιο και συνολικό κόστος προϊόντος, και θα υπολογιστεί το κόστος ανά τόνο CO_2 που δεσμεύεται από το κάθε σύστημα. Με αυτό τον τρόπο θα υπολογιστεί πιο σύστημα είναι το πιο οικονομικά συμφέρον για την χρήση επάνω σε ένα πλοίο ROPAX.

6. Κοστολόγηση διαστασιολόγηση και οικονομική αξιολόγηση

6.1 Κοστολόγηση βασικού εξοπλισμού

Η κοστολόγηση του βασικού εξοπλισμού των μονάδων δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιείται με τον υπολογισμό του κόστους αγοράς free on board (f.o.b). Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία, f.o.b. ορίζεται το κόστος του εξοπλισμού παραδοτέου (φορτωμένου) σε μέσο μεταφοράς και στις εγκαταστάσεις του κατασκευαστή. Μία από τις βασικότερες μεθόδους υπολογισμού του κόστους αγοράς και μετέπειτα, κόστους εγκατεστημένου εξοπλισμού, είναι η μέθοδος Guthrie, η οποία αποτελεί διεθνώς αναγνωρισμένη πρακτική, κατάλληλη για το στάδιο του προκαταρκτικού σχεδιασμού καθώς και για μελέτες σκοπιμότητας. [97]

Το υλικό κατασκευής που επιλέγεται για όλα τα μέλη του εξοπλισμού είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας 304 ή 316 στις περιπτώσεις που δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα για την 1η περίπτωση. Ο ανοξείδωτος χάλυβας διακρίνεται από υψηλή αντοχή στην διάβρωση, που είναι απαραίτητο λόγω της παρουσίας αμινών στην διεργασία, αλλά και λόγω της ενίσχυσης των φαινομένων διάβρωσης εφόσον ο εξοπλισμός θα εγκατασταθεί επάνω στο κατάστρωμα του πλοίου, σε μεγάλο ποσοστό.[97] Στην οικονομική αξιολόγηση δεν λαμβάνεται υπόψιν η στήλη προ-επεξεργασίας των καυσαερίων (scrubber) όπου θα πραγματοποιείται καθώς δεν αποτέλεσε αντικείμενο του σχεδιασμού, αλλά και γιατί στο άμεσο μέλλον θα είναι όλα τα πλοία εξοπλισμένα με scrubbers λόγω των κανονισμών που έχουν επιβληθεί από το 2020 [6]

Επειδή το κόστος f.o.b υπολογίζεται σε ένα έτος αναφοράς, είναι απαραίτητη η αναγωγή του κόστους στο έτος 2024. Αυτό γίνεται με την σχέση 6.1:

$$C_{P,2024} = \frac{CEPCI_{2024}}{CEPCI_{t0}} * C_{P,t0} \quad (6.1)$$

Όπου:

$C_{P,2024}$: Το κόστος του εξοπλισμού το 2024

$CEPCI_{2024}$: Κόστος εξοπλισμού το έτος αναφοράς t_0

$C_{P,t0}$: Το κόστος του εξοπλισμού το έτος αναφοράς t_0

$CEPCI_{t0}$: Τιμή δείκτη Chemical Engineering Plant Cost Index το έτος αναφοράς t_0

Η τιμή του δείκτη $CEPCI_{2024}$ είναι ίση με 800,03, το οποίο αποτελεί τον μέσο όρο για τους μήνες Μάρτιο έως Μάϊο του 2024 [98]. Επειδή οι εξισώσεις της μεθόδου Guthrie υπολογίζουν το κόστος σε αμερικάνικα δολάρια ($), είναι ανάγκη η μετατροπή του σε ευρώ. Ο συντελεστής μετατροπής δολαρίου σε ευρώ λαμβάνεται ως ο μέσος όρος του εξαμήνου από 06/2024 έως 12/2024 και ίσο με 0.9204[99].

6.1.1 Κοστολόγηση αντλιών

Οι αντλίες αποτελούν από το πιο συνηθισμένα και κύρια μέρη μηχανολογικού εξοπλισμού. Το κόστος της αντλίας υπολογίζεται ως το άθροισμα του κόστους αγοράς της φυγόκεντρης αντλίας και του ηλεκτρικού κινητήρα. Οι εξισώσεις για τον υπολογισμό του κόστους του κινητήρα και της αντλίας, ακολουθούν την λογική των εξισώσεων που είχαν προταθεί από τον Guthrie και

προτάθηκαν από τους Mullet,Corripio και Evans το 1981 και χρήζουν ευρείας αποδοχής. Το κόστος f.o.b της αντλίας υπολογίζεται από την εξίσωση 6.2 [97].

$$C(t) = F_T * F_m * C_{P,\{pump\}}{}^0 \quad (6.2)$$

Όπου:

F_T: Συντελεστής διόρθωσης, εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής και τον αριθμό των βαθμίδων

F_m: Συντελεστής υλικού, ίσος με 2 για SS304

$C_{P,pump}{}^0$: Αρχικό κόστος αντλίας σε $ το 1979

Το αρχικό κόστος $C_{P,pump}{}^0$ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$C_{P,\{pump\}(1979)}{}^0 = \exp(7.2234 + 0.3451 * \ln(S) + 0.0519 * (\ln(S))^2) \quad (6.3)$$

Η παράμετρος S ονομάζεται χαρακτηριστικό μέγεθος της αντλίας και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$S = Q * \sqrt{\Delta h} (6.4)$$

Όπου:

Q: Ογκομετρική παροχή στην αντλία σε m^3/s

Δh: Μανομετρικό ύψος αντλίας σε m^2/s^2

Ο συντελεστής F_T εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής και τον αριθμό των βαθμίδων. Για ταχύτητα περιστροφής 3550 rpm δίνεται από την σχέση:

$$F_T = \exp(0.4612 - 0.1872 * \ln(S) - 0.0253 * (\ln(S))^2) \, (6.5)$$

Η f.o.b τιμή του ηλεκτρικού κινητήρα βρίσκεται από τη σχέση:

$$C_{P,\{motor\}(1979)}{}^0 = \exp\left(A + B * \ln\left(\frac{P_B}{745,7}\right) + C * \left(\ln\left(\frac{P_B}{745,7}\right)\right)^2\right) (6.6)$$

Όπου:

P_B: Κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος σε Watt

A, B, C: Σταθερές οι τιμές των οποίων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 54: Τιμές σταθερών της εξίσωσης 8.6[97]

Ταχύτητα περιστροφής (rpm)	**A**	**B**	**C**	**Εύρος Εφαρμογής (hp)**
3600	5.1058	0.03316	0.15374	1-7.5
	3.8544	0.83311	0.02399	7.5-250
1800	4.9687	-0.0093	0.22616	7.5-250
1200	5.1532	0.28931	0.14357	1-7.5
	5.3858	0.31004	0.07406	7.5-350

Στην συνέχεια, παραθέτονται τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά των αντλιών για τις μονάδες δέσμευσης CO_2, οι τιμές των παραμέτρων και των συντελεστών διόρθωσης, και τα κόστη τους.

Πίνακας 55: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά και κόστη αντλιών μονάδας δέσμευσης με διαλύτη MEA

	Pb (hp)		Pb (Watt)		Cp,motor 2024		Total Cost
PUMP 1	2,66		1981,49		608,57 €		**11.232,48 €**
	Δh (m^2/s^2)	**Q (m^3/s)**	**S**	**Ft**	**Fm**	**Cp,pump 2024**	
	5,39	0,028	0,06	2,19	2,00	10.623,91 €	

Οι δύο άλλες αντλίες που έχουν σχεδιαστεί στο πρόγραμμα Aspen Plus έχουν πολύ μικρή ισχύ και βρίσκονται εκτός των ορίων των εξισώσεων υπολογισμού του κόστους (P_b < 1bhp). Επομένως, λαμβάνοντας υπόψιν και την μικρή ογκομετρική παροχή που καλούνται να καλύψουν, επιλέγεται εναλλακτικά, τα δοχεία αποθήκευσης των αντλούμενων υγρών (αναπλήρωση νερού διεργασίας και διαλύτη) να βρίσκονται στην πίεση σχεδιασμού της αντλίας. Επειδή οι αντλίες αποτελούν ένα σχεδόν αμελητέο ποσοστό του συνολικού κόστους εξοπλισμού, μπορεί να γίνει αυτή η υπόθεση και όποιο σφάλμα ενδεχομένως συμπεριλαμβάνεται να μην χρειάζεται να ληφθεί υπόψιν, καθώς δεν επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα. Η ίδια υπόθεση υιοθετείται και για την κοστολόγηση των άλλων δύο συστημάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στην διάταξη με διαλύτη MDEA-PZ να μην χρειάζεται υπολογιστεί στο κόστος εξοπλισμού κάποια αντλία καθώς και οι δύο στήλες λειτουργούν στην ίδια πίεση. Όσον αφορά την διάταξη με διαλύτη K_2CO_3, η αντλία που κοστολογείται είναι εκείνη που αφορά την αύξηση της πίεσης του πτωχού σε διοξείδιο του άνθρακα ρεύματος διαλύτη, πίσω στην στήλη απορρόφησης.

Πίνακας 56: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά και κόστη αντλιών μονάδας δέσμευσης με διαλύτη K_2CO_3

	Pb (hp)		Pb (Watt)		Cp,motor 2024		Συνολικό κόστος
PUMP 1	10,75		8015,65		1.205,03 €		**11.968,44 €**
	Δh (m^2/s^2)	**Q (m^3/s)**	**S**	**Ft**	**Fm**	**Cp,pump 2024**	
	14,91	0,028	0,11	2,12	2,00	10.763,41 €	

6.1.2 Κοστολόγηση συμπιεστών

Το κόστος f.o.b των συμπιεστών που χρειάζονται για την συμπίεση του δεσμευμένου CO_2 δίνεται από την εξίσωση 6.7 [97]:

$$C^0_{P(@1968)} = F_d \cdot 515P^{\{0.82\}}, 30bhp \leq P \leq 10000bhp \quad (6.7)$$

Όπου:

$C^0_{P(@1968)}$: Το κόστος ενός συμπιεστή σε $ το έτος 1968

F_d: Συντελεστής διόρθωσης, ίσος με 1 για φυγοκεντρικούς συμπιεστές

P: Ισχύς συμπιεστή σε bhp K_2CO_3

Ο τύπος συμπιεστή που επιλέγεται είναι ο φυγοκεντρικός συμπιεστής και το κόστος της εξίσωσης αφορά συμπιεστή κατασκευασμένο από κοινό χάλυβα (CS) και μέγιστη πίεση λειτουργίας 70bar. Γίνεται η υπόθεση πως η εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί και για τον τρίτο συμπιεστή της διάταξης συμπίεσης, ο οποίος λειτουργεί σε πίεση 100bar. Η τιμή της ισχύος του κάθε συμπιεστή λαμβάνεται από την προσομοίωση στο Aspen Plus, και το κόστος για κάθε μονάδα παρουσιάζεται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 57: Κόστος συμπιεστών των μονάδων

		F_d	P (bhp)	$C_{p0(1968)}$ ($)	C_{p2024} ($)	C_{p2024}(€)
MEA	COMP1	1,00	200,93	39.839,30	280.570,16	258.124,55
	COMP2	1,00	72,90	17.347,36	122.169,61	112.396,05
	COMP3	1,00	265,30	50.034,62	352.371,17	324.181,48
	Συνολικό Κόστος			**694.702,07 €**		
MDEA-PZ	COMP1	1,00	200,05	39.694,82	279.552,63	257.188,42
	COMP2	1,00	71,26	17.026,57	119.910,45	110.317,61
	COMP3	1,00	272,72	51.179,92	360.436,98	331.602,02
	Συνολικό Κόστος			**699.108,06 €**		
K_2CO_3	COMP1	1,00	201,22	39.885,38	280.894,65	258.423,08
	COMP2	1,00	126,02	27.174,94	191.380,76	176.070,30
	COMP3	1,00	250,77	47.776,73	336.469,85	309.552,26
	Συνολικό Κόστος			**744.045,64 €**		

6.1.3 Κοστολόγηση εναλλακτών θερμότητας

Το f.o.b κόστος εναλλακτών θερμότητας κελύφους-αυλών σε $ δίνεται από την εξίσωση [97]:

$$C_{p(@1968)} = F_m(F_P + F_D)C^0_{p(@1968)} (6.8)$$

Όπου:

- F_D: Συντελεστής διόρθωσης, από το είδος του εναλλάκτη κελύφους-αυλών
- F_P: Συντελεστής πίεσης, με βάση μονάδες bar
- F_D: Συντελεστής υλικού
- $C^0_{p(@1968)}$: Αρχικό κόστος εναλλάκτη σε $ το 1968

Το αρχικό κόστος $C^0_{p(@1968)}$ υπολογίζεται από τη σχέση :

$$C^0_{p(@1968)} = 477A^{0.65}, 10m^2 \leq A \leq 1000m^2 (6.9)$$

Όπου:

- A: Εμβαδό της επιφάνειας εναλλαγής θερμότητας σε m^2

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για εναλλάκτες θερμότητας κελύφους-αυλών τύπου floating head, κατασκευασμένους από CS και για πιέσεις που δεν ξεπερνούν τα 10bar.

Όλοι οι εναλλάκτες θερμότητας στις προσομοιώσεις θεωρούνται και ορίζονται ως εναλλάκτες τύπου κελύφους αυλών και είναι εξ' ολοκλήρου κατασκευασμένοι από SS304.

Για τους εναλλάκτες που έχουν οριστεί ως Heater Blocks (shortcut) καθώς και οι αναβραστήρες και ψυκτήρες στις στήλες απογύμνωσης, το εμβαδόν επιφάνειας εναλλαγής λαμβάνεται μέσα από το Aspen Process Economic Analyzer (APEA), εφόσον έχουν οριστεί σωστά οι βοηθητικές παροχές που έχουν προκύψει από την ενεργειακή ολοκλήρωση συνολικής μονάδας, ενώ για τους εναλλάκτες HeatX Block το εμβαδόν λαμβάνεται από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

Στην περίπτωση που κάποιος εναλλάκτης βρίσκεται εκτός ορίων της εξίσωσης, αν το εμβαδόν ξεπερνάει το άνω όριο, ο συγκεκριμένος εναλλάκτης κοστολογείται ως δύο ξεχωριστούς, όπου το εμβαδό του ενός είναι 1000m^2 και του δευτέρου το αρχικά υπολογισμένο εμβαδό επιφάνειας εναλλαγής, μείον τα 1000m^2 του πρώτου εναλλάκτη.

Για τους εναλλάκτες που η επιφάνεια εναλλαγής είναι μικρότερη των 10m^2, γίνεται η υπόθεση πως η εξίσωση ισχύει αυτούσια. Ακόμα, για τους δύο εναλλάκτες στην μονάδα συμπίεσης CO_2 όπου η πίεση λειτουργίας είναι τα 100bar, λαμβάνεται συντελεστής διόρθωσης F_P ίσος με 0,55, την περίπτωση των 69bar.

Οι τιμές των σχεδιαστικών χαρακτηριστικών, των παραμέτρων, των συντελεστών διόρθωσης και το κόστος των εναλλακτών θερμότητας βρίσκεται στους πίνακες:

Πίνακας 58: Κόστος εναλλακτών θερμότητας μονάδας με διαλύτη MEA

			A (m^2)	P (bar)	F_m	F_p	F_d	$C_{p0(1968)}$	C_{p1968}	C_{p2024}(€)
Carbon Capture	HEATX	shell & tube floating head	374,17	2,5	**3,75**	0	1	$22.439,67	$84.148,75	545.211,81 €
	HX1	shell & tube floating head	64,90	2	**3,26**	0	1	$7.185,79	$23.425,68	151.778,30 €
	HX2	shell & tube floating head	50,77	2	**3,26**	0	1	$6.125,59	$19.969,41	129.384,67 €
	CONDENSER	shell & tube	9,23	2	**3,1**	0	1	$2.021,84	$6.267,71	40.609,39 €
	REBOILER (KETTLE)	kettle reboiler	104,05	2	**3,75**	0	1,35	$9.766,12	$9.440,98	320.335,17 €
Storage	HX1	shell & tube floating head	10,91	10	**3,1**	0	1	$2.254,61	$6.989,30	45.284,64 €
	HX2	shell & tube floating head	2,62	20	**3,1**	0,1	1	$892,40	$3.043,08	19.716,57 €
	HX3	shell & tube floating head	11,78	100	**3,1**	0,55	1	$2.370,62	$11.390,85	73.802,92 €
	HX4	shell & tube floating head	0,45	100	**3,1**	0,55	1	$281,95	$1.354,78	8.777,81 €
Συνολικό κόστος										**1.334.901,29 €**

Πίνακας 59: Κόστος εναλλακτών θερμότητας μονάδας με διαλύτη MDEA-PZ

			A (m^2)	P (bar)	F_m	F_p	F_d	$C_{p0(1968)}$	C_{p1968}	C_{p2024}(€)
Carbon Capture	HX	shell & tube floating head	1000,00	2,5	4,5	0	1	$42.512,67	$191.307,01	1.239.505,54 €
			63,53	2	3,26	0	1	$7.087,12	$23.104,00	149.694,12 €
	HX1	shell & tube floating head	113,66	2	3,75	0	1	$10.343,21	$38.787,03	251.306,74 €
	COOLER1	shell & tube floating head	32,84	2	3,1	0	1	$4.615,32	$14.307,49	92.700,26 €
	COOLER2	shell & tube floating head	68,13	2	3,26	0	1	$7.416,55	$32.640,23	211.480,72 €
	COOLER3	shell & tube floating head	22,89	2	3,1	0	1	$3.649,55	$11.313,59	73.302,37 €
	CONDENSER	shell & tube	15,31	2	3,1	0	1	$2.809,71	$8.710,10	56.433,99 €
	REBOILER (KETTLE)	kettle reboiler	68,01	2	3,26	0	1.35	$7.407,76	$24.149,30	156.466,75 €
Storage	HX1	shell & tube floating head	3,53	10	3,1	0	1	$1.082,95	$3.357,16	21.751,52 €
	HX2	shell & tube floating head	7,34	20	3,1	0,1	1	$1.743,23	$5.944,41	38.514,71 €
	HX3	shell & tube floating head	11,61	100	3,1	0,55	1	$2.348,37	$11.283,94	73.110,26 €
	HX4	shell & tube floating head	0,92	100	3,1	0,55	1	$451,69	$2.170,36	14.062,10 €
Συνολικό κόστος										**2.378.329,08 €**

Πίνακας 60: Κόστος εναλλακτών θερμότητας μονάδας με διαλύτη K_2CO_3

			A (m^2)	P (bar)	F_m	F_p	F_d	$C_{p0(1968)}$	C_{p1968}	C_{p2024}(€)
Carbon Capture	HX1	shell & tube floating head	657,38	1	**3,75**	0	1	$32.366,90	$145.651,06	943.694,06 €
	COOLER1	shell & tube floating head	140,23	1	**3,26**	0	1	$11.856,87	$44.463,28	288.083,96 €
	COOLER2	shell & tube floating head	10,08	1	**3,26**	0	1	$2.142,14	$6.640,63	43.025,57 €
	CONDENSER	shell & tube	9,18	1	**3,1**	0	1	$2.014,98	$6.246,44	40.471,58 €
	REBOILER (KETTLE)	kettle reboiler	168,05	1	**3,75**	0	1,35	$13.336,76	$67.517,36	437.454,65 €
Storage	HX1	shell & tube floating head	3,48	6	**3,1**	0	1	$1.073,13	$3.326,71	21.554,26 €
	HX2	shell & tube floating head	8,03	20	**3,1**	0,1	1	$1.846,81	$6.297,62	40.803,17 €
	HX3	shell & tube floating head	10,67	100	**3,1**	0,55	1	$2.221,79	$10.675,70	69.169,36 €
	HX4	shell & tube floating head	0,87	100	**3,1**	0,55	1	$434,71	$2.088,80	13.533,64 €
Συνολικό κόστος										**1.897.790,25 €**

6.1.4 Κοστολόγηση δοχείων πίεσης

Τα δοχεία πίεσης κοστολογούνται όπως και τα προηγούμενα μέρη του μηχανολογικού εξοπλισμού, δηλαδή επί το πλείστων, με βάση την μέθοδο Guthrie [97]. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται τα δοχεία διαχωρισμού τύπου flash, οι στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης, οι δεξαμενές αποθήκευσης των πρώτων υλών αλλά του δεσμευμένου και συμπιεσμένου CO_2.

Στην περίπτωση των δοχείων flash και των στηλών, εφαρμόζονται οι εξισώσεις των Mullet,Corripio και Evans, ενώ για τις δεξαμενές αποθήκευσης το κόστος υπολογίζεται προσεγγιστικά, με βάση το κόστος ίδιου τύπου δεξαμενών, όπως παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 3.3 της βιβλιογραφίας [97].

Πιο αναλυτικά, το f.o.b κόστος των δοχείων διαχωρισμού τύπου flash σε δολάρια, με έτος αναφοράς το 1979 δίνεται από την εξίσωση για το κέλυφος και την εξίσωση που αφορά τις πλατφόρμες και τις σκάλες:

$$C^0_{p(@1979)} = \exp[8.6 - 0.21651(\ln W) + 0.04576(\ln W)^2],$$
$$369kg \leq W \leq 415000kg \quad (6.9)$$

$$C^0_{p1979'} = 1017D^{0.7396}H^{0.70684}, 0.92m \leq D \leq 3.66m (6.10)$$

Όπου W είναι το βάρος του δοχείου πίεσης σε κιλά (kg), D η εσωτερική διάμετρος σε μέτρα (m) και H το ύψος επίσης σε μέτρα (m), ενώ αφορούν υλικό κατασκευής κοινός χάλυβα (CS). Η τιμή του CEPCI για το 1979 ορίζεται ίση με 238,7 [97].

Για τον υπολογισμό του βάρους του δοχείου χρειάζεται ο υπολογισμός του πάχους του κελύφους. Ο Guthrie πρότεινε μία απλουστευμένη εξίσωση, με την προϋπόθεση πως το δοχείο είναι κατασκευασμένο από χάλυβα και η πίεση του δεν ξεπερνά τα 3,5bar. Με την χρήση της εξίσωσης γίνεται ο υπολογισμός του βάρους του δοχείου πίεσης.

$$W = \begin{cases} W = 155.6D(H + 0.812D),\ D \leq 1.57\,\text{m}, \\ W = 49.4D(D + 1.57)(H + 0.812D),\ D > 1.57\,\text{m}. \end{cases} \quad (6.11)$$

Επειδή όμως η κοστολόγηση πρέπει να αναχθεί στις απαιτήσεις της εγκατάστασης, το f.o.b. κόστος σε δολάρια υπολογίζεται με την χρήση των συντελεστών διόρθωσης για το υλικό κατασκευής και την πίεση λειτουργίας, όπως και στις προηγούμενες κατηγορίες εξοπλισμού, από την εξίσωση:

$$C_{p(@1979)} = F_m F_p * (C^0_{p(@1979)} + C^0_{p1979'}) \quad (6.12)$$

Στους επόμενους πίνακες παρατίθενται τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, οι τιμές των συντελεστών διόρθωσης και το κόστος των δοχείων διαχωρισμού των μονάδων δέσμευσης και συμπίεσης CO_2.

Πίνακας 61:Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμές συντελεστών διόρθωσης και κόστος των δοχείων διαχωρισμού της μονάδας με διαλύτη MEA

	Flash1 (MEA CC)	**Flash1**	**Flash2**
H (m)	3,6576	3,6576	3,6576
D (m)	0,9144	0,9144	1,0668
P (bar)	2	20	22
Fp	1	1,2	1,35
Fm	3,67	3,67	3,67
W (D<1,57m) in kg	626,05	626,05	750,93
Cp0 (1979) (D<1,57m) in $	8984,84	8984,84	9629,82
Cp0 (1979) stairs & platforms in $	2380,49	2380,49	2667,97
Cp0tot (1979)in $	11365,33	11365,33	12297,79
Cptot (1979)in $	41710,77	50052,92	60929,40
Cp(2024)in $	139798,94	167758,72	204212,61
Cp (2024) €	128.615,02 €	154.338,03 €	187.875,60 €
Συνολικό Κόστος			**470.828,65 €**

Πίνακας 62:Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμές συντελεστών διόρθωσης και κόστος των δοχείων διαχωρισμού της μονάδας με διαλύτη MDEA-PZ

	Flash1 (MEA CC)	**Flash1**	**Flash2**	**Flash3**
H (m)	3,6576	3,6576	3,6576	3,6576
D (m)	0,9144	0,9144	0,9144	1,0668
P (bar)	2	10	20	22
Fp	1	1,15	1,2	1,35
Fm	3,67	3,67	3,67	3,67
W (D<1,57m) in kg	626,05	626,05	626,05	750,93
Cp0 (1979) (D<1,57m) in $	8984,84	8984,84	8984,84	9629,82
Cp0 (1979) stairs & platforms in $	2380,49	2380,49	2380,49	2667,97
Cp0tot (1979)in $	11365,33	11365,33	11365,33	12297,79
Cptot (1979)in $	41710,77	47967,39	50052,92	60929,40
Cp(2024)in $	139798,94	160768,78	167758,72	204212,61
Cp (2024) €	128.615,02 €	147.907,27 €	154.338,03 €	187.875,60 €
Συνολικό Κόστος		**618.735,92 €**		

Πίνακας 63:Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμές συντελεστών διόρθωσης και κόστος των δοχείων διαχωρισμού της μονάδας με διαλύτη K_2CO_3

	Flash1 (MEA CC)	**Flash2 (MEA CC)**	**Flash1**	**Flash2**	**Flash3**
H (m)	3,6576	3,81	3,81	3,81	3,81
D (m)	1,0668	2,8956	1,0668	1,0668	1,0668
P (bar)	1	3	10	20	22
Fp	1	1	1,15	1,2	1,35
Fm	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67
W (D<1,57m) in kg	750,93	3935,61	776,23	776,23	776,23
Cp0 (1979) (D<1,57m) in $	9629,82	20813,37	9755,38	9755,38	9755,38
Cp0 (1979) stairs & platforms in $	2667,97	5747,03	2746,07	2746,07	2746,07
Cp0tot (1979)in $	12297,79	26560,41	12501,46	12501,46	12501,46
Cptot (1979)in $	45132,89	97476,70	52762,40	55056,42	61938,47
Cp(2024)in $	151268,60	326705,54	176839,88	184528,57	207594,64
Cp (2024) €	139.167,11 €	300.569,09 €	162.692,69 €	169.766,28 €	190.987,07 €
Συνολικό Κόστος				**963.182,25 €**	

Στις περιπτώσεις MDEA-PZ και K_2CO_3 κρίθηκε θεμιτή η προσθήκη ενός ακόμα δοχείου flash στη διάταξη συμπίεσης και αποθήκευσης του CO_2, με σκοπό την απομάκρυνση της περαιτέρω υγρασίας που δημιουργούσε warnings σε έναν από τους συμπιεστές. Το επιπλέον ποσοστό του νερού στο ρεύμα CO_2 PROD, ήταν σχεδόν πανομοιότυπο με εκείνο της μονάδας MEA, αλλά όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ακόμα και η παραμικρή αύξηση στην υγρασία, είναι ικανή για να δημιουργήσει προβλήματα στην διεργασία.

Για τις στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης, χρησιμοποιείται η εξίσωση για τον υπολογισμό του βάρους, και η εξίσωση του κόστους της σκάλας και της πλατφόρμας, όπως στα δοχεία flash, αλλά υπάρχει διαφοροποίηση στην εξίσωση υπολογισμού του f.o.b κόστους του κελύφους:

$$C^0_{p(@1979)} = e^{\left\{6.488 + 0.2188 \cdot ln(W) - 0.00297 \cdot (ln(W))^2\right\}} + 1017 \cdot D^{\{0.7396\}} \cdot H^{\{0.70684\}} \quad (6.13)$$

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για 1930 kg ≤ W ≤ 445000 kg και για κατασκευή από κοινό χάλυβα, ενώ δεν λαμβάνει υπόψη της το κόστος των δίσκων ή του πληρωτικού υλικού. Το δεύτερο σκέλος της εξίσωσης είναι ίδιο με την εξίσωση που αφορά το κόστος για την πλατφόρμα και τις σκάλες. Στην διαδικασία των υπολογισμών αυτό το σκέλος θα υπολογίζεται ξεχωριστά έτσι ώστε να είναι εμφανής η διάκριση του κόστους. Όπως και προηγουμένως, το πραγματικό κόστος θα υπολογιστεί μετά την εφαρμογή των συντελεστών διόρθωσης. Ακόμα, η συγκεκριμένη εξίσωση δεν λαμβάνει υπόψιν το κόστος του πληρωτικού υλικού. Το κόστος του πληρωτικού υλικού υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τον όγκο τον οποίο καταλαμβάνει στην στήλη, με την τιμή του υλικού ανά κυβικό μέτρο. Το κόστος του πληρωτικού υλικού που προκύπτει προστίθεται στο κόστος της στήλης, μετά την αναγωγή του κόστους του κελύφους και της πλατφόρμας της στο έτος 2024. Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται κοστολογούνται με βάση το πληρωτικό υλικό SULZER BX, το οποίο εμφανίζει μεγάλη ομοιότητα με την σειρά MELLAPAK® της ίδιας εταιρείας που χρησιμοποιούνται στην μονάδα με διαλύτη MEA και K_2CO_3 αλλά και το Flexipac της Koch που χρησιμοποιείται στην μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ. Το κόστος ανά κυβικό μέτρο θεωρείται ίσο με 2000$ [100].

Τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, οι τιμές των συντελεστών διόρθωσης και το κόστος των στηλών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 64: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμές συντελεστών διόρθωσης και κόστος των στηλών της μονάδας με διαλύτη MEA

Στήλες απορρόφησης-εκρόφησης		
	Absorber	**Stripper**
H (m)	16,31	14,33
H packing (m)	12,04	10,06
Cost of packing ($/m^3)	2000,00	2000,00
D (m)	2,90	1,37
P (bar)	2,00	2,00
Fp	1	1
Fm	3,67	3,67
W (in kg)	11918,21	3295,08
Cp0 (1979) in $	38784,91	17466,12
Cp0(1979) stairs & platforms $	16061,03	8433,37
Cost of packing $	15856,64	29723,76
Cp0tot (1979) $	54845,95	25899,49
Cp0 2024 $	342388,79	116529,18
Cp 2024 $	1256566,86	427662,10
Cp 2024 €	**1.156.041,51 €**	**393.449,13 €**
Συνολικό Κόστος	**1.549.490,65 €**	

Πίνακας 65: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμές συντελεστών διόρθωσης και κόστος των στηλών της μονάδας με διαλύτη MDEA-PZ

Στήλες απορρόφησης-εκρόφησης		
	Absorber	**Stripper**
H (m)	16,31	14,33
H packing (m)	12,04	10,06
Cost of packing ($/m^3)	2000,00	2000,00
D (m)	3,20	1,22
P (bar)	2,00	2,00
Fp	1	1
Fm	3,67	3,67
W (in kg)	14258,53	2905,48
Cp0 (1979) in $	43611,31	16220,27
Cp0(1979) stairs & platforms $	17295,01	7729,81
Cost of packing $	193704,83	23485,44
Cp0tot (1979) $	60906,32	23950,08
Cp0 2024 $	397840,09	103757,17
Cp 2024 $	1460073,13	380788,82
Cp 2024 €	**1.343.267,28 €**	**350.325,71 €**
Συνολικό Κόστος	**1.693.592,99 €**	

Πίνακας 66: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμές συντελεστών διόρθωσης και κόστος των στηλών της μονάδας με διαλύτη K_2CO_3

Στήλες απορρόφησης-εκρόφησης		
	Absorber	**Stripper**
H (m)	13,87	9,75
H packing (m)	10,06	6,10
Cost of packing ($/m^3)	2000,00	2000,00
D (m)	3,05	1,37
P (bar)	3,00	1,00
Fp	1	1
Fm	3,67	3,67
W (in kg)	11364,17	2319,32
Cp0 (1979) in $	37605,08	14233,02
Cp0(1979) stairs & platforms $	14877,44	6426,81
Cost of packing $	146784,00	18014,40
Cp0tot (1979) $	52482,53	20659,83
Cp0 2024 $	322685,85	87258,44
Cp 2024 $	1184257,07	320238,48
Cp 2024 €	1.089.516,50 €	294.619,40 €
Συνολικό Κόστος	**1.384.135,90 €**	

Το κόστος των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης εξαρτάται εξ' ολοκλήρου από τις διαστάσεις της στήλης, οι οποίες επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά της κάθε διεργασίας. Ο υπολογισμός του κόστους των δοχείων αποθήκευσης γίνεται χρησιμοποιώντας δεδομένα κόστους από προηγούμενες μελέτες. Η σχέση η οποία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του κόστους είναι η εξίσωση :

$$C_p = \left[\frac{C_{p,a}}{(X_a)^n}\right] * X^n \quad (6.14)$$

Όπου X είναι το χαρακτηριστικό μέγεθος του εξοπλισμού, ως προς το οποίο εκφράζεται το κόστος, το α δηλώνεις μία δεδομένη τιμή του χαρακτηριστικού μεγέθους αυτού (X_α) για την οποία το αντίστοιχο κόστος αγοράς είναι γνωστό ($C_{p,\alpha}$) και το n είναι ο εκθέτης ο οποίος εξαρτάται από τον τύπο εξοπλισμού, Η παραπάνω εξίσωση θα πρέπει με την σειρά της να αναχθεί με βάση την εξίσωση σε κόστος εξοπλισμού για το 2024. Η παραπάνω σχέση αποτελεί μία γενίκευση των σχέσεων προσεγγιστικής περιγραφής κόστους της μεθόδου Guthrie [97].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές των παραπάνω μεταβλητών οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του κόστους των δοχείων αποθήκευσης.

Πίνακας 67: Δεδομένα κόστους αγοράς για μερικούς τύπους εξοπλισμού

Τύπος Εξοπλισμού	**X_α**	**Μονάδες**	**$C_{p,\alpha}$ ($)**	**Εύρος Εφαρμογής**	**n**	**CEPCI**
Οριζόντιο δοχείο πίεσης 11,4bar	3.8	m^3	6300	0.4-302	0.62	370
Κυλινδρικό, ατμοσφαιρικό, κατακόρυφο, δοχείο αποθήκευσης	3.8	m^3	4700	0,4-151	0.3	

Για τον υπολογισμό του όγκου του δοχείου, χρειάζεται η μαζική παροχή του κάθε ρεύματος, η πυκνότητά και ο συνολικός χρόνος ταξιδιού, καθώς αυτό θα είναι το διάστημα λειτουργίας και άρα αυτές θα είναι οι ανάγκες που θα πρέπει να ικανοποιεί ο σχεδιασμός. Ως χρόνος ταξιδιού

υπολογίζεται ο διπλάσιος των δεκατριών ωρών που έχει οριστεί προηγουμένως, εφόσον δεν υπάρχουν υποδομές στα νησιωτικά λιμάνια για τον ανεφοδιασμό και την αποδέσμευση του CO_2. Εάν οι ανάγκες σχεδιασμού για μία δεξαμενή είναι κάτω από ελάχιστο όριο εφαρμογής της εξίσωσης υπολογισμού κόστους, τότε ως όγκος σχεδιασμού ορίζεται το ελάχιστο όριο της εφαρμογής της εξίσωσης. Τα αποτελέσματα του κόστους των δοχείων αποθήκευσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 68: Κόστος δεξαμενών αποθήκευσης CO_2 και πρώτων υλών μονάδων

		Κόστος δεξαμενής ($)	**Όγκος Σχεδιασμού (m^3)**	**Απαιτούμενος όγκος (m^3)**	**Παροχή (kg/h)**	**Πυκνότητα (kg/m^3)**	**Διάρκεια (h)**
MEA	CO_2 tank	502696,96	96,90	96,90	3770,51	1011,68	26
	MEA tank	13328,13	0,40	0,17	6,60	1031,28	26
	Process water tank	52028,80	37,47	37,47	1436,93	997,17	26
	Συνολικό Κόστος €	**522.609,58 €**					
MDEA-PZ	CO_2 tank	*502729,63*	*96,91*	*96,91*	*3770,90*	*1011,68*	*26*
	MDEA tank	*13328,13*	*0,40*	*0,002*	*0,09*	*1031,28*	*26*
	PZ tank	*13328,13*	*0,40*	*0,002*	*0,08*	*1031,28*	*26*
	Process water tank	*13602,63*	*0,43*	*0,43*	*16,42*	*997,17*	*26*
	Συνολικό Κόστος €	***499.549,44 €***					
K_2CO_3	CO_2 tank	*300298,53*	*89,93*	*89,93*	*3499,10*	*1011,68*	*26*
	Συνολικό Κόστος €	***276.274,65 €***					

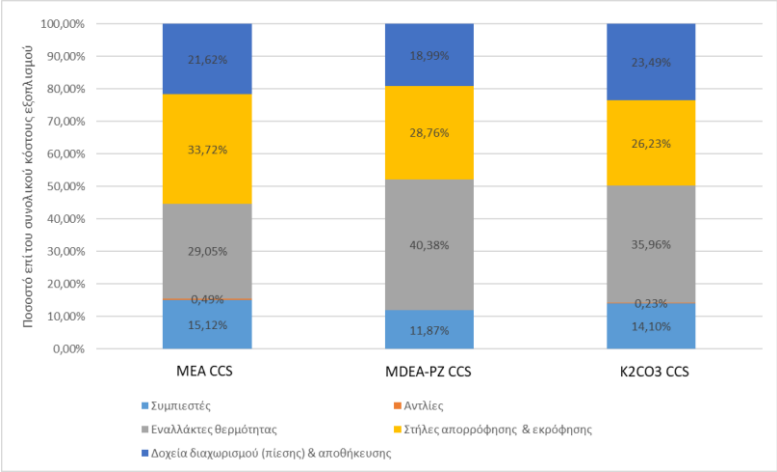
Στην περίπτωση του διαλύτη K_2CO_3, από τον σχεδιασμό δεν προκύπτει η ανάγκη για την αναπλήρωση κάποιου συστατικού, καθώς το νερό διεργασίας παραμένει μέσα στο σύστημα και ανακυκλώνεται, και ο διαλύτης είναι σταθερό άλας το οποίο δεν εξατμίζεται. Ακόμα και για τους άλλους τύπους διαλυτών, υπάρχουν μελέτες της βιβλιογραφίας που υποστηρίζουν πως το σύστημα CCS μπορεί να λειτουργήσει ανακυκλοφορόντας πλήρως το νερό διεργασίας χωρίς να χρειάζεται εξωτερική παροχή[101]. Φυσικά, ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα θα χρειάζεται ολική αλλαγή του ρευστού διαλύτη λόγω αναπόφευκτης υποβάθμισης, κάτι που όμως θα ισχύει και για τις υπόλοιπες περιπτώσεις.

6.1.5 Υπολογισμός Συνολικού κόστους εξοπλισμού εγκατάστασης

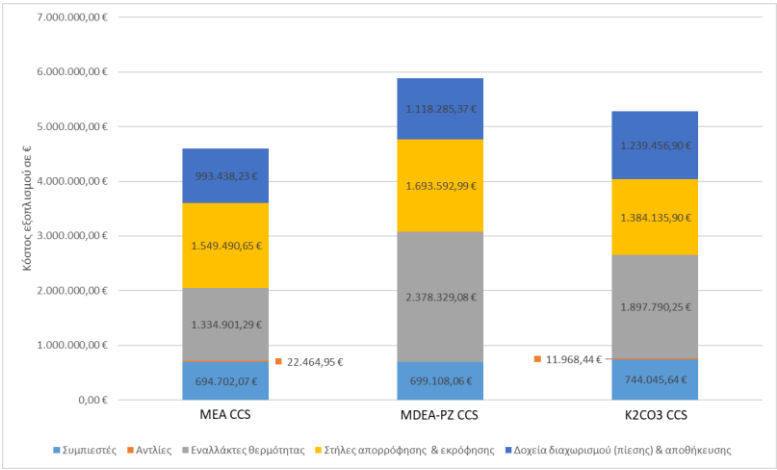
Αθροίζοντας τα κόστη f.o.b των επιμέρους τύπων εξοπλισμού των εγκαταστάσεων, προκύπτουν τα κόστη του βασικού εξοπλισμού της συνολικής μονάδας. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα επιμέρους κόστη για κάθε μονάδα, και στα διαγράμματα παρουσιάζεται οπτικά η συνεισφορά του κάθε τύπου εξοπλισμού στο συνολικό κόστος αγοράς σε € και σε ποσοστιαία βάση.

Πίνακας 69:Συνολικό κόστος εξοπλισμού μονάδων

	MEA CCS		**MDEA-PZ CCS**		**K_2CO_3**	
Κατηγορία εξοπλισμού	**Cp 2024 (€)**	**%Cptot**	**Cp 2024 (€)**	**%Cptot**	**Cp 2024 (€)**	**%Cptot**
Συμπιεστές	694.702,07 €	15,12%	699.108,06 €	11,87%	744.045,64 €	14,10%
Αντλίες	22.464,95 €	0,49%	-		11.968,44 €	0,23%
Εναλλάκτες θερμότητας	1.334.901,29 €	29,05%	2.378.329,08 €	40,38%	1.897.790,25 €	35,96%
Στήλες απορρόφησης & εκρόφησης	1.549.490,65 €	33,72%	1.693.592,99 €	28,76%	1.384.135,90 €	26,23%
Δοχεία διαχωρισμού & αποθήκευσης	993.438,23 €	21,62%	1.118.285,37 €	18,99%	1.239.456,90 €	23,49%
Συνολικό κόστος €	**4.594.997,19€**		**5.889.315,50€**		**5.277.397,12€**	



Διάγραμμα 91: Συνεισφορά (%) στο συνολικό f.o.b κόστος αγοράς, ανάλογα με τον τύπο εξοπλισμού



Διάγραμμα 92: Εκτιμώμενο κόστος αγοράς εξοπλισμού f.o.b

Παρατηρείται πως η μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ έχει σημαντικά υψηλότερο κόστος αγοράς εξοπλισμού, το οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο στο κόστος των εναλλακτών θερμότητας, ενώ δευτερεύουσα επιρροή έχει το κόστος των στηλών και των δοχείων διαχωρισμού και αποθήκευσης. Το κόστος αγοράς των εναλλακτών θερμότητας στο σύστημα με διαλύτη το μίγμα MDEA-PZ, είναι σημαντικά υψηλότερο από την περίπτωση με διαλύτη MEA, αλλά και με το K_2CO_3. Αυτό όπως φαίνεται από τον πίνακα, οφείλεται κυρίως στο κόστος αγοράς του εναλλάκτη θερμότητας HX. Ο συγκεκριμένος εναλλάκτης σε όλες τις μονάδες επιτελεί την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του πτωχού ρεύματος διαλύτη σε διοξείδιο του άνθρακα (lean solvent) που εξέρχεται από τον απογυμνωτή, και της τροφοδοσίας πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα που εισέρχεται σε αυτόν (rich solvent). Η διαφοροποίηση λοιπόν στην επιφάνεια εναλλαγής και επομένως στο κόστος, οφείλεται στην σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη που χρειάζεται να κυκλοφορεί στο σύστημα με διαλύτη MDEA-PZ, για να επιτευχθεί η απαιτούμενη απόδοση δέσμευσης CO_2. Η διαφοροποίηση στο κόστος που υπάρχει στα δοχεία πίεσης οφείλεται στις διαφορετικές διαστάσεις στην περίπτωση των στηλών, και στον διαφορετικό αριθμό των δοχείων flash και αποθήκευσης. Παρατηρείται ακόμα, πως στα συστήματα όπου η δέσμευση του CO_2 γίνεται με αμίνες, το κόστος των συμπιεστών είναι πανομοιότυπο, εφόσον και η απόδοση της δέσμευσης και οι συνθήκες λειτουργίας είναι πανομοιότυπες. Στην περίπτωση του ανθρακικού ασβεστίου, το κόστος του εξοπλισμού είναι αυξημένο παρόλο που η συνολική ποσότητα του CO_2 που δεσμεύεται είναι μικρότερη. Αυτό

οφείλεται στην χαμηλότερη πίεση λειτουργίας του απογυμνωτή, που οδηγεί στην αύξηση του κόστους στο τμήμα της συμπίεσης.

6.2 Πάγιο κόστος και συνολικό κόστος παραγωγής

6.2.1 Συνολικό Πάγιο Κόστος

Μετά τον υπολογισμό του κόστους αγοράς f.o.b του εξοπλισμού ή Total Equipment Cost (TEC), υπολογίζεται το κόστος παγίου κεφαλαίου ή Fixed Capital Cost (FCI) το οποίο αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού παγίου κόστους ή CAPEX (Capital Expenditure) μίας εγκατάστασης. Ο υπολογισμός του FCI γίνεται σύμφωνα με την μεθοδολογία των Peters & Timmerhaus [97], [102], όπου η ανάλυση του κόστους παγίου κεφαλαίου γίνεται με τον διαχωρισμό του σε άμεσο κόστος ή DC (Direct Cost) και έμμεσο κόστος ή IC (Indirect Cost) και την μετέπειτα χρήση ποσοστών του TEC για τον υπολογισμό του κόστους της κάθε κατηγορίας.

Ένα κόστος το οποίο δεν αναλύθηκε προηγουμένως και συνεισφέρει στο CAPEX, είναι το αρχικό κόστος πλήρωσης των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης μέχρι να φτάσει η μονάδα στην μόνιμη κατάσταση λειτουργίας. Οι στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης γεμίζουν με 30%wt.. υδατικό διάλυμα ενός εκ των τριών διαλυτών, επομένως πρέπει να υπολογιστεί ο όγκος που καταλαμβάνει το πληρωτικό υλικό σε κάθε στήλη. Έπειτα, ο όγκος αυτός πολλαπλασιάζεται με το κλάσμα κενού χώρου του πληρωτικού υλικού ώστε να υπολογιστεί ο πραγματικός όγκος που θα καταλαμβάνει το ρευστό εντός της στήλης. Τέλος, με βάση την τιμή ανά kg ή ανά ton του διαλύτη και του νερού διεργασίας, υπολογίζεται το τελικό κόστος πλήρωσης. Σημαντικό είναι να γίνει η πρώτα η μετατροπή με την χρήση της πυκνότητας. Οι τιμές των χημικών ειδών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 70: Τιμές χημικών ειδών

MEA ($/ton)[103]	**MDEA ($/ton)** [104]	**PZ ($/ton)**[104]	**K_2CO_3 ($/ton)**[105]	**Νερό διεργασίας ($/m^3)**[97]
1320	1700	2160	1300	1

Οι πυκνότητες του κάθε ρεύματος λαμβάνονται από τα αποτελέσματα του λογισμικού Aspen Plus. Το κλάσμα κενού χώρου του πληρωτικού υλικού είναι ίσο με 0,9[102]. Το κόστος αρχικό κόστος πλήρωσης παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 71: Κόστος αρχικής πλήρωσης στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης

Μονάδα	**Στήλη**	**Κενός όγκος m^3**	**Κόστος αρχικής πλήρωσης (€)**	**Συνολικό Κόστος πλήρωσης(€)**
MEA	Absorber	71,35	26.384,55 €	**31.330,44 €**
	Stripper	13,38	4.945,89 €	
MDEA-PZ	Absorber	87,17	44.004,48 €	**49.339,73 €**
	Stripper	10,57	5.335,25 €	
K_2CO_3	Absorber	66,05	30.891,05 €	**34.682,23 €**
	Stripper	8,11	3.791,17 €	

Έπειτα και από τον υπολογισμό του κόστους πλήρωσης, μπορεί να υπολογιστεί το FCI και εν συνεχεία το CAPEX. Σημειώνεται πως στην συγκεκριμένη περίπτωση, οι μονάδες σχεδιάζονται με σκοπό να εγκατασταθούν επάνω σε πλοίο. Επομένως τα κόστη για κτίρια και

οικόπεδο δεν λαμβάνονται υπόψιν. Παρόλα αυτά, σημαντικό θα είναι το κόστος για την βελτίωση και τροποποίηση των εγκαταστάσεων και για την εγκατάσταση βοηθητικών παροχών. Σύμφωνα με τον Douglas, για την περίπτωση επεκτάσεων σε υπάρχουσες μονάδες, το κόστος των τροποποιήσεων ή βελτιώσεων των OSBL (Outside Battery Limits) θα πρέπει να λαμβάνεται 45% του κόστους εξοπλισμού για τις ISBL (Inside Battery Limits εγκαταστάσεις. Ακόμα, το κεφάλαιο κίνησης θεωρείται ίσο με 10% του FCI [97].

Το FCI δίνεται από την εξίσωση 6.15:

$$FCI = \sum_{i=1}^{n} C_{BM,j} + 0.15FCI \quad (6.15)$$

Όπου:

$C_{BM,j}$: Είναι το συνολικό κόστος εγκατεστημένου εξοπλισμού, που χωρίζεται σε DC και IC

Το δεύτερο μέρος του αθροίσματος, $0.15FCI$, αποτελεί τον όρο που αφορά όλα τα απρόβλεπτα έξοδα που μπορεί να προκύψουν.

Και εφόσον δεν είναι γνωστή εξ' αρχής η τιμή του FCI, χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση:

$$FCI = \frac{DC + IC'}{0.85} (6.16)$$

Όπου το IC' είναι το έμμεσο κόστος πλην των απροβλέπτων.

Το συνολικό πάγιο κόστος και το κόστος παγίου κεφαλαίου για τις τρείς μονάδες παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 72: Ανάλυση κόστους παγίου κεφαλαίου για τις τρείς μονάδες

				% of cost	Cost for MEA CCS (€)	Cost for MDEA-PZ CCS (€)	Cost for K_2CO_3 CCS (€)
Κόστος παγίου κεφαλαίου FCI	**A) Άμεσο κόστος DC**	**1) Onsite**	Συνολικό κόστος αγοράς εξοπλισμού (ΣCp or TEC)	100% Cp	4.594.997,19 €	5.889.315,50 €	5.277.397,12 €
			Εγκατάσταση εξοπλισμού	55% Cp	2.527.248,46 €	3.239.123,52 €	2.902.568,42 €
			Αυτόματος έλεγχος και όργανα	25% Cp	1.148.749,30 €	1.472.328,87 €	1.319.349,28 €
			Σωληνώσεις	35% Cp	1.608.249,02 €	2.061.260,42 €	1.847.088,99 €
			Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός	20% Cp	918.999,44 €	1.177.863,10 €	1.055.479,42 €
		2) Offsite	Κτίρια	-	-	-	-
			Βελτίωση οικοπέδου & εγκατάσταση βοηθητικών παροχών	45% Cp	2.067.748,74 €	2.650.191,97 €	2.374.828,71 €
			Οικόπεδο	-	-	-	-
		Συνολικό άμεσο κόστος			**12.865.992,14 €**	**16.490.083,40 €**	**14.776.711,95 €**
	B) Έμμεσο κόστος IC		Μελέτη και επίβλεψη	15% DC	1.929.898,82 €	2.473.512,51 €	2.216.506,79 €
			Έξοδα ανεγέρσεως και αμοιβή εργολάβου	10% DC	1.286.599,21 €	1.649.008,34 €	1.477.671,19 €
			Απρόβλεπτα	15% FCI	2.838.086,50 €	3.637.518,40 €	3.259.568,81 €

		Συνολικό έμμεσο κόστος	**6.054.584,54 €**	**7.760.039,25 €**	**6.953.746,80 €**
	Κόστος παγίου κεφαλαίου (FCI)		**18.920.576,68 €**	**24.250.122,64 €**	**21.730.458,74 €**
Κεφάλαιο κίνησης			1.892.057,67 €	2.425.012,26 €	2.173.045,87 €
Κόστος πλήρωσης στήλης απορρόφησης και εκρόφησης			31.330,44 €	49.339,73 €	34.682,23 €
CAPEX			**20.843.964,78 €**	**26.724.474,64 €**	**23.938.186,84 €**

Όπως ήταν αναμενόμενο, το συνολικό πάγιο κόστος και κόστος παγίου κεφαλαίου ακολουθούν την τάση του κόστους εξοπλισμού. Η μονάδα με διαλύτη MEA είναι η πιο οικονομική, ακολουθεί η μονάδα με διαλύτη K_2CO_3, και τέλος η μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ. Η απόκλιση μεταξύ της φθηνότερης και ακριβότερης μονάδας αγγίζει τα έξι εκατομμύρια ευρώ. Η απόκλιση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στα άμεσα κόστη, δηλαδή εκείνα που είναι άμεσα εξαρτώμενα από το κόστος αγοράς του εξοπλισμού.

6.2.2 Συνολικό Κόστος Παραγωγής

Το συνολικό κόστος παραγωγής ή TPC (Total Product Cost) μπορεί να αναλυθεί στις εξής κατηγορίες:

- Άμεσα κόστη ή DC (Direct Cost)
- Πάγιες Δαπάνες ή σταθερά κόστη (FC ή Fixed Cost)
- Γενικά έξοδα ή GE (General Expenses)

Τα άμεσα κόστη αφορούν τα κόστη τα οποία είναι εξαρτώμενα του ύψους παραγωγής ενώ οι πάγιες δαπάνες με όσα δεν εξαρτώνται από το ύψος της παραγωγής. Τα δύο κόστη αυτά συνθέτουν το κόστος βιομηχανοποίησης (manufacturing cost) ή αλλιώς κόστος λειτουργίας /παραγωγής και με την σειρά του μπορεί να διαιρεθεί σε μεταβλητό ή σταθερό κόστος [97], [102]. Για τον υπολογισμό του TPC πρέπει πρώτα να βρεθούν τα κόστη των πρώτων υλών, άμεσης εργασίας, βοηθητικών παροχών και αποσβέσεων. Τα υπόλοιπα κόστη προκύπτουν προσεγγιστικά ως ποσοστό κάποιας άλλης κατηγορίας κόστους, όπως και στον πίνακα για τον υπολογισμό του παγίου κόστους. Στην παρούσα οικονομική ανάλυση, θεωρείται πως το δεσμευόμενο μίγμα CO_2 δεν έχει καμία οικονομική αξία, για σκοπούς σύγκρισης με μελέτες της βιβλιογραφίας [59].

6.2.2.1 *Κόστος άμεσης εργασίας*

Για τη εύρεση του κόστους άμεσης εργασίας πρέπει αρχικά να υπολογιστούν οι ανάγκες σε ώρες εργασίας και σε εργαζομένους. Οι ετήσιες ώρες πλεύσης του πλοίου είναι ίσες με 5686, το οποίο αντιστοιχεί σε 4,55 ημέρες λειτουργίας (πλεύσης) ανά εβδομάδα [47]. Εάν υποτεθεί πως ο κάθε εργαζόμενος εργάζεται 40 ώρες την εβδομάδα, τότε χρειάζονται 3 εργαζόμενοι για την πλήρη κάλυψη των αναγκών. Αυτό προκύπτει πολλαπλασιάζοντας τις ημέρες λειτουργίας (πλεύσης) επί 24 ώρες, της ημέρας, και διαιρώντας διά 40 ώρες εβδομαδιαίας εργασίας. Οι ημέρες πλεύσης θεωρούνται 5 για λόγους ασφάλειας των αποτελεσμάτων. Επομένως για την κάλυψη ενός πόστου χρειάζονται 3 εργαζόμενοι ανά εβδομάδα. Εφαρμόζοντας την μέθοδο Ulrich προκύπτει ο αριθμός των εργαζομένων ανά βάρδια ανάλογα με τις ανάγκες τις μονάδας [97], [106]. Ακόμη, χρησιμοποιώντας το εργαλείο υπολογισμού μισθοδοσίας της Eurostat, υπολογίστηκε το ετήσιο κόστος ενός εξειδικευμένου μηχανικού για τον κλάδο της ναυτιλίας, στην Ελλάδα, στα 33.516€ [106]. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 73: Κόστος άμεσης εργασίας μονάδων

		MEA CCS		MDEA-PZ CCS		K_2CO_3 CCS	
Στοιχείο εξοπλισμού	**Απαιτούμενοι εργαζόμενοι/βάρδια**	**Αριθμός στοιχείων**	**N**	**Αριθμός στοιχείων**	**N**	**Αριθμός στοιχείων**	**N**
Αντλίες	0	3	0	0	0	1	0
Συμπιεστές/στρόβιλοι	0,1	3	0,3	3	0,3	3	0,3
Εναλλάκτες θερμότητας	0,05	9	0,45	11	0,55	9	0,45
Στήλες	0,3	2	0,6	2	0,6	2	0,6
Δοχεία πίεσης	0,1	3	0,3	4	0,4	5	0,5
Δεξαμενές (δοχεία αποθήκευσης)	0	3	0	4	0	1	0
Εργαζόμενοι ανά βάρδια		**1,65**		**1,85**		**1,85**	
Εργαζόμενοι συνολικά		**4,95**		**5,55**		**5,55**	
Κόστος (€/year)		**167.580,00 €**		**201.096,00 €**		**201.096,00 €**	

Για τον υπολογισμό του ετήσιου κόστους εργασίας, πολλαπλασιάζεται ο ετήσιος μισθός του ενός εργαζομένου με τον συνολικό αριθμό των εργαζομένων, στρογγυλοποιημένο στον αμέσως μεγαλύτερο αριθμό.

6.2.2.2 *Υπολογισμός κόστους πρώτων υλών και καυσίμου*

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται από κάθε μονάδα είναι ο εκάστοτε διαλύτης και το νερό διεργασίας. Οι τιμές τους ανά μονάδα βάρους έχουν παρουσιαστεί προηγουμένως, και οι τιμές της μαζικής παροχής για το κάθε ρεύμα σε κάθε μονάδα λαμβάνονται από την προσομοίωση στο Aspen Plus. Για την περίπτωση του διαλύτη K_2CO_3 όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως δεν χρειάζονται παροχές πρώτων υλών πλην του καυσίμου.

Η πρώτη ύλη με την μεγαλύτερη συνεισφορά στο κόστος των πρώτων υλών, είναι το κόστος του επιπλέον καυσίμου LNG που απαιτείται για την λειτουργία του συστήματος δέσμευσης και συμπίεσης του CO_2. Στο κεφάλαιο της ενεργειακής ολοκλήρωσης συνολικής μονάδας υπολογίστηκε με βάση τις επιπλέον ανάγκες για θερμή παροχή και ηλεκτρική ενέργεια, πόσο επιπλέον καύσιμο θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Εδώ σημειώνεται πως χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την ενεργειακή ολοκλήρωση με την μέθοδο Total Site. Γίνεται η υπόθεση πως οι εγκαταστάσεις του συστήματος ενέργειας του πλοίου μπορούν να καλύψουν το επιπλέον αυτό φορτίο χωρίς να γίνει προσθήκη κάποιου συμπληρωματικού καυστήρα/μηχανής. Αυτό θα γίνει με την αύξηση του φορτίου στις ήδη υπάρχουσες μηχανές, οι οποίες θα χρειαστεί να λειτουργούν σε υψηλότερο επίπεδο δυναμικότητας. Είναι γνωστό πως τα περισσότερα πλοία κατά την πλεύση λειτουργούν τις μηχανές τους σε ένα μέρος της δυναμικότητάς τους, πολλές φορές αφήνοντας κάποια εκτός λειτουργίας [47]. Η τιμή του LNG είναι ίση με 400€/ton [32]. Τα κόστη των πρώτων υλών παρουσιάζονται παρακάτω :

Πίνακας 74: Κόστος πρώτων υλών και καυσίμου μονάδων

		Consumption (ton/year)	Cost ($/ton)	Cost (€/year)
MEA	MEA	37,52	1320,00	45.567,73 €
	Process water	8168,35	1,00	7.514,88 €
	LNG	4879,46	400	**1.951.782,13 €**
	Συνολικό κόστος			**2.004.864,74 €**
MDEA-PZ	MDEA	0,49	1700,00	761,68 €
	Process water	93,37	1,00	85,90 €
	PZ	0,45	2160	884,35 €
	LNG	4089,80	400	**1.635.918,58 €**
	Συνολικό κόστος			**1.637.650,51 €**
K_2CO_3	K_2CO_3	0	1700,00	0
	Process water	0	1,00	0
	LNG	2640,48	400	**1.056.193,84 €**
	Συνολικό κόστος			**1.056.193,84 €**

6.2.2.3 *Υπολογισμός κόστους βοηθητικών παροχών*

Οι βοηθητικές παροχές που χρησιμοποιούνται, όπως αναλύθηκε και στο κεφάλαιο της ενεργειακής ολοκλήρωσης, είναι το θαλασσινό νερό που λειτουργεί ως νερό ψύξης, το ελαφρώς ψυγμένο νερό, ο ατμός χαμηλής και μεσαίας πίεσης και ο ηλεκτρισμός. Οι θερμές παροχές και ο ηλεκτρισμός καλύπτονται από την επιπλέον καύση καυσίμου LNG και οι ακριβείς ανάγκες της κάθε παροχής έχουν αναλυθεί στο κεφάλαιο της ενεργειακής ολοκλήρωσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται τα δεδομένα που προέκυψαν από την μέθοδο TSHI για τους λόγους που έχουν αναφερθεί. Επομένως το κόστος των θερμών παροχών, ανάγεται στο κόστος του επιπλέον καυσίμου που πρέπει να καταναλώσει το πλοίο.

Όσον αφορά τις ψυχρές παροχές, το κύριο μέρος καλύπτεται από το θαλασσινό νερό, και υπάρχει μία μικρή ανάγκη για χρήση ελαφρώς ψυγμένου νερού, για την ελάττωση της θερμοκρασίας του αέριου ρεύματος κορυφής της στήλης απογύμνωσης.

Το κόστος του θαλασσινού νερού υπολογίζεται με την χρήση της μεθόδου Ulrich[107], [108], και συγκεκριμένα την εξίσωση 6.17:

$$C_{sw} = 0.0015+6.0*10^{-5}*q^{-0.6}\ ,\ 0{,}001<q<1,\ \ (6.17)$$

Όπου:

C_{sw}: Το κόστος του θαλασσινού νερού σε $/m^3

q: Η ογκομετρική παροχή του θαλασσινού νερού σε m^3/s

Το κόστος του ελαφρώς ψυγμένου νερού λαμβάνεται από την βιβλιογραφία ίσο με 0,185 $/ton[97]

Επομένως όπως είναι εμφανές, το κόστος του θαλασσινού νερού ως ψυκτικό μέσο μεταβάλλεται ανάλογα με την απαιτούμενη παροχή. Η ανάγκη για ψυχρή παροχή είναι πανομοιότυπη σε όλες τις μονάδες, επομένως και η τιμή του θαλασσινού νερού είναι της τάξης των 0,0152 $/ m^3. Η αναγκαία μαζική ροή της κάθε ψυχρής παροχής υπολογίζεται από την γνωστή σχέση:

$$\dot{m_w} = \frac{Q}{Cp,w*\Delta T}\ (6.18)$$

Q: Ψυκτική απαίτηση εναλλάκτη σε kW

$C_{p,w}$: Ειδική θερμοχωρητικότητα νερού σε kJ/kgK

ΔT: Θερμοκρασιακή διαφορά εισόδου και εξόδου νερού σε K

Για την ειδική θερμοχωρητικότητα, γίνεται η παραδοχή ότι παραμένει σταθερή κατά τη μεταβολή θερμοκρασίας του νερού. Το θαλασσινό νερό έχει θερμοκρασία εισόδου και εξόδου 15 και 35 βαθμούς κελσίου και το ελαφρώς ψυγμένο νερό 5 και 15 βαθμούς κελσίου αντίστοιχα[97]. Οι θερμοκρασίες εξόδου αναφέρονται στην μέγιστη δυνατή θερμοκρασία εξόδου. Στους παρακάτω πίνακες συνοψίζονται οι ιδιότητες των ψυχρών βοηθητικών παροχών από δεδομένα της ναυτιλίας [47] και την βιβλιογραφία [93] και τα κόστη τους.

Πίνακας 75: Ιδιότητες θαλασσινού και φρέσκου νερού

	C_p (kcal/kgC)	**C_p (kj/kgK)**	**Density (kg/m^3)**
Sea water	0,94	3,93296	1023,6
Fresh water	1	4,184	1000

Πίνακας 76: Κόστος ψυκτικών παροχών μονάδων

		Usage (kg/hr)	**Usage (m^3/year)**	**COST (€/year)**	**Συνολικό Κόστος (€/year)**
MEA	Sea water	5,59E+05	3,11E+06	43.399,52 €	**48.035,52 €**
	Chilled Water	4,79E+03	2,72E+04	4.636,00 €	
MDEA-PZ	Sea water	5,17E+05	2,87E+06	40.145,00 €	**44.128,87 €**
	Chilled Water	4,12E+03	2,34E+04	3.983,88 €	
K_2CO_3	Sea water	4,96E+05	2,75E+06	38.501,02 €	**41.240,25 €**
	Chilled Water	2,83E+03	1,61E+04	2.739,23 €	

6.2.2.4 *Αποσβέσεις*

Οι αποσβέσεις αποτελούν ένα λογιστικό μέγεθος το οποίο όμως είναι απαραίτητο να υπολογιστεί για τον προσδιορισμό του TPC. Ως απόσβεση ορίζεται η μείωση της αξίας των παγίων στοιχείων μίας μονάδας με την πάροδο του χρόνου. Μία απλή εκτίμηση θα μπορούσε να είναι ότι οι αποσβέσεις είναι ίσες με 10% του κόστους παγίου κεφαλαίου ετησίως. Σε παρόμοιο αποτέλεσμα καταλήγει κανείς και με την χρήση της γραμμικής μεθόδου υπολογισμού των αποσβέσεων που δίνεται από την εξίσωση 6.19 [97]:

$$D_y = \frac{DC - S}{N} \quad (6.19)$$

Όπου:

DC: Το συνολικό ποσό απόσβεσης σε €, ίσο με το FCI

S: Η υπολειμματική αξία σε €, συνήθως 0

N: Τα έτη απόσβεσης, συνήθως 10

Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω δεδομένα, υπολογίζονται οι ετήσιες αποσβέσεις για τις τρεις μονάδες και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 77: Ετήσιες αποσβέσεις μονάδων

MEA CCS	MDEA-PZ CCS	K_2CO_3 CCS
1.892.057,67 €	**2.425.012,26 €**	**2.173.045,87 €**

6.2.2.5 *Υπολογισμός συνολικού κόστους παραγωγής και συγκριτική αξιολόγηση με την βιβλιογραφία*

Ομοίως με το συνολικό πάγιο κόστος, έτσι και στο συνολικό κόστος παραγωγής επειδή μερικά κόστη εκφράζονται ως ποσοστό του TPC, υπολογίζεται εξ αρχής το TPC με την παρακάτω εξίσωση:

$$TPC = DC' + FC + 0.1 * TPC + 0.1 * TPC + 0.05 * TPC + 0.03 * TPC \Rightarrow$$

$$TPC = \frac{DC' + FC}{0.72} (6.20)$$

Όπου:

DC': Το συνολικό άμεσο κόστος προϊόντος χωρίς τα δικαιώματα ευρεσιτεχνίας

FC: Συνολικό σταθερό κόστος προϊόντος, χωρίς να συμπεριλαμβάνονται οι επιβαρύνσεις

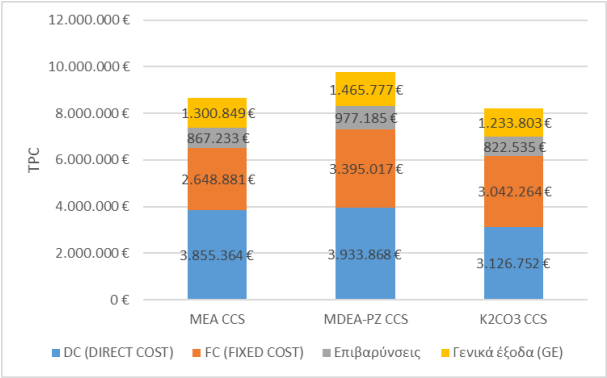
Στον παρακάτω πίνακα αποτυπώνονται αναλυτικά οι κατηγορίες κόστους, τα ποσοστά υπολογισμού της κάθε μίας και τα κόστη σε € αναλυτικά [97] :

Πίνακας 78: Συνολικό κόστος παραγωγής μονάδων δέσμευσης CO_2

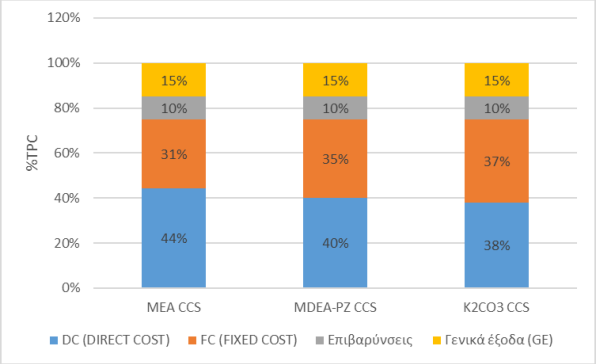
				MEA CCS		**MDEA-PZ CCS**		**K_2CO_3 CCS**	
					Cost (€/year)		**Cost (€/year)**		**Cost (€/year)**
Συνολικό Κόστος Παραγωγής (TPC)	**1, Κόστος Βιομηχανοποίησης (OPEX)**	**Άμεσα Κόστη (DC)**	**Πρώτες ύλες (CRM)**	**MEA MAKEUP**	**45.568 €**	**MDEA MAKEUP**	**762 €**	**K_2CO_3 MAKEUP**	**0**
						PZ MAKEUP	884 €		
				PROCESS WATER MAKEUP	7.515 €	86 €		0 €	
				LNG FUEL EXTRA COST FOR HEAT GENERATION & ELECTRICITY	1.951.782 €	1.635.919 €		1.056.194 €	
			Βοηθητικές Παροχές (Cut)	SEA WATER	43.400 €	40.145 €		38.501 €	
				CHILLED WATER	4.636 €	3.984 €		2.739 €	
			Άμεση εργασία (COL)		167.580 €	201.096 €		201.096 €	
			Επεξεργασία αποβλήτων (CWT)		-	-		-	
			Επίβλεψη άμεσης εργασίας (0,15*COL)		25.137 €	30.164 €		30.164 €	
			Συντήρηση και επισκευές (0,06* FCI)		1.135.235 €	1.455.007 €		1.303.828 €	
			Προμήθειες λειτουργίας (0,01*FCI)		189.206 €	242.501 €		217.305 €	
			Κόστος εργαστηρίου (0,15*COL)		25.137 €	30.164 €		30.164 €	
			Δικαιώματα ευρεσιτεχνίας (0,03*TPC)		260.170 €	293.155 €		246.761 €	
		DC (DIRECT COST)			**3.855.364 €**	**3.933.868 €**		**3.126.752 €**	
		Σταθερά Κόστη (FC)	Απόσβεση (0,1*FCI)		1.892.058 €	2.425.012 €		2.173.046 €	
			Φόροι (0,03*FCI)		567.617 €	727.504 €		651.914 €	
			Ασφάλεια (0,01*FCI)		189.206 €	242.501 €		217.305 €	

		FC	**2.648.881 €**	**3.395.017 €**	**3.042.264 €**
		Επιβαρύνσεις (0,1*TPC)	**867.233 €**	**977.185 €**	**822.535 €**
	Γενικά έξοδα (GE)	Διοικητικά έξοδα (0,04*TPC)	-	-	-
		Πωλήσεις και διανομή (0,1*TPC)	867.233 €	977.185 €	822.535 €
		Έρευνα και ανάπτυξη (0,05*TPC)	433.616 €	488.592 €	411.268 €
		GE	**1.300.849 €**	**1.465.777 €**	**1.233.803 €**
	TPC		**8.672.327 €**	**9.771.847 €**	**8.225.354 €**

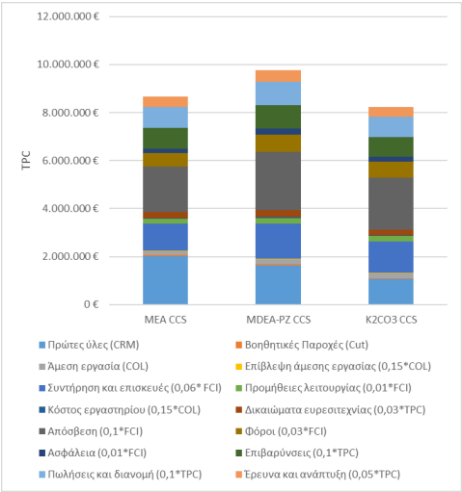
Ακόμα, εξάγονται από τα δεδομένα του πίνακα τα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 93: Συνεισφορά των κατηγοριών κόστους στο TPC



Διάγραμμα 94: Ποσοστιαία συνεισφορά των κατηγοριών κόστους στο TPC



Διάγραμμα 95: Αναλυτική παρουσίαση της συνεισφοράς κάθε κατηγορίας κόστους στο TPC

Παρατηρείται πως το συνολικό κόστος παραγωγής προϊόντος στην περίπτωση της μονάδας με διαλύτη MDEA-PZ είναι σημαντικά μεγαλύτερο σε σχέση με τις δύο άλλες περιπτώσεις. Από τα παραπάνω διαγράμματα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η κατηγορία κόστους που συνεισφέρει περισσότερο στην διαφορά αυτή, είναι η κατηγορία του σταθερού κόστους (FC). Πιο συγκεκριμένα, τα κόστη των αποσβέσεων είναι σημαντικά μεγαλύτερα στην περίπτωση του διαλύτη MDEA-PZ σε σχέση με εκείνη με διαλύτη MEA.

Ακόμα, το TPC για την περίπτωση του διαλύτη K_2CO_3 είναι το χαμηλότερο εκ των τριών. Αυτό οφείλεται στο μικρότερο DC για την συγκεκριμένη περίπτωση, που οφείλεται στις σημαντικά χαμηλότερες απαιτήσεις της μονάδας σε ενέργεια, και κατά συνέπεια σε καύσιμο LNG, μειώνοντας έτσι το συνολικό κόστος προϊόντος παρά το γεγονός ότι απαιτείται μεγαλύτερο (CAPEX) συγκριτικά με την μονάδα με διαλύτη MEA. Η επίδραση ενός λογιστικού μεγέθους στο πραγματικό κόστος δέσμευσης CO_2 είναι ιδιαίτερα σημαντική, δημιουργώντας την ανάγκη διαφορετικής προσέγγισης υπολογισμού του TPC, έτσι ώστε να εξαχθεί μία τιμή του δείκτη €/ton ισοδύναμου δεσμευμένου CO_2 ο οποίος αποτελεί το βασικό δείκτη αξιολόγησης των συστημάτων δέσμευσης, συμπίεσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό διότι το ύψος του CAPEX ή του TPC δεν είναι αρκετό για να προσδιοριστεί η αποδοτικότητα ενός συστήματος CCS. Στην βιβλιογραφία [23], [32], [59] ο υπολογισμός του TPC ή TAC (Total Annual Cost) για συστήματα δέσμευσης, και συμπίεσης CO_2, υπολογίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$TAC = ACAPEX + FOPEX + VOPEX (6.21)$$

$$ACAPEX = CAPEX * CRF (6.22)$$

$$CRF = \frac{i(i+1)^n}{(i+1)^n - 1} (6.23)$$

Όπου:

ACAPEX: Είναι το CAPEX εκφρασμένο σε ετήσια βάση

FOPEX: Είναι το σταθερό λειτουργικό κόστος (Fixed Operational Expenditure)

VOPEX: Είναι το μεταβλητό λειτουργικό κόστος (Variable Operational Expenditure)

CRF: Είναι ο συντελεστής ανάκτησης κεφαλαίου (capital recovery factor)

i: Το επιτόκιο, το οποίο θεωρείται ίσο με 8%

n: Η διάρκεια ζωής της εγκατάστασης, ίση με 25 χρόνια.

Το VOPEX περιλαμβάνει το κόστος κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας για αντλίες & συμπιεστές, το κόστος του ατμού για την κάλυψη των επιπλέον αναγκών σε θερμή παροχή, το κόστος των βοηθητικών συστημάτων ψύξης και το κόστος αναπλήρωσης του διαλύτη. Όπως έχει διευκρινιστεί προηγουμένως, η ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα που απαιτούνται από τη διαδικασία δέσμευσης άνθρακα παρέχονταν από το ενεργειακό σύστημα του πλοίου και επομένως τα κόστη τους ανάγονται σε κόστος καυσίμου. Το FOPEX περιλαμβάνει το κόστος συντήρησης, τα γενικά έξοδα, το κόστος λειτουργίας και άλλα σταθερά κόστη για τη μονάδα, ανεξάρτητα από το αν λειτουργεί σε μειωμένη ή πλήρη δυναμικότητα ή είναι σε αναστολή λειτουργίας. Το FOPEX μπορεί να υπολογιστεί απλά με την σχέση 6.24:

$$FOPEX = 0{,}03 \times CAPEX (6.24)$$

Έπειτα, μπορεί να υπολογιστεί το κόστος δέσμευσης και συμπίεσης του CO_2 ανά τόνο δεσμευόμενου CO_2 από την σχέση:

$$C_{CO2,capt} = \frac{TAC}{CO_{2,capt}} \quad (6.25)$$

Όπου:

$CO_{2,capt}$: Είναι η συνολική δεσμευόμενη ποσότητα CO_2 σε ton/year

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα του υπολογισμού του TAC με την δεύτερη μέθοδο καθώς και του δείκτη $C_{CO2,capt}$.

Πίνακας 79: Συνολικό κόστος παραγωγής μονάδων δέσμευσης CO_2 (2η μέθοδος)

		MEA CCS	**MDEA-PZ CCS**	**K_2CO_3 CCS**
CAPEX (€/year)		**20.843.964,78 €**	**26.724.474,64 €**	**23.938.186,84 €**
Annualized CAPEX (€/year)	=CRF*CAPEX	1.455.053,34 €	1.865.553,72 €	1.671.051,51 €
Fixed OPEX (€/year)	=0,03*CAPEX	625.318,94 €	801.734,24 €	718.145,61 €
VARIABLE OPEX (€/year)	Solvent makeup	45.567,73 €	1.646,03 €	0,00 €
	PROCESS WATER MAKEUP	7.514,88 €	85,90 €	0,00 €
	LNG FUEL EXTRA COST FOR HEAT GENERATION & ELECTRICITY	1.951.782,13 €	1.635.918,58 €	1.056.193,84 €
	SEA WATER	43.399,52 €	40.145,00 €	38.501,02 €
	CHILLED WATER	4.636,00 €	3.983,88 €	2.739,23 €
Total annual cost (TAC)		**4.133.272,55 €**	**4.349.067,35 €**	**3.486.631,20 €**

Πίνακας 80: Κόστος δέσμευσης και συμπίεσης CO_2 μονάδων, σε €/ton δεσμευμένου CO_2

	CO_2 avoidance (%)	**CO_2 captured (kg/h)**	**Operating hours**	**CO_2 captured (ton/operyear)**	**$C_{CO2,capt}$ (€/ton CO_2) 1η μέθοδος**	**$C_{CO2,capt}$ (€/ton CO_2) 2η μέθοδος**
MEA CCS	58,88%	3766,16	5686,44	21416,05	**404,95 €**	**193,00 €**
			8000,00	30129,28	**287,84 €**	**137,18 €**
MDEA - PZ CCS	62,52%	3763,63	5686,44	21401,65	**456,59 €**	**203,21 €**
			8000,00	30109,03	**324,55 €**	**144,44 €**
K2CO3 CCS	65,57%	3493,74	5686,44	19866,95	**414,02 €**	**175,50 €**
			8000,00	27949,93	**294,29 €**	**124,75 €**

Ομοίως, η πιο οικονομική μονάδα όσον αφορά το TPC, φαίνεται να είναι εκείνη με την χρήση διαλύτη K_2CO_3, με σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες δύο μονάδες.

Υπολογίζοντας όμως και το κόστος ανά τόνο δεσμευμένου CO_2, το αποτέλεσμα διαφέρει ανάλογα με την μέθοδο υπολογισμού. Με την 1η μέθοδο υπολογισμού του TPC, η πιο οικονομική μονάδα είναι εκείνη με τον διαλύτη MEA. Παρόλο που το TPC στην περίπτωση του διαλύτη K_2CO_3 είναι μικρότερο από εκείνο με την περίπτωση του διαλύτη MEA, η δεσμευόμενη ποσότητα του CO_2 είναι αρκετά μικρότερη σε σύγκριση με το TPC, ώστε η τιμή του δείκτη να είναι πιο υψηλή. Με την δεύτερη μέθοδο υπολογισμού, τα αποτελέσματα συνάδουν με τα αποτελέσματα των προηγούμενων αναλύσεων στο κεφάλαιο της οικονομικής

ανάλυσης και της ενεργειακής ολοκλήρωσης. Η μονάδα με τον διαλύτη K_2CO_3 είναι εκ νέου η πιο αποδοτική/οικονομική, εφόσον το TPC με την δεύτερη μέθοδο υπολογισμού είναι σε όλες τις περιπτώσεις, σχεδόν το μισό της 1ης μεθόδου. Έχει σημασία λοιπόν, να σχολιαστούν οι μεγάλες διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των δύο μεθόδων.

Αρχικά, η ανάλυση κόστους γίνεται και για δύο χρονικές λειτουργίες, η μία αφορά τον χρόνο λειτουργίας ανά έτος με βάση τα δεδομένα πλεύσης για το συγκεκριμένο πλοίο, ενώ η άλλη υποθέτοντας συνεχή ετήσια λειτουργία μίας οποιασδήποτε μονάδας. Αυτό γίνεται με σκοπό να μπορεί να πραγματοποιηθεί σύγκριση με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, όπου γίνεται υπόθεση συνεχούς ετήσιας λειτουργίας του συστήματος CCS.

Παρατηρείται λοιπόν πως το κόστος με την 1η μέθοδο είναι σχεδόν διπλάσιο από την δεύτερη μέθοδο και εκτός των συνήθεις ορίων που ορίζει η βιβλιογραφία, που είναι 100-300€/ton $CO_{2,capt}$ [6], [72]. Με την δεύτερη μέθοδο υπολογισμού, τα πράγματα είναι πολύ διαφορετικά, καθώς όχι μόνο βρίσκονται οι τιμές του δείκτη εντός ορίων, αλλά και όταν γίνεται αναγωγή στις 8000 ώρες ετήσιας λειτουργίας, βρίσκονται πολύ κοντά στο κάτω όριο. Το αποτέλεσμα αυτό είναι απολύτως λογικό, καθώς η συνεχής λειτουργίας μίας μονάδας συνήθως οδηγεί σε μείωση του κόστους παραγωγής ανά μονάδα προϊόντος, καθώς ακολουθεί οικονομίες κλίμακας. Επομένως συστήματα CCS θα πρέπει για να είναι οικονομικά βιώσιμα, να λειτουργούν σε όλη την διάρκεια πλεύσης. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξε και η ναυτιλιακή Stena Bulk σε έκθεσή της για την εφαρμογή συστημάτων CCS σε πλοία, συγκρίνοντας τη λειτουργία σε όλη την διάρκεια της πλεύσης και κατά το ήμισυ [72].

Στον επόμενο πίνακα παρατίθενται αποτελέσματα από δημοσιεύσεις της βιβλιογραφίας και συγκρίνονται με τις προτεινόμενες προσομοιώσεις. Τα δεδομένα TPC για τις προσομοιώσεις λαμβάνονται από την δεύτερη μέθοδο υπολογισμού και τα δεδομένα για τον δείκτη κόστους $C_{CO2,capt}$ για τις 8000 ώρες λειτουργίας, για τους λόγους που επισημάνθηκαν προηγουμένως:

Πίνακας 81: Συγκριτική αξιολόγηση μεταξύ συστημάτων CCS με διαλύτη MEA

Ship type, fuel, engine power (30% wt. MEA)	**This study (LNG-ROPAX 14,6 MW)**	**Suezmax Tanker, HFO, 15,7MW**[72]	**Cargo vessel LNG, 3 MW**[23]	**LNG ship, 96 MW**[32]	**Cargo ship, MDO, 17MW , 35% wt. MEA**[59]	**Cargo ship, MDO, 17MW, 35% wt. MEA**[59]	**Aspen Template**[54]
Treated flue gas (kg/h)	89000	-	16668	320004	118224	144468	72
CO_2 in flue gas (mol%)	2,95	-	4,8	4,2	5,69	5,69	5,43
Lean Loading	0,2081	-	0,34	-	0,308	0,308	0,254
Rich Loading	0,42	-	0,47	-	0,481	0,457	0,365
CO_2 capture (%)	92,5	50%	90%	72,5	73	90	72,6
CO_2 avoidance (%)	58,9	30%	-	-	73	90	
Specific Reboiler Duty (MJ/kg CO_2 captured)	5,47	-	3,73	5,28	3,77	3,85	5,72
OPEX *(FOPEX & VOPEX) (M€/year)*	***2,68***	***0,94***	**-**	**-**	***1,14***	***8,67***	**-**
CAPEX (M€)	***20,85***	***20,5***	***2,7***	**-**	***34,99***	***43,06***	**-**
Total cost of CO_2 capture (€/ton CO_2)	***137***	***153***	***140***	***119***	***77,5***	***163,07***	**-**

Πίνακας 82: Συγκριτική αξιολόγηση μεταξύ συστημάτων CCS με διαλύτη MDEA-PZ

	This study LNG-ROPAX 14,6 MW, 24%MDEA,6%PZ	**LNG ship, 3MW, 15% MDEA 15% PZ**[38]	**Cargo vessel, LNG, 3 MW 30% PZ (aq)**[23]	**Cargo ship, MDO, 17MW, 40%wt. MDEA 8%wt. PZ**[39]
Treated flue gas (kg/h)	89000	19800	16668	118232,3
CO_2 in flue gas (mol%)	2,95	4,8	4,8	5
Lean Loading	0,042	0,369	0,38	0,13
Rich Loading	0,272	0,5435	0,5	0,31
CO_2 capture (%)	92,5	90	90%	33,35%
CO_2 avoidance (%)	62,5	-	-	30
Specific Reboiler Duty (MJ/kg CO_2 captured)	3,98	3,86	4,04	3,4
OPEX(FOPEX & VOPEX) (M€/year)	2,48	-	-	2,12
CAPEX (M€)	26,72	-	1,8	16,8
Total cost of CO_2 capture (€/ton CO_2)	**144,44**	**-**	**98**	**175,72**

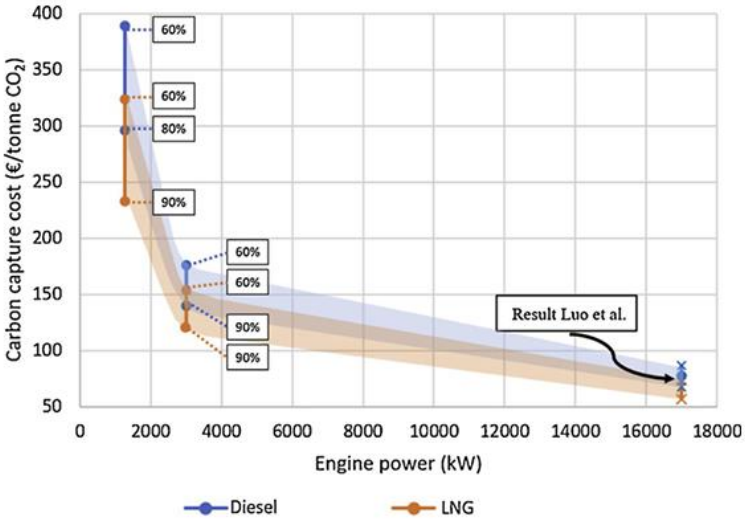
Πίνακας 83: Συγκριτική αξιολόγηση μεταξύ συστημάτων CCS με διαλύτη K_2CO_3

	This study LNG-ROPAX 14,6 MW, 24%MDEA,6%PZ	**40% wt. K_2CO_3** [105]	**Aspen Template 35% wt. K_2CO_3** [83]	**MDO ship, 30%wt. K_2CO_3** [90]
Treated flue gas (kg/h)	89000	-	1,15e5	45806
CO_2 in flue gas (mol%)	2,95	10	0,12	5,183
Lean Loading	0,22	0,26	0,284	0,01951
Rich Loading	0,547	-	0,613	0,04842
CO_2 capture (%)	86	83,62	91,2	85
CO_2 avoidance (%)	65,6	-	-	-
Specific Reboiler Duty (MJ/kg CO_2 captured)	4,4	3,27	3,99	-
OPEX(FOPEX & VOPEX) (M€/year)	1,82	-	4,67	-
CAPEX (M€)	23,94	-	7,1*	-
Total cost of CO_2 capture (€/ton CO_2)	124,75	86,18*	-	-

**** Δεν υπολογίζεται το κόστος του συστήματος συμπίεσης του CO_2***

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω πίνακες τα οικονομικά αποτελέσματα της μελέτης για την μονάδα με διαλύτη MEA συνάδουν με την βιβλιογραφία. Ειδικότερα έμφαση αξίζει να δοθεί στην στήλη δύο που αφορά πραγματική μελέτη του ομίλου Stena Bulk σε πλοίο τύπου Suezmax

παρόμοιας δυναμικότητας με το εξεταζόμενο LNG ROPAX. Το CAPEX είναι πανομοιότυπο μεταξύ των δύο περιπτώσεων, αλλά υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στο OPEX, η οποία οφείλεται στο επιπλέον κόστος του καυσίμου. Η διαφοροποίηση αυτή ως προς το OPEX είναι λογική εφόσον το σύστημα της Stena Bulk, έχει εξ αρχής σχεδιαστεί για να δεσμεύει μικρότερο ποσοστό από τα καυσαέρια. Το μεγαλύτερο κόστος ανά τόνο δεσμευμένου άνθρακα οφείλεται και σε αυτό το γεγονός, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του δεσμευόμενου CO_2 τόσο μειώνεται το κόστος ανά τόνο δεσμευμένου CO_2 ακολουθώντας οικονομίες κλίμακας. Για αυτό ενδέχεται συστήματα CCS να είναι περισσότερο οικονομικά βιώσιμα σε πλοία μεγαλύτερης δυναμικότητας, με μεγαλύτερες δυνατότητες κάλυψης των ενεργειακών αναγκών των συστημάτων αυτών, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα [23].



Εικόνα 32: Γενική τάση του κόστους CCS με την αύξηση της δυναμικότητας του ενεργειακού συστήματος του πλοίου

Ο διαλύτης MEA αποτελεί τον πιο διαδεδομένο διαλύτη που χρησιμοποιείται για μελέτες CCS. Επομένως είναι λογικό για διαφορετικούς διαλύτες όπως το μίγμα MDEA-PZ & K_2CO_3 η βιβλιογραφία στο κομμάτι του OCCS (Onboard Carbon Capture & Storage) να είναι περιορισμένη. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα για τον διαλύτη MDEA-PZ συνάδουν με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας καθώς βρίσκεται μέσα στα επιτρεπτά όρια . Παρόλα αυτά, η απευθείας σύγκριση δεν είναι δυνατή καθώς οι περιεκτικότητες του μίγματος του διαλύτη είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση. Όσον αφορά τον διαλύτη K_2CO_3, τα αποτελέσματα κρίνονται πολύ ικανοποιητικά και εντός των γενικών ορίων, αλλά επειδή δεν έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες στην βιβλιογραφία για την χρήση του στην ναυτιλία, οι όποιες συγκρίσεις όσον αφορά το κόστος δεν μπορούν να θεωρηθούν δόκιμες. Και στην μία περίπτωση που πραγματοποιήθηκε ανάλυση του κόστους δεσμευμένου CO_2 ανά τόνο CO_2, δεν είχε ληφθεί υπόψιν στην κοστολόγηση η μονάδα συμπίεσης. Ακόμη, η συγκεκριμένη κοστολόγηση πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό APEA του Aspen Plus, όπου συνήθως παρατηρείται υποεκτίμηση του παγίου κόστους.

7. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προκύπτουν τα κύρια συμπεράσματα, βάσει των αποτελεσμάτων που έχουν εξαχθεί από την προαναφερθείσα ανάλυση. Ακόμα, θα διατυπωθούν προτάσεις για μελλοντική έρευνα, με βάση την παρούσα εργασία.

Ξεκινώντας από τα βασικά συμπεράσματα, μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Μέσα από τις αναλύσεις ευαισθησίας αποδείχθηκε πως και τα τρία συστήματα μπορούν να διαχειριστούν διαφορετικούς όγκους καυσαερίων, σε διαφορετικές ποσότητες και περιεκτικότητες CO_2. Μάλιστα, όταν η περιεκτικότητα των καυσαερίων αυξάνεται, παρατηρείται σημαντική μείωση του SRD στο σύστημα με διαλύτη MDEA-PZ . Η τιμή του SRD μπορεί να φτάσει μέχρι και 3,14 MJ/kg CO_2 για περιεκτικότητα του ρεύματος καυσαερίων σε CO_2 ίση με 9%mol, διατηρώντας την ανάκτηση στα επιθυμητά επίπεδα. Στο σύστημα με διαλύτη MEA φαίνεται να μην μεταβάλλεται σημαντικά η τιμή του SRD με την περιεκτικότητα. Χωρίς μεταβολή της τροφοδοσίας του διαλύτη, για μοριακό κλάσμα CO_2 έως 4,5%, ο ρυθμός ανάκτησης διατηρείται στο 75%, και το SRD μειώνεται στα 4,6 MJ/kg CO_2. Με την μεταβολή της τροφοδοσίας, για 9%mol CO_2 στα καυσαέρια, το SRD παραμένει στην τιμή σχεδιασμού, 5,47, με την ανάκτηση βέβαια να φτάνει το 97%.
- Οι τιμές του SRD για το σχεδιασμένο σύστημα, βρίσκονται ελαφρώς εκτός του επιθυμητού εύρους τιμών SRD, το οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο στην χαμηλή περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO_2. Πιθανότατα υπάρχει και επίδραση των παραμέτρων των template του Aspen Plus, στην περίπτωση της MEA, στον υπολογισμό της θερμικής απαίτησης του αναβραστήρα.
- Στην φάση του σχεδιασμού, το σύστημα με διαλύτη MDEA-PZ θεωρήθηκε το πιο αποτελεσματικό, καθώς συνδύαζε υψηλό ποσοστό δέσμευσης CO_2 (92.5%wt.) με το χαμηλότερο SRD (3.98 MJ/kg CO_2).
- Το παραγόμενο ρεύμα CO_2 έχει την επιθυμητή καθαρότητα σε όλα τα συστήματα CCS. Το σύστημα με διαλύτη MEA έχει ελαφρώς καλύτερη εκλεκτικότητα στο CO_2 καθώς στα άλλα δύο συστήματα χρειάστηκε η προσθήκη μίας ακόμη στήλης Flash στην διάταξη συμπίεσης και αποθήκευσης, για την απομάκρυνση της υγρασίας.
- Μέσα από την διαδικασία της ενεργειακής ολοκλήρωσης, αποδείχθηκε πως στην πραγματικότητα, το σύστημα που είναι το πιο αποδοτικό στην αποφυγή εκπομπών CO_2, είναι εκείνο με τον διαλύτη K_2CO_3 (65,6% CO_2 avoidance), ενώ ακολουθεί το σύστημα με διαλύτη MDEA-PZ (62,52% CO_2 avoidance), ενώ η μονάδα MEA έχει το χαμηλότερο ποσοστό, 58,9%. Τα % CO_2 avoidance είναι εκείνα που υπολογίστηκαν με την μέθοδο TSHI.
- Επιβεβαιώθηκε πως η μέθοδος TSHI είναι εκείνη που μπορεί να αποτυπώσει πιο ρεαλιστικά τις δυνατότητες ενεργειακής εξοικονόμησης μέσω ολοκλήρωσης του συστήματος CCS και του ενεργειακού συστήματος του πλοίου. Για τον διαλύτη K_2CO_3 το CO_2 avoidance με την μέθοδο Pinch Analysis υπολογίζεται πάνω από 10% μεγαλύτερο από εκείνο με την μέθοδο TSHI. Επομένως, η μέθοδος pinch analysis πρέπει να χρησιμοποιείται στην φάση του σχεδιασμού, για νέα πλοία/μονάδες που θα συνδυάζουν συστήματα CCS και όχι σε περιπτώσεις προσθήκης/επέκτασης σε υπάρχουσα εγκατάσταση.
- Συμπεραίνεται πως η εφαρμογή πρακτικών ενεργειακής ολοκλήρωσης είναι σημαντική καθώς οι ανάγκες θέρμανσης των συστημάτων CCS, αυξάνονται από 13,1 έως 36,9%, συγκριτικά με τις ανάγκες όταν εφαρμόζεται ενεργειακή ολοκλήρωση TSHI, η

κατανάλωση καυσίμου από 6,8 έως 15,9% και το CO_2 avoided μειώνεται από 2,8 έως 6,9% ανάλογα την περίπτωση. Επομένως ανάλογα το σύστημα που θα επιλεχθεί, θα πρέπει να αναλύονται και τα οφέλη από την ενεργειακή ολοκλήρωση και να αξιολογείται η εφαρμογή της.

- Το συνολικό CAPEX για τα τρία συστήματα, κυμαίνεται μεταξύ 20,8-26,7M€, το οποίο είναι πολύ κοντά στην τιμή των 20,5M€ που υπολόγισε στην μελέτη της η Stena Bulk [60]. Το χαμηλότερο CAPEX παρατηρείται στην μονάδα CCS με διαλύτη MEA, έπειτα με διαλύτη K_2CO_3 και το υψηλότερο στην μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ. Αυτό οφείλεται στο ότι το σύστημα CCS με διαλύτη MEA έχει το μικρότερο κόστος αγοράς εξοπλισμού, αφού ο υπολογισμός του CAPEX είναι άμεσα εξαρτώμενος από αυτό. Η διαφορά στα κόστη εξοπλισμού εντοπίζεται στους εναλλάκτες θερμότητας και τα δοχεία πίεσης. Το κόστος εξοπλισμού οφείλεται σε ποσοστό άνω του 60% και για τις τρεις περιπτώσεις, στις στήλες απορρόφησης και τους εναλλάκτες θερμότητας.
- Το TPC υπολογίστηκε με δύο μεθόδους, την βιβλιογραφική και εκείνη που εφαρμόζεται στις περισσότερες μελέτες OCCS. Υπήρχαν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των δύο μεθόδων, που δημιουργεί την ανάγκη για τον προσδιορισμό μίας μεθόδου αναφοράς για τον υπολογισμό του κόστους σε €/ton CO_2. Με την χρήση της μεθόδου των μελετών, το κόστος υπολογίστηκε σε 137 €/ton CO_2 για το CCS με MEA, 144,44 €/ton CO_2 για την MDEA-PZ και 124.75€/ton CO_2 για το σύστημα με K_2CO_3 ως διαλύτη. Οι τιμές αυτές βρίσκονται κοντά στο κάτω όριο του κόστους που συναντάται στην βιβλιογραφία (100-300€/ton CO_2 [6]). Το σύστημα με διαλύτη K_2CO_3 επομένως, κρίνεται ως το πιο αποδοτικό τόσο από το CO_2 avoidance όσο και από το κόστος δέσμευσης CO_2. Η μονάδα με διαλύτη MDEA-PZ παρόλο που επιτυγχάνει μεγαλύτερο CO_2 avoidance, δεν είναι όσο οικονομική όσο η μονάδα με MEA.
- Συμπεραίνεται πως για τις περιπτώσεις OCCS, ο δείκτης SRD κρίνεται ανεπαρκής για να υποδείξει το κατάλληλο σύστημα OCCS. Μεγαλύτερη σημασία έχει το πως το προς αξιολόγηση σύστημα CCS, ολοκληρώνεται με το ενεργειακό σύστημα του πλοίου και κατά πόσο αυτό μπορεί να παρέχει τις απαραίτητες παροχές για την κάλυψη των αναγκών του συστήματος OCCS.

Όσον αφορά τις προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

- Αξιολόγηση της επένδυσης σε βάθος χρόνου και ανάλυση ευαισθησίας με τις τιμές EU ETS και τις τιμές των πρώτων υλών.
- Ανάλυση αποτυπώματος άνθρακα των διεργασιών OCCS μέσα από το λογισμικό SimaPro και υπολογισμός του πραγματικού αποτυπώματος άνθρακα της διεργασίας.
- Αξιολόγηση διαφορετικών και πιο περίπλοκων διατάξεων των μονάδων CCS όπως η Rich Solvent Recirculation (RSR), η Solvent Split Flow (SSF) κ.α., ως προς το ποσοστό δέσμευσης, το SRD, το CO_2 avoidance και φυσικά το TPC, ώστε να αξιολογηθεί εάν υπερτερούν των απλούστερων διατάξεων για εφαρμογές OCCS.
- Αξιολόγηση διαφορετικών αναλογιών και περιεκτικοτήτων των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν αφότου πραγματοποιηθεί πρώτα ακριβής θερμοδυναμική μοντελοποίηση.
- Σχεδιασμός συστημάτων που εφαρμόζουν άλλη τεχνολογία CCS και αξιολόγηση της απόδοσής τους με βάση τα προτεινόμενα συστήματα χημικής απορρόφησης.
- Σχεδιασμός συστήματος CCS με την τεχνολογία των μεμβρανών και ολοκλήρωσή του με τα προτεινόμενα συστήματα χημικής απορρόφησης προς δημιουργία ενός υβριδικού συστήματος CCS. Αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος και τεχνο-οικονομική μελέτη.

Βιβλιογραφία

[1] "Record carbon emissions highlight urgency of Global Greenhouse Gas Watch." Accessed: Feb. 01, 2025. [Online]. Available: https://wmo.int/media/news/record-carbon-emissions-highlight-urgency-of-global-greenhouse-gas-watch

[2] "Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability | Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability." Accessed: Feb. 01, 2025. [Online]. Available: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/

[3] "2050 long-term strategy - European Commission." Accessed: Feb. 01, 2025. [Online]. Available: https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy_en

[4] R. Dimitrov, J. Hovi, D. F. Sprinz, H. Sælen, and A. Underdal, "Institutional and environmental effectiveness: Will the Paris Agreement work?," *WIREs Climate Change*, vol. 10, no. 4, p. e583, 2019, doi: https://doi.org/10.1002/wcc.583.

[5] J. Doerr and R. Panchadsaram, *Speed & Scale: An Action Plan for Solving Our Climate Crisis Now*. Penguin Publishing Group, 2021. [Online]. Available: https://books.google.gr/books?id=xfJEEAAAQBAJ

[6] "ONBOARD CARBON CAPTURE AN OVERVIEW OF TECHNOLOGIES TO CAPTURE CO2 ONBOARD SHIPS," 2024.

[7] "CCUS in Clean Energy Transitions – Analysis - IEA." Accessed: Feb. 02, 2025. [Online]. Available: https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions

[8] "Capturing CO2: Gas Compression vs. Liquefaction." Accessed: Feb. 01, 2025. [Online]. Available: https://www.powermag.com/capturing-co2-gas-compression-vs-liquefaction/

[9] MAJA-STINA SVANBERG FRISINGER, "Technoeconomical evaluation of small-scale CO2 liquefaction using Aspen Plus," Master's thesis, KTH, 2021. [Online]. Available: www.kth.se

[10] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins, and E. Kakaras, "The CO2 economy: Review of CO2 capture and reuse technologies," *J Supercrit Fluids*, vol. 132, pp. 3–16, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.SUPFLU.2017.07.029.

[11] M. A. Sabri, S. Al Jitan, D. Bahamon, L. F. Vega, and G. Palmisano, "Current and future perspectives on catalytic-based integrated carbon capture and

utilization," *Science of The Total Environment*, vol. 790, p. 148081, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.148081.

[12] "IFESTOS: TITAN's Pioneering Carbon Capture Project." Accessed: Feb. 02, 2025. [Online]. Available: https://ifestos.eu/el/

[13] "Προχωρά η διαδικασία για το έργο αποθήκευσης CO2 στον Πρίνο." Accessed: Feb. 01, 2025. [Online]. Available: https://ypodomes.com/se-dimosia-diavoyleysi-i-perivallontiki-meleti-gia-to-megalo-ergo-apothikeysis-co2-ston-prino/

[14] "«Με τη βούλα» της Κομισιόν η επιχορήγηση, από το μηχανισμό CEF, της εγκατάστασης αποθήκευσης CO2 στον Πρίνο και μελετών για τον 'Διάδρομο Υδρογόνου' του ΔΕΣΦΑ." Accessed: Feb. 01, 2025. [Online]. Available: https://energypress.gr/news/prinos-kai-meleti-gia-ydrogono-stin-ellada-metaxy-ton-41-diasynoriakon-ergon-energeiakis

[15] M. E. Boot-Handford *et al.*, "Carbon capture and storage update," 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c3ee42350f.

[16] C. Madeddu, M. Errico, and R. Baratti, *CO2 Capture by Reactive Absorption-Stripping Modeling, Analysis and Design*. Springer, 2019. [Online]. Available: http://www.springer.com/series/8903

[17] M. J. G. Linders *et al.*, "Demonstration of ship-based carbon capture on LNG fuelled ships (EverLoNG)," 2022.

[18] S. Hasan, A. J. Abbas, and G. G. Nasr, "Improving the Carbon Capture Efficiency for Gas Power Plants through Amine-Based Absorbents," *Sustainability*, vol. 13, no. 1, 2021, doi: 10.3390/su13010072.

[19] U. Khan *et al.*, "Assessing absorption-based CO2 capture: Research progress and techno-economic assessment overview," Sep. 01, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ccst.2023.100125.

[20] F. O. Ochedi, J. Yu, H. Yu, Y. Liu, and A. Hussain, "Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review," Feb. 01, 2021, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s10311-020-01093-8.

[21] J. K. A. D. Wiheeb Z. Helwani and M. R. Othman, "Pressure Swing Adsorption Technologies for Carbon Dioxide Capture," *Separation & Purification Reviews*, vol. 45, no. 2, pp. 108–121, 2016, doi: 10.1080/15422119.2015.1047958.

[22] C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens, and X. Fan, “Post-combustion carbon capture,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 138, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110490.

[23] M. Feenstra, J. Monteiro, J. T. van den Akker, M. R. M. Abu-Zahra, E. Gilling, and E. Goetheer, “Ship-based carbon capture onboard of diesel or LNG-fuelled ships,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 85, pp. 1–10, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijggc.2019.03.008.

[24] N. C. Mat and G. G. Lipscomb, “Membrane process optimization for carbon capture,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 62, pp. 1–12, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.IJGGC.2017.04.002.

[25] G. Ji and M. Zhao, “Membrane Separation Technology in Carbon Capture,” in *Recent Advances in Carbon Capture and Storage*, Y. Yun, Ed., Rijeka: IntechOpen, 2017, ch. 3. doi: 10.5772/65723.

[26] P. Zhou and H. Wang, “Carbon capture and storage—Solidification and storage of carbon dioxide captured on ships,” *Ocean Engineering*, vol. 91, pp. 172–180, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.OCEANENG.2014.09.006.

[27] M. Haaf, R. Anantharaman, S. Roussanaly, J. Ströhle, and B. Epple, “CO2 capture from waste-to-energy plants: Techno-economic assessment of novel integration concepts of calcium looping technology,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 162, p. 104973, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2020.104973.

[28] “IS CARBON CAPTURE ON SHIPS FEASIBLE?”

[29] Κωνσταντίνος Πυργάκης, “Παραδοτέο D2.5: Σχεδιασμός συστήματος σύλληψης CO2.”

[30] Κωνσταντίνος Πυργάκης, “Παραδοτέο D1.2: Ενέργεια, ολοκλήρωση διεργασιών και σύλληψη CO2.”

[31] Κωνσταντίνος Πυργάκης, “Παραδοτέο D1.1: Οδικός χάρτης και έκθεση βιωσιμότητας για κινητήρες πρόωσης LNG.”

[32] J. A. Ros *et al.*, “Advancements in ship-based carbon capture technology on board of LNG-fuelled ships,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 114, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ijggc.2021.103575.

[33] N. MacDowell *et al.*, “An overview of CO2 capture technologies,” Nov. 2010. doi: 10.1039/c004106h.

[34] Anusha Kothandaraman, “Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study,” PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2010.

[35] J. A. Bullin, J. C. Polasek, and S. T. Donnelly, “The Use of MDEA and Mixtures of Amines for Bulk CO 2 Removal,” 2006.

[36] Peter Thompson Frailie II, “Modeling of Carbon Dioxide Absorption/Stripping by Aqueous Methyldiethanolamine/Piperazine Committee,” PhD thesis, The University of Texas at Austin, Austin, TX, 2014.

[37] W. Hua, Y. Sha, X. Zhang, and H. Cao, “Research progress of carbon capture and storage (CCS) technology based on the shipping industry,” Aug. 01, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.oceaneng.2023.114929.

[38] N. V. D. Long *et al.*, “Improvement of marine carbon capture onboard diesel fueled ships,” *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 168, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.cep.2021.108535.

[39] F. Khaled, E. Hamad, M. Traver, and C. Kalamaras, “Amine-based CO2 capture on-board of marine ships: A comparison between MEA and MDEA/PZ aqueous solvents,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 135, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.ijggc.2024.104168.

[40] D. P. Tassios, *Applied Chemical Engineering Thermodynamics*. Springer Berlin Heidelberg, 1993. doi: 10.1007/978-3-662-01645-9.

[41] Aspen Technology Inc., *ASPEN PLUS 11.1 User Guide*. 2001.

[42] A. Smahi, O. Authier, M. Kanniche, L. Grandjean, and C. Bouallou, “Thermodynamic Analysis of CO2 Absorption in Aqueous MDEA-PZ Solution Using ELECNRTL and ENRTL-RK Models,” *Chem Eng Trans*, vol. 103, pp. 631–636, 2023, doi: 10.3303/CET23103106.

[43] Ateş Batıkan ÖZDAMAR, “ELECTROLYTE-BASED SIMULATIONS OF A LABORATORY SCALE CARBON DIOXIDE CAPTURE PROCESS,” Graduate School of Engineering and Science of İzmir Institute of Technology, İZMİR, 2020.

[44] A. Esmaeili, Z. Liu, Y. Xiang, J. Yun, and L. Shao, “Modeling and validation of carbon dioxide absorption in aqueous solution of piperazine + methyldiethanolamine by PC-SAFT and E-NRTL models in a packed bed pilot plant: Study of kinetics and thermodynamics,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 141, pp. 95–109, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.05.010.

[45] P. Thesis, X. Luo, and M. Wang, “MODELLING, SIMULATION AND OPTIMISATION OF NATURAL GAS COMBINED CYCLE POWER PLANT INTEGRATED WITH CARBON CAPTURE, COMPRESSION AND TRANSPORT,” PhD thesis, THE UNIVERSITY OF HULL, 2016.

[46] H. Deng, S. Roussanaly, and G. Skaugen, “Techno-economic analyses of CO2 liquefaction: Impact of product pressure and impurities,” *International Journal of Refrigeration*, vol. 103, pp. 301–315, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2019.04.011.

[47] Ν. Ρουφογάλη, “Διπλωματική εργασία: Ανάλυση αειφορίας και ολοκληρωμένων λύσεων για την χρήση εναλλακτικών καυσίμων ναυτιλίας,” Feb. 2024.

[48] D. Wappel, A. Khan, D. Shallcross, S. Joswig, S. Kentish, and G. Stevens, “The Effect of SO2 on CO2 Absorption in an Aqueous Potassium Carbonate Solvent,” in *Energy Procedia*, Feb. 2009, pp. 125–131. doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.019.

[49] A. Verhaeghe, L. Dubois, L. Bricteux, D. Thomas, and W. De Paepe, *Absorption-based carbon capture energy penalty reduction for micro gas turbine application: pre-assessment of the impact of appropriate amine solvent and process selection (final version)*. 2022. doi: 10.52202/062738-0188.

[50] S. Ó. Garðarsdóttir, F. Normann, R. Skagestad, and F. Johnsson, “Investment costs and CO2 reduction potential of carbon capture from industrial plants – A Swedish case study,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 76, pp. 111–124, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.IJGGC.2018.06.022.

[51] L. Dubois and D. Thomas, “Comparison of various configurations of the absorption-regeneration process using different solvents for the post-combustion CO2 capture applied to cement plant flue gases,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 69, pp. 20–35, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.ijggc.2017.12.004.

[52] I. Thomas A. Adams, *Learn Aspen Plus in 24 Hours*, 2nd Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2022. [Online]. Available: https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781264266654

[53] J. M. Plaza, D. Van Wagener, and G. T. Rochelle, “Modeling CO2 capture with aqueous monoethanolamine,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1171–1178, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2009.01.154.

[54] "Rate-Based Model of the CO2 Capture Process by MEA using Aspen Plus," 2008. [Online]. Available: http://www.aspentech.com

[55] A. A. . Aboudheir, *Kinetics, modeling, and simulation of carbon dioxide absorption into highly concentrated and loaded monoethanolamine solutions*. National Library of Canada = Bibliothèque nationale du Canada, 2002. Accessed: Jan. 22, 2025. [Online]. Available: https://hdl.handle.net/10294/14074

[56] S. Freguia, "Modeling of CO 2 Removal from Flue Gases with Monoethanolamine," PhD, The University of Texas at Austin, 2002.

[57] Y. Zhang, H. Chen, C.-C. Chen, J. M. Plaza, R. Dugas, and G. T. Rochelle, "Rate-Based Process Modeling Study of CO2 Capture with Aqueous Monoethanolamine Solution," *Ind Eng Chem Res*, vol. 48, no. 20, pp. 9233–9246, Oct. 2009, doi: 10.1021/ie900068k.

[58] L. Kucka, I. Müller, E. Y. Kenig, and A. Górak, "On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions," *Chem Eng Sci*, vol. 58, no. 16, pp. 3571–3578, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0009-2509(03)00255-0.

[59] X. Luo and M. Wang, "Study of solvent-based carbon capture for cargo ships through process modelling and simulation," *Appl Energy*, vol. 195, pp. 402–413, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.03.027.

[60] "IS CARBON CAPTURE ON SHIPS FEASIBLE? A REPORT FROM THE OIL AND GAS CLIMATE INITIATIVE," Nov. 2021.

[61] K. Li, W. Leigh, P. Feron, H. Yu, and M. Tade, "Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO2 capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements," *Appl Energy*, vol. 165, pp. 648–659, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.APENERGY.2015.12.109.

[62] A. Penteado, E. Esche, D. Salerno, H. R. Godini, and G. Wozny, "Design and Assessment of a Membrane and Absorption Based Carbon Dioxide Removal Process for Oxidative Coupling of Methane," *Ind Eng Chem Res*, vol. 55, no. 27, pp. 7473–7483, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04910.

[63] Y. Wang *et al.*, "A novel carbon dioxide capture system for a cement plant based on waste heat utilization," *Energy Convers Manag*, vol. 257, p. 115426, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2022.115426.

[64] G. Hu *et al.*, "Techno-economic evaluation of post-combustion carbon capture based on chemical absorption for the thermal cracking furnace in

ethylene manufacturing," *Fuel*, vol. 331, p. 125604, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.125604.

[65] P. Markewitz *et al.*, "Carbon Capture for CO2 Emission Reduction in the Cement Industry in Germany," *Energies (Basel)*, vol. 12, no. 12, 2019, doi: 10.3390/en12122432.

[66] C. Nwaoha, M. Beaulieu, P. Tontiwachwuthikul, and M. D. Gibson, "Techno-economic analysis of CO2 capture from a 1.2 million MTPA cement plant using AMP-PZ-MEA blend," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 78, pp. 400–412, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.IJGGC.2018.07.015.

[67] S. Ó. Garðarsdóttir, F. Normann, R. Skagestad, and F. Johnsson, "Investment costs and CO2 reduction potential of carbon capture from industrial plants – A Swedish case study," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 76, pp. 111–124, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.IJGGC.2018.06.022.

[68] G. Ferrara, A. Lanzini, P. Leone, M. T. Ho, and D. E. Wiley, "Exergetic and exergoeconomic analysis of post-combustion CO2 capture using MEA-solvent chemical absorption," *Energy*, vol. 130, pp. 113–128, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.ENERGY.2017.04.096.

[69] S. Roussanaly, C. Fu, M. Voldsund, R. Anantharaman, M. Spinelli, and M. Romano, "Techno-economic Analysis of MEA CO2 Capture from a Cement Kiln – Impact of Steam Supply Scenario," *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 6229–6239, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2017.03.1761.

[70] A. K. Olaleye, M. Wang, and G. Kelsall, "Steady state simulation and exergy analysis of supercritical coal-fired power plant with CO2 capture," *Fuel*, vol. 151, pp. 57–72, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.01.013.

[71] S. Ó. Garđarsdóttir, F. Normann, K. Andersson, and F. Johnsson, "Postcombustion CO2 Capture Using Monoethanolamine and Ammonia Solvents: The Influence of CO2 Concentration on Technical Performance," *Ind Eng Chem Res*, vol. 54, no. 2, pp. 681–690, Jan. 2015, doi: 10.1021/ie503852m.

[72] "IS CARBON CAPTURE ON SHIPS FEASIBLE? A REPORT FROM THE OIL AND GAS CLIMATE INITIATIVE," Nov. 2021.

[73] "Rate-Based Model of the CO2 Capture Process by Mixed PZ and MDEA Using Aspen Plus," 2010. [Online]. Available: http://www.aspentech.com

[74] B. A. Khan, A. Ullah, M. W. Saleem, A. N. Khan, M. Faiq, and M. Haris, "Energy minimization in piperazine promoted mdea-based co2 capture process," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 12, no. 20, pp. 1–13, Oct. 2020, doi: 10.3390/su12208524.

[75] R. Chauvy, D. Verdonck, L. Dubois, D. Thomas, and G. De Weireld, "Techno-economic feasibility and sustainability of an integrated carbon capture and conversion process to synthetic natural gas," *Journal of CO2 Utilization*, vol. 47, May 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101488.

[76] S. K. Dash and S. S. Bandyopadhyay, "Studies on the effect of addition of piperazine and sulfolane into aqueous solution of N-methyldiethanolamine for CO2 capture and VLE modelling using eNRTL equation," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 44, pp. 227–237, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.IJGGC.2015.11.007.

[77] M. Gupta, E. F. da Silva, and H. F. Svendsen, "Modeling Differential Enthalpy of Absorption of CO2 with Piperazine as a Function of Temperature," *J Phys Chem B*, vol. 126, no. 9, pp. 1980–1991, Mar. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcb.1c10755.

[78] D. Sachde and G. T. Rochelle, "Absorber Intercooling Configurations using Aqueous Piperazine for Capture from Sources with 4 to 27% CO2," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 1637–1656, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2014.11.174.

[79] H. M. Kvamsdal *et al.*, "Maintaining a neutral water balance in a 450 MW e NGCC-CCS power system with post-combustion carbon dioxide capture aimed at offshore operation," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. 4, pp. 613–622, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.ijggc.2010.01.002.

[80] "Aspen Plus Example: CO2 Capture using K2CO3," 2022.

[81] Y. Wu, F. Wu, G. Hu, N. R. Mirza, G. W. Stevens, and K. A. Mumford, "Modelling of a post-combustion carbon dioxide capture absorber using potassium carbonate solvent in Aspen Custom Modeller," *Chin J Chem Eng*, vol. 26, no. 11, pp. 2327–2336, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.cjche.2018.06.005.

[82] D. Karali, K. Peloriadi, N. Margaritis, and P. Grammelis, "CO2 Absorption Using Potassium Carbonate as Solvent," vol. 4, 2022, doi: 10.3390/xxxxx.

[83] "Rate-Based Model of the CO2 Capture Process by K2CO3 using Aspen Plus," 2008. [Online]. Available: http://www.aspentech.com

[84] T. Chuenphan, T. Yurata, T. Sema, and B. Chalermsinsuwan, “Techno-economic sensitivity analysis for optimization of carbon dioxide capture process by potassium carbonate solution,” *Energy*, vol. 254, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.124290.

[85] John Timothy Cullinane and Garry T Rochelle, “Thermodynamics and Kinetics of Aqueous Piperazine with Potassium Carbonate for Carbon Dioxide Absorption,” PhD, University of Texas at Austin, 2005.

[86] Marcus Douglas Hilliard and Gary T Rochelle, “A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas,” PhD, University of Texas at Austin, 2008.

[87] H. Kaur and C. C. Chen, “Thermodynamic modeling of CO2 absorption in aqueous potassium carbonate solution with electrolyte NRTL model,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 505, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.fluid.2019.112339.

[88] F. K. Ayittey, A. Saptoro, P. Kumar, and M. K. Wong, “Rate-based simulation study of boric acid promoted potassium carbonate capture system,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Apr. 2020. doi: 10.1088/1757-899X/778/1/012082.

[89] Florian Walthert, “Kinetic analysis of CO2 absorption in loaded potassium carbonate solutions,” Master Thesis, KTH ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 2023.

[90] S. Zhou *et al.*, “Experimental study on carbon capture characteristics of marine engine exhaust gas by activated potassium carbonate absorbent,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 33, pp. 80416–80431, Jul. 2023, doi: 10.1007/s11356-023-28054-2.

[91] R. Smith, *Chemical Process Design and Integration*, 2nd Edition. John Wiley & Sons Ltd, 2016. Accessed: Jan. 13, 2025. [Online]. Available: https://www.wiley.com/en-gb/Chemical+Process+Design+and+Integration%2C+2nd+Edition-p-9781119990147

[92] Jiří Jaromír Klemeš (†), Petar Sabev Varbanov, Sharifah Rafidah Wan Alwi, Zainuddin Abdul Manan, Yee Van Fan, and Hon Huin Chin, *Sustainable Process Integration and Intensification Saving Energy, Water and Resources*, 3rd Edition. De Gruyter, 2023.

[93] M. Y. Fikri, A. S. Atmadipoera, and I. W. Nurjaya, “Thermal dispersion model of cooling water discharges from industrial activities of steam power plants (PLTU) on the north coast of Paiton, East Java,” in *IOP*

Conference Series: Earth and Environmental Science, Institute of Physics Publishing, Feb. 2020. doi: 10.1088/1755-1315/429/1/012022.

[94] U. Epa and O. of Water, "Appendix A: Seawater Cooling Overboard Discharge NOD, Phase I Uniform National Discharge Standards for Vessels of the Armed Forces, Technical Development Document," 1999.

[95] AMIR HOSSEIN TARIGHALESLAMI, "Unified Total Site Heat Integration: Targeting, Optimisation and Network Design," Doctor of Philosophy in Engineering, The University of Waikato, 2018.

[96] Jiří Jaromír Klemeš (†), Petar Sabev Varbanov, Sharifah Rafidah Wan Alwi, Zainuddin Abdul Manan, Yee Van Fan, and Hon Huin Chin, *Sustainable Process Integration and Intensification Saving Energy, Water and Resources*, 3rd Edition. De Gruyter, 2023.

[97] Κούκος Ιωάννης, *Εισαγωγή στον σχεδιασμό χημικών εργοστασίων*, 2η έκδοση. Εκδόσεις Τζιόλα, 2019.

[98] "Chemical Engineering." Accessed: Dec. 12, 2024. [Online]. Available: https://www.chemengonline.com/

[99] "US dollar (USD)." Accessed: Dec. 12, 2024. [Online]. Available: https://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/euro_reference_exchange_rates/html/eurofxref-graph-usd.en.html

[100] I. Dejanović, L. Matijašević, H. Jansen, and Ž. Olujić, "Designing a packed dividing wall column for an aromatics processing plant," *Ind Eng Chem Res*, vol. 50, no. 9, pp. 5680–5692, May 2011, doi: 10.1021/IE1020206.

[101] H. M. Kvamsdal *et al.*, "Maintaining a neutral water balance in a 450 MW e NGCC-CCS power system with post-combustion carbon dioxide capture aimed at offshore operation," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. 4, pp. 613–622, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.ijggc.2010.01.002.

[102] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, and R. E. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. in McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill Education, 2003. [Online]. Available: https://books.google.gr/books?id=3uVFkBBHyP8C

[103] "Monoethanolamine price index - businessanalytiq." Accessed: Dec. 17, 2024. [Online]. Available: https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/monoethanolamine-price-index/

[104] J. Luiz, M. Lara De Oliveira, A. Alexandre, M. Teixeira, O. De Queiroz, and F. Araújo, “Offshore Processing of CO2-Rich Natural Gas with Supersonic Separator Multiphase Sound Speed, CO2 Freeze-Out and HYSYS Implementation.”

[105] T. Chuenphan, T. Yurata, T. Sema, and B. Chalermsinsuwan, “Techno-economic sensitivity analysis for optimization of carbon dioxide capture process by potassium carbonate solution,” *Energy*, vol. 254, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.124290.

[106] “Salary calculator - Statistics Explained.” Accessed: Jan. 11, 2025. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Salary_calculator

[107] G. D. Ulrich and P. T. Vasudevan, *Chemical Engineering Process Design and Economics, A Practical Guide*, 2nd ed., no. 4. Process Publishing, 2004. [Online]. Available: https://link.gale.com/apps/doc/A198289496/AONE?u=anon~f4a1f950&sid=googleScholar&xid=01e19c04

[108] Gael D. Ulrich and Palligarnai T. Vasudevan, “How to estimate utility costs.” [Online]. Available: www.mueller-gmbh.com