## ΒΕΛΤΙΣΤΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO2 ΑΠΟ ΑΠΑΕΡΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΦΑΣΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

<u>Π. Καζεπίδης<sup>1,2</sup>,</u> Α.Ι. Παπαδόπουλος<sup>1</sup>, Π. Σεφερλής<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Χημικών Πόρων (ΙΔΕΠ), ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα <sup>2</sup>Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, Ελλάδα (\*seferlis@auth.gr)

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αυτή η εργασία πραγματεύεται τη διερεύνηση της συμπεριφοράς διαλυτών που σχηματίζουν δεύτερη υγρή φάση κατά τον σχεδιασμό διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub> από απαέρια καύσης. Η χρήση αυτών των διαλυτών έχει ενεργειακά οφέλη λόγω των χαμηλότερων ενεργειακών αναγκών για την αναγέννηση τους. Οι ενεργειακές ανάγκες αναλύονται στην παρούσα εργασία με τη χρήση συστηματικών δομικών και λειτουργικών τροποποιήσεων βασισμένες σε ένα διάγραμμα ροής απορρόφησης/εκρόφησης. Τέτοιες τροποποιήσεις γίνονται δυνατές με τη χρήση ενός αναλυτικού και ευέλικτου μοντέλου που μπορεί να προσομοιάσει τη συμπεριφορά των διαλυτών αλλαγής φάσης και περιλαμβάνει τη δυνατότητα ανακατανομής οποιασδήποτε ροής στοχεύοντας στην ενίσχυση των κινητήριων δυνάμεων της διεργασίας. Σε μία προσπάθεια να γίνει αξιοποίηση της συμπεριφοράς διαλυτών που σχηματίζουν δεύτερη υγρή φάση, γίνεται χρήση υδατικού διαλύματος Ν-μεθυλοκυκλοεξυλαμίνης (MCA) με στόχο τη μείωση των συνολικών δαπανών και ενεργειακών αναγκών της διεργασίας.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διεργασίες απορρόφησης/εκρόφησης με χρήση διαλυτών αντιπροσωπεύουν μία ώριμη τεχνολογία για τη δέσμευση CO2 μετά την καύση. Ένα σημαντικό μειονέκτημα που έχουν είναι οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις για την αναγέννηση του διαλύτη, το οποίο εμποδίζει την ευρεία βιομηχανική υιοθέτηση τέτοιων συστημάτων. Οι διεργασίες που χρησιμοποιούν διαλυτές αλλαγής φάσης αναδύονται ως μία νέα και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία επιτρέπει μείωση έως και κατά 50% των ενεργειακών αναγκών αναγέννησης<sup>[1]</sup>. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση διαλυτών που κατά την αντίδρασή τους με το CO<sub>2</sub> σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες σχηματίζουν μία ακόμα (δεύτερη) υγρή φάση. Αυτό καθιστά δυνατή τη χρήση μίας μηχανικής διεργασίας για τον διαχωρισμό των δύο αυτών υγρών φάσεων. Μία από αυτές (η φτωχότερη σε CO<sub>2</sub>) ανακυκλώνεται στη στήλη απορρόφησης ολικώς ή μερικώς και η άλλη (η πλουσιότερη σε CO<sub>2</sub>) οδηγείται στη στήλη εκρόφησης· μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο σημαντικά τις ενεργειακές ανάγκες. Παρά τα προφανή πλεονεκτήματα, υπάρχει πολύ περιορισμένη έρευνα σχετικά με τη μοντελοποίηση και το σχεδιασμό τέτοιων συστημάτων, αφήνοντας σημαντικό χώρο για βελτιώσεις στην απόδοση. Οι λίγες δημοσιευμένες μελέτες αφορούν στην τεχνοοικονομική αξιολόγηση διαλυτών χρησιμοποιώντας εμπορικό λογισμικό, χωρίς να υπάρχουν προσεγγίσεις βελτιστοποίησης<sup>[1,2]</sup>. Σε αυτή την εργασία προτείνεται ένα αναλυτικό και ευέλικτό μαθηματικό μοντέλο που μπορεί να προσομοιάσει τη συμπεριφορά των διεργασιών απορρόφησης/εκρόφησης για τη δέσμευση του CO2. Το μοντέλο βασίζεται στην τεχνική της ορθογώνιας ταξιθεσίας σε πεπερασμένα στοιχεία (OCFE) για τρεις φάσεις ώστε να προσομοιάζει επαρκώς και με ακρίβεια τη διεργασία χωρίς μεγάλο υπολογιστικό κόστος. Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής περιλαμβάνουν την μετατροπή των διακριτών χαρακτηριστικών της διεργασίας σε συνεχής αποφάσεις και την ικανότητα προσομοίωσης απότομων αλλαγών σημαντικών μεταβλητών (όπως συγκεντρώσεις, θερμοκρασίες κτλ.) κατά μήκος των στηλών. Επιπλέον, το μοντέλο χρησιμοποιείται σαν υπερδομή που

υποστηρίζει βελτιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας.

#### ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η χρήση διφασικών διαλυτών στις διεργασίες δέσμευσης του CO<sub>2</sub> παρέχει την δυνατότητα για βελτίωση της απόδοσης καθώς και για μείωση των ενεργειακών αναγκών και των οικονομικών πόρων μέσω της εκμετάλλευσης των ιδιοτήτων των δύο υγρών φάσεων. Ο βέλτιστος σχεδιασμός των τριφασικών αυτών συστημάτων παρουσιάζει δυσκολίες γιατί απαιτεί (α) μία προσέγγιση συστηματικής μοντελοποίησης ικανή να λαμβάνει υπόψιν τις μεταβολές μεταξύ των ισορροπιών αερίου-υγρού και αερίου-υγρού και (β) μία δομή η οποία πρέπει να είναι επαρκώς ευέλικτη ώστε να λαμβάνονται υπόψη όλες οι αλληλεπιδράσεις του μεγάλου αριθμού των επιθυμητών δομικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών.

Το πλαίσιο μοντελοποίησης που χρησιμοποιείται σε αυτήν την εργασία για την εκπλήρωση των στόχων (α) και (β) βασίζεται στην τεχνική OCFE<sup>[3,4]</sup> για την μοντελοποίηση διεργασίας διαχωρισμού τριών φάσεων με αντίδραση. Οι στήλες της διεργασίας διαιρούνται σε τμήματα, τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ δύο διαδοχικών ροών τροφοδοσίας ή εξόδου. Κάθε τμήμα υποδιαιρείται επιπρόσθετα σε πεπερασμένα στοιχεία (FE) μεταβλητού μεγέθους. Μέσα σε κάθε πεπερασμένο στοιχείο ορίζονται συγκεκριμένα σημεία, βάσει του βαθμού του πολυωνύμου που γίνεται η προσέγγιση, στα οποία γίνονται οι υπολογισμοί των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας. Αυτά τα σημεία επιλέγονται ως οι ρίζες των διακριτών ορθογωνίων πολυωνύμων της οικογένειας Hahn. Ένα πεπερασμένο στοιχείο απεικονίζεται στο Σχήμα 1 (αριστερά) με τις δύο ροές υγρών και ατμών που εξέρχονται και εισέρχονται στα σημεία των υπολογισμών.



**Σχήμα 1.** Απεικόνιση τριφασικού δομικού στοιχείου με OCFE (αριστερά), υπερδομή με ενδεικτική τοποθέτηση διαχωριστή δύο υγρών φάσεων (δεξιά).

Οι Εξισώσεις (1) – (5) αντιπροσωπεύουν τις κύριες εξισώσεις ενός μοντέλου VLLE με NC συστατικά και (n) σημεία υπολογισμών με την παραδοχή ότι η μία υγρή φάση είναι διεσπαρμένη μέσα στην άλλη. Η Εξίσωση (1) είναι το ισοζύγιο μάζας και η Εξίσωση (3) το ισοζύγιο ενέργειας στο j σημείο υπολογισμών που αντιστοιχεί σε ένα σημείο μέσα στη στήλη,  $s_j$ ;  $x_i^{L1}$  και  $x_i^{L2}$ , είναι τα μοριακά κλάσματα του κάθε συστατικού στις δύο υγρές φάσεις και  $y_i^V$  είναι τα μοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού στις δύο υγρές φάσεις και  $y_i^V$  είναι τα μοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού στις δύο υγρές φάσεις και  $y_i^V$  είναι τα μοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού στις δύο υγρές φάσεις και  $y_i^O$  ενέραμόζεται εμμέσως στο μοντέλο ισορροπίας φάσεων. Στην Εξίσωση (3) το σύμβολο Η αντιπροσωπεύει τις ενθαλπίες κάθε φάσης και το ΔΗ είναι η θερμότητα της αντίδρασης. Η ισορροπία μεταξύ αέριας και της L1 υγρής φάσης παρουσιάζεται στην Εξίσωση (4) από το όρο  $K_i^U$ , ενώ στην Εξίσωση (5) παρουσιάζεται η ισορροπία των δύο υγρών φάσεων από τον όρο  $K_i^L$ . Η διεσπαρμένη υγρή φάση (2<sup>n</sup> υγρή φάση) δεν έρχεται σε επαφή με την αέρια φάση και για αυτόν τον λόγο χρειάζονται μόνο δύο ισορροπίες φάσεων, αέρια – υγρή L1 και υγρή L2.

$$L1_i(s_j + 1) + L2_i(s_j + 1) - L1_i(s_j) - L2_i(s_j) + V_i(s_j - 1) - V_i(s_j) = 0$$
<sup>(1)</sup>

$$\begin{aligned} x_{i}^{L1}(s_{j}) &= \frac{L_{i}(s_{j})}{\sum_{i=1}^{NC} L_{1}(s_{j})'} x_{i}^{L2}(s_{j}) = \frac{L_{2}(s_{j})}{\sum_{i=1}^{NC} L_{2}(s_{j})'} y_{i}^{V}(s_{j}) = \frac{V_{i}(s_{j})}{\sum_{i=1}^{NC} V_{i}(s_{j})} \end{aligned}$$

$$L_{1}^{t}(s_{j}+1)H^{L1}(s_{j}+1) + L_{2}^{t}(s_{j}+1)H^{L2}(s_{j}+1) + V^{t}(s_{j}-1)H^{V}(s_{j}-1) - L_{1}^{t}(s_{j})H^{L1}(s_{j}) - L_{2}^{t}(s_{j})H^{L2}(s_{j}) - V^{t}(s_{j})H^{V}(s_{j}) + \Delta H = 0 \end{aligned}$$

$$(2)$$

$$y_i^V(s_j) = K_i^V(s_j) x_i^{L1}(s_j)$$

$$x_i^{L2}(s_j) = K_i^L(s_j) x_i^{L1}(s_j) \quad i = 1, ..., NC, \ j = 1, ..., n$$
(5)

Το μοντέλο που παρουσιάζεται για το τμήμα της στήλης είναι μία προσαρμογή της υπερδομής που έχει προταθεί στη βιβλιογραφία<sup>[5]</sup> για διεργασίες δέσμευσης CO<sub>2</sub> από απαέρια καύσης. Η υπερδομή του Σχήματος 1 (δεξιά) αποτελείται από δομικά στοιχεία που αντιπροσωπεύουν διεργασίες όπως αντιδράσεις, διαχωρισμούς φάσεων και μεταφορά θερμότητας. Επιπρόσθετα, επιτρέπει την προσομοίωση των ρευμάτων συστατικών και ενέργεια που συνδέουν τα διάφορα δομικά στοιχεία. Οι διεργασίες αλλαγής φάσης και αντίδρασης απορρόφησης/εκρόφησης μπορούν να αντιπροσωπευθούν από διαφορετικά δομικά στοιχεία. Τα διάφορα δομικά στοιχεία μπορούν να συνδεθούν στο ίδιο διάγραμμα ροής χρησιμοποιώντας ένα ευρύ φάσμα ρεμάτων (π.χ. ανακύκλωσης, παράκαμψης κτλ.). Οι διεργασίες του διαγράμματος ροής αντιπροσωπεύουν (α) την αντίδραση, την εναλλαγή μάζας και θερμότητας μεταξύ των φάσεων σε κάθε δομικό στοιχείο και (β) την ανάμιξη και τον διαχωρισμό ροής για να καταστεί δυνατή η κατανομή των συστατικών μεταξύ των διαφόρων δομικών στοιχείων. Αυτή η παρουσίαση επιτρέπει την αναπαραγωγή οποιασδήποτε επιθυμητής δομής του διαγράμματος ροής για την δέσμευση του CO2 που βασίζεται σε διαλύτες. Για λόγους σαφήνειας, ο διαχωριστής υγρού-υγρού που απεικονίζεται πριν από τον εναλλάκτη θερμότητας στο Σχήμα 1 (δεξιά) μπορεί να τοποθετηθεί και μετά τον εναλλάκτη και να συνδεθεί με τις στήλες με οποιοδήποτε τρόπος όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.

Ο συνδυασμός της προσέγγισης με υπερδομή και της χρήσης OCFE εισάγει σημαντικά πλεονεκτήματα στη βελτιστοποίηση της διεργασίας. Το μήκος του κάθε πεπερασμένου στοιχείου γίνεται μεταβλητή σχεδιασμού που υποδεικνύει τον αριθμό των βαθμίδων ή το ύψος του πληρωτικού υλικού στη στήλη. Επομένως, το μέγεθος της στήλης διαχωρισμού ισούται με το άθροισμα των μηκών των επιμέρους πεπερασμένων στοιχείων που την αποτελούν και των διακριτών σταδίων, εάν υπάρχουν, όπως τροφοδοσίες, αναβραστήρες και συμπυκνωτές. Με αυτόν τον τρόπο η ακέραια μεταβλητή του αριθμού των σταδίων γίνεται συνεχής. Περαιτέρω αποφυγή ακεραίων μεταβλητών επιτυγχάνεται με τη συνεχή αναπαράσταση της θέσης των πλευρικών ρευμάτων τροφοδοσίας ή εξόδου. Τα προφίλ της θερμοκρασίας και της σύστασης προσεγγίζονται με συνεχή Lagrange πολυώνυμα θέσης μέσα στη στήλη. Τέλος, η τεχνική OCFE επιτρέπει μία σημαντική μείωση του συνολικού αριθμού των εξισώσεων χωρίς να γίνει κάποια παραχώρηση στη ακρίβεια του μοντέλου, επιτρέποντας την επίλυση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας του μοντέλου ισορροπίας φάσεων μόνο στα συγκεκριμένα μειωμένα σημεία που γίνονται οι υπολογισμοί μέσα στα δομικά στοιχεία.

## ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Για τη μελέτη της επίδρασης των διφασικών διαλυτών στο βέλτιστο σχεδιασμό των διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται ένα υδατικό διάλυμα 35% wt N-μεθυλοκυκλοεξυλαμίνης (MCA). Η MCA είναι μία κυκλική, αλειφατική δευτεροταγής αμίνη, η οποία έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζει αυξημένες δυνατότητες δέσμευσης του CO<sub>2</sub><sup>[6,7]</sup> και σε ορισμένες θερμοκρασίες μετά την ένωσή της με CO<sub>2</sub> σχηματίζει δύο υγρές φάσεις<sup>[8]</sup>. Το διάγραμμα ροής που μελετήθηκε σε αυτήν την εργασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Εκτός από τις στήλες απορρόφησης και εκρόφησης χρησιμοποιείται ένας διαχωριστής φάσης υγρού – υγρού για την εκμετάλλευση του σχηματισμού των δύο υγρών φάσεων.



**Σχήμα 2.** Το διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε στο βέλτιστο σχεδιασμό.

Στην περίπτωση της MCA, ο σχηματισμός των ΄δυο υγρών φάσεων λαμβάνει χώρα στους 90°C, για αυτόν τον λόγο ο διαχωριστής υγρού – υγρού πρέπει να τοποθετηθεί μετά τον εναλλάκτη θερμότητας ώστε το ρεύμα να έχει την απαιτούμενη θερμοκρασία. Σε αυτή την εργασία, για πρώτη φορά διερευνάται η απόδοση της ΜCA μέσω συστηματικού σχεδιασμού και μίας νέας δομικής επιλογής σε τριφασική διεργασία. Μετά τον σχηματισμό των δύο υγρών φάσεων η πλούσια σε CO2 φάση οδηγείται στη στήλη εκρόφησης ενώ η φτωχή φάση σε CO2 μπορεί να ανακυκλωθεί εξολοκλήρου ή μερικώς στην κορυφή της στήλη απορρόφησης μέσω ενός διαχωριστή. Το κλάσμα του φτωχού σε CO<sub>2</sub> ρεύματος που οδηγείται σε κάθε στήλη είναι ένας βαθμός ελευθερίας της διεργασίας και προκύπτει από τη βελτιστοποίηση. Αυτή η σχεδιαστική επιλογή διερευνά την αντιστάθμιση μεταξύ των απαιτήσεων της ενέργειας αναγέννησης και της επίδρασης του μεγέθους της στήλης απορρόφησης στο συνολικό κόστος της διεργασίας. Το μόνο διάγραμμα ροής που έχει προταθεί μέχρι σήμερα για τη χρήση διαλυτών αλλαγής φάσης επιτρέπει την ολική ανακύκλωση του φτωχού σε CO<sub>2</sub> ρεύματος στη στήλη απορρόφησης, χωρίς να υπάρχει η δυνατότητα μελέτης της αλληλεπίδρασης του μεγέθους της στήλης απορρόφησης και της ενέργειας αναγέννησης του διαλύτη. Εξετάζονται συνολικά επτά μεταβλητές σχεδιασμού οι οποίες είναι το κλάσμα διαίρεσης του φτωχού σε CO₂ ρεύματος, η πίεση στις στήλες, η θερμοκρασία της ανακύκλωσης, η ροή της αμίνης καθώς και τα μεγέθη των στηλών. Η αντικειμενική συνάρτηση εκφράζεται ως το άθροισμα της απόσβεσης του συνολικού κεφαλαίου της επένδυσης και των λειτουργικών εξόδων ως εξής:

$$F = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{sep}} C_{sep,i} + \sum_{i=1}^{N_{HEX}} C_{HEX,i} + \sum_{i=1}^{N_{pump}} C_{pump,i}}_{CAPEX} + \underbrace{C_{steam} + C_{cool} + C_{a\min e}}_{OPEX}$$
(6)

Οι όροι του CAPEX (κεφάλαιο επένδυσης) αντιπροσωπεύουν την ετήσια απόσβεση του κόστους των συσκευών της διεργασίας και οι όροι OPEX αντιπροσωπεύουν το ετήσιο λειτουργικό κόστος της διεργασίας, το κόστος του ατμού στον αναβραστήρα, του νερού (διεργασίας και ψύξης) και την νέα αμίνη του συμπληρώνει τις απώλειες του συστήματος. Το ρεύμα απαερίου καύσης που χρησιμοποιείται καθώς και άλλες προδιαγραφές της διεργασίας αναφέρονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί.

Η τάση ατμών του CO<sub>2</sub> ( $P_{CO2}$  σε kPa), ως προς το λόγο αμίνης νερού (a mol CO<sub>2</sub>/mol MCA) και τη θερμοκρασία (T) παρουσιάζεται από την Εξίσωση (7) από πειραματικά δεδομένα της ισορροπίας αερίου-υγρού-υγρού με R<sup>2</sup> = 0.96 για T = 40 °C, 60 °C, και 90 °C<sup>[8]</sup>. Η αέρια φάση της αμίνης και του νερού θεωρείται ότι συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο. Η θερμότητα της αντίδραση ( $\Delta H$  σε J/mol) υπολογίζεται από την Εξίσωση (8) με πολυωνυμική προσέγγιση<sup>[9]</sup>.

Αρχικές συνθήκες		Προδιαγραφές	
Ροή αερίου (mol/s)	320	Δεσμευμένο CO <sub>2</sub> (%)	≥90
$CO_2$ (% v/v)	14.11	Θερμοκρασία εναλλάκτη ψύξης (Κ)	≥313
Θερμοκρασία (Κ)	298	Θερμοκρασία συμπυκνωτή (Κ)	313

Θερμοκρασία (Κ)	298	Θερμοκρασία συμπυκνωτή (Κ)	313	
$log10(P_{co2}) = 21.65 - 19.81 \cdot a$	$-\frac{7343}{7}-75720\cdot\frac{a^2}{7}$	$\frac{a}{2} + 721500 \cdot \frac{a}{\pi^2} + 5435 \cdot \frac{a}{\pi}$		

 $\Delta H = -R \cdot (-7343 - 2 \cdot 75720 \cdot \frac{a^2}{r} + 2 \cdot 721500 \cdot \frac{a}{r} + 5435 \cdot a)$ 

(8)

(7)

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει την βέλτιστη λύση για την MCA (*MCA<sup>opt</sup>*) σε σύγκριση με τη βέλτιστη λύση για την πιο διαδεδομένη αμίνη( που σχηματίζει μία υγρή φάση) για αυτήν την διεργασία την μονοεθανολαμίνη (MEA) 30 et %. Δύο ακόμα περιπτώσεις διερευνώνται MCA<sup>1</sup> και MCA<sup>2</sup>, στις οποίες το κλάσμα του φτωχού σε CO2 ρεύματος μετά τον διαχωριστή υγρού-υγρού είναι ορισμένο κατά την προσομοίωση. Στη μία περίπτωση είναι μεγαλύτερο από την βέλτιστη τιμή του και στην άλλη μικρότερο. Αυτό επιτρέπει τη μελέτη της επίδρασης της χρήσης μέρους της φτωχής σε CO2 υγρής φάσης στη απόδοσης όλης της διεργασίας.

Πίνακας 2. Αποτελέσματά βέλτιστού σχεδιασμού **MCA**<sup>opt</sup> MCA<sup>1</sup> Περίπτωση MCA<sup>2</sup> MEA Ποσοστό της φτωχής σε CO2 φάσης 20 28.63 50 προς τη στήλη εκρόφησης (%) Στάδια στήλης: Απορρόφησης / Εκρόφησης 24 / 26 22/26 22 / 27 11/27 Θερμοκρασία αναβραστήρα (K) 376.58 376.87 377.35 393.15 Ποσοστό φάσεων (πλούσια/φτωχή) (%) 30.63 30.63 30.63 Πίεση στήλης (bar): 1 / 11 / 11 / 11.9/1.8 Απορρόφησης / Εκρόφησης



**Σχήμα 3.** Ενεργειακές ανάγκες του αναβραστήρα και ετήσιο κόστος για όλες της περιπτώσεις της MCA, όλα τα μεγέθη κανονικοποιούνται βάσει των αντίστοιχων τιμώ της ΜΕΑ, τιμές μικρότερες από 1 δηλώνουν καλύτερη συμπεριφορά από τη MEA.

Τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης δείχνουν ότι όλες οι περιπτώσεις που χρησιμοποιούν ΜCA καταδεικνύουν χαμηλότερες πιέσεις και στις δύο στήλες καθώς και μείωση στης θερμοκρασία λειτουργίας του αναβραστήρα σε σχέση με τη ΜΕΑ. Η δεύτερη υγρή φάση σχηματίζεται σε θερμοκρασία πάνω των 363.15 Κ, οπότε αυτή είναι και η επιθυμητή θερμοκρασία για τον διαχωριστή των δύο υγρών φάσεων που προκύπτει από τη θέρμανση υγρού ρεύματος στον εναλλάκτη θερμότητας. Στη βέλτιστη περίπτωση της MCA χρειάζονται 2.3 GJ/ton δεσμευμένου CO<sub>2</sub> που αποτελεί μείωση κατά 42.5 % σε σχέση με τη συμβατική περίπτωση της MEA (4.0 GJ/ton CO<sub>2</sub>). Αυτό αποτελεί ένα πολύ μεγάλο πλεονέκτημα του διαλύτη που σχηματίζει δύο υγρές φάσεις. Με αύξηση στην ανακύκλωση του φτωχού σε CO<sub>2</sub> ρεύματος όπως στην περίπτωση MCA<sup>1</sup>, απαιτείται μεγαλύτερη στήλη απορρόφησης προκειμένου να επιτευχθεί η προδιαγραφή δέσμευσης CO<sub>2</sub> και αντίθετα μειώνεται η ποσότητα του ρεύματος του αναβραστήρα άρα και οι ενεργειακές του ανάγκες. Τελικά, αυτό οδηγεί σε χαμηλότερη ενέργεια αναγέννησης, αλλά και υψηλότερο επενδυτικό κόστος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3. Η MCA έχει καλύτερα αποτελέσματα από την MEA ακόμα και σε πίεση 1 bar (μόνο σε αυτήν την πίεση υπήρχαν πειραματικά δεδομένα), με περεταίρω αύξηση της πίεσης αναμένεται να υπάρχει βελτίωση της δέσμευσης του CO<sub>2</sub> από την αμίνη.

# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εφαρμόστηκε ο βέλτιστος σχεδιασμός διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> μετά από καύση με τη χρήση διαλύτη αλλαγής φάσης. Η διεργασία μοντελοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα αναλυτικό μοντέλο βασισμένο στην ισορροπία των φάσεων ικανό να αντιπροσωπεύει με ακρίβεια τα φυσικά και χημικά φαινόμενα σε συνδυασμό με την τεχνική OCFE για τη μείωση του μεγέθους του μοντέλου. Ένα υδατικό διάλυμα MCA χρησιμοποιήθηκε ως αντιπροσωπευτικός διαλύτης αλλαγής φάσης, με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της συμπεριφοράς διαχωρισμού φάσεων. Η χρήση της υπερδομή που σχεδιάστηκε για τη διεργασία δίνει τη δυνατότητα ανακατανομής της ροής και ένα διάγραμμα ροής που εκμεταλλεύεται τις δύο υγρές φάσεις που δημιουργούνται. Τα αποτελέσματα του βέλτιστου σχεδιασμού υποδεικνύουν σημαντική μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων στον αναβραστήρα και επομένως μείωση του συνολικού ετήσιου κόστους σε σχέση με μία μονάδα που χρησιμοποιεί για διαλύτη τη MEA, καθιστώντας τους διαλύτες αλλαγής φάσης μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση που χρήζει περαιτέρω διερεύνηση.

# ΕΥΧΑΡΗΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «ROLINCAP – H2020-LCE-2016-2017/H2020-LCE-2016-RES-CCS-RIA», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του προγράμματος EU Horizon 2020.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- D. D. D. Pinto, S. A. H. Zaidy, A. Hartono, and H. F. Svendsen, "Evaluation of a phase change solvent for CO2 capture: Absorption and desorption tests," Int. J. Greenh. Gas Control, vol. 28, pp. 318–327, 2014.
- [2] L. Raynal, P. A. Bouillon, A. Gomez, and P. Broutin, "From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture," Chem. Eng. J., 2011.
- [3] N. Dalaouti and P. Seferlis, "A unified modeling framework for the optimal design and dynamic simulation of staged reactive separation processes," Comput. Chem. Eng., vol. 30, no. 8, pp. 1264–1277, 2006.
- [4] T. Damartzis and P. Seferlis, "Optimal design of staged three-phase reactive distillation columns using nonequilibrium and orthogonal collocation models," Ind. Eng. Chem. Res., 2010.
- [5] T. Damartzis, A. I. Papadopoulos, and P. Seferlis, "Optimum synthesis of solvent-based post-combustion CO2capture flowsheets through a generalized modeling framework," Clean Technol. Environ. Policy, vol. 16, no. 7, pp. 1363–1380, 2014.
- [6] S. Bin Jeon, S. W. Cho, S. S. Lee, S. Y. Jang, and K. J. Oh, "Absorption characteristics of carbon dioxide into an O/W emulsion absorbent containing N-methylcyclohexylamine/2,6-dimethylpiperidine," J. Taiwan Inst. Chem. Eng., vol. 45, no. 5, pp. 2673–2680, 2014.
- [7] Q. Zhuang, B. Clements, J. Dai, and L. Carrigan, "Ten years of research on phase separation absorbents for carbon capture: Achievements and next steps," Int. J. Greenh. Gas Control, vol. 52, pp. 449–460, 2016.
- [8] F. Tzirakis, I. Tsivintzelis, A. I. Papadopoulos, and P. Seferlis, "Experimental Measurement and Assessment of Equilibrium Behaviour for Phase Change Solvents used in CO2 Capture," Chem. Eng. Sci., Jan. 2019.
- [9] J. Oexmann, 2011, Post combustion CO2 capture: Energetic evaluation of chemical absorption processes in coal fired steam power plants, PhD Thesis, Tech Universität Hamburg-Hamburg.