

Dariusz ŚPIEWAK, Aleksander KRÓTKI, Adam TATARCZUK, Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY, Andrzej WILK

e-mail: dspiewak@ichpw.zabrze.pl

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

Badania procesu usuwania CO₂ za pomocą wieloskładnikowych sorbentów aminowych

Wstęp

Polityka Unii Europejskiej w sprawie ograniczenia emisji CO₂ do atmosfery ze spalin spowodowała zainteresowanie sektora energetycznego rozwojem technologii związanych z sekwestracją CO₂ [Więclaw-Solny i in., 2011].

Technologie usuwania CO₂

Technologie usuwania CO₂ można podzielić na pierwotne i wtórne. **Technologie pierwotne** wykorzystują proces rozdziału powietrza przed spalaniem. Uzyskany tlen służy do procesu oksydacji a otrzymane spaliny zawierają niemalże wyłącznie CO₂ i parę wodną. Parę można łatwo oddzielić w procesie kondensacji i otrzymać strumień CO₂. W procesie zgazowania węgla produkuje się gaz, który następnie konwertowany jest do produktu zawierającego CO₂ i wodór. Oczyszczony wodór może być spalany w turbinie gazowej lub stanowić surowiec w przemyśle chemicznym [Dreszer i Więclaw-Solny, 2008]. Modyfikacją możliwą do zaimplementowania w istniejących blokach węglowych bez znacznej zmiany technologii jest wariant wtórnego usuwania CO₂. Polega ona na wychwycie CO₂ ze spalin powstałych podczas spalania w konwencjonalnych blokach energetycznych.

Technologie wtórne opierają się na procesach absorpcji, adsorpcji, separacji membranowej czy metod kriogenicznych. Najczęściej wykorzystywana przemysłowo metoda to absorpcja w sorbencie ciekłym. Absorpcja może mieć charakter zarówno absorpcji fizycznej jak i chemisorpcji. Absorpcja fizyczna przebiega w podwyższonym ciśnieniu i ma zastosowanie wszędzie tam, gdzie strumień oczyszczanego gazu znajduje się pod ciśnieniem. Regeneracja sorbentu polega na obniżeniu ciśnienia oraz podniesieniu temperatury. Chemisorpcja przebiega najczęściej pod ciśnieniem nieznacznie większym od atmosferycznego. Regeneracja następuje poprzez zwiększenie temperatury co pozwala na zerwanie wiązań chemicznych między sorbentem a usuwanym CO₂ [Więclaw-Solny i in., 2012].

Sorbenty do usuwania CO₂

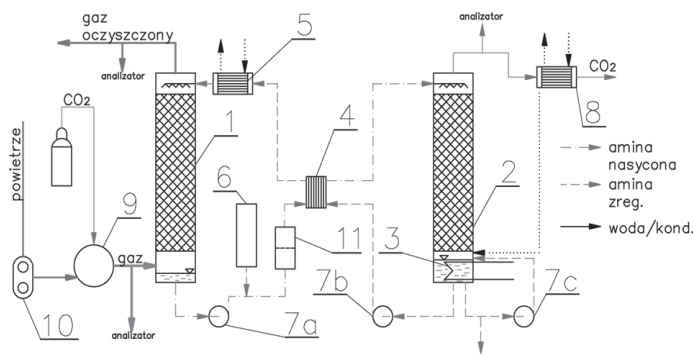
Wodny roztwór monoetanolaminy jest przemysłowo najczęściej stosowanym sorbentem do usuwania CO₂. Charakteryzuje się dobrą szybkością procesu absorpcji oraz pojemnością [Krótki i in., 2013]. Jego wadą jest natomiast wysokie ciepło potrzebne do desorpcji [Mangalapally i in., 2009]. Etanolamina ulega także degradacji zarówno oksydacyjnej jak i termicznej [Gouedard i in., 2012]. Ma także właściwości korozyjne co wpływa na żywotność elementów instalacji. Dlatego też poszukuje się sorbentów, które nie będą mieć ograniczeń takich jak 30% MEA a z drugiej strony będą mieć zbliżone lub lepsze zdolności absorpcyjne.

Aminy wyższych rzędów. Ciekawym rozwiązaniem jest zastosowanie układu zawierającego aminę wyższego rzędu dodatkowo zawierającą aktywator. Aminy wyższych rzędów tworzą karbaminiany, które w procesie regeneracji wymagają mniejszego strumienia ciepła do rozerwania wiązania CO₂-amina niż aminy I-rzędowe (np. MEA). Rolą aktywatora jest poprawa kinetyki procesu. Szybkość absorpcji przy dodatku aktywatora zwiększa się poprzez pominięcia etapu dysocjacji CO₂ w wodzie i bezpośredniej reakcji CO₂ z aminą.

Badania doświadczalne

Stanowisko badawcze

Schemat aparatury służącej do badania procesu usuwania CO₂ z gazów przedstawiono na rys. 1. W dmuchawie – 10 sprężane jest powietrze. Następnie powietrze jest mieszane z CO₂ w mieszalniku – 9. Tak przygotowany gaz kierowany jest do kolumny absorpcyjnej – 1, gdzie następuje absorpcja CO₂ w roztworze amin. Ciśnienie w absorberze wynosi 1,2 bar. Oczyszczony gaz kierowany jest do wyciągu po wcześniejszym pomiarze objętości za pomocą licznika. Ze zbiornika absorbera roztwór nasycony tłoczony jest za pomocą pompy – 7a przez filtr – 11 do głównego wymiennika ciepła – 4 i wprowadzany na szczyt kolumny desorpcyjnej. CO₂ zawarty w roztworze nasyconym w wyniku kontaktu z oparami wytwarzanymi w wyparce regeneratora ulega desorpcji. Wyparka jest ogrzewana za pomocą grzałki z regulacją mocy. Roztwór w wyparce jest cyrkulowany w obiegu za pomocą pompy – 7c. Mieszanka gazowa złożona ze zdesorbowanego CO₂ oraz pary wodnej kierowana jest ze szczytu regeneratora do chłodnicy – 8 gdzie następuje wykroplenie pary wodnej. Kondensat odprowadzany jest poprzez zamknięcie barometryczne do kolumny desorpcyjnej. CO₂ przepływa przez licznik gazu i kierowany jest dalej do wyciągu. Roztwór zregenerowany przetłaczany jest ze zbiornika regeneratora przez pompę – 7b, kierowany jest do głównego wymiennika ciepła – 4, dalej do chłodnicy – 5 i na szczyt kolumny absorpcyjnej. Ubytki sorbentu uzupełnia się okresowo ze zbiornika – 6.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

Sorbenty

Sorbentami używanymi w badaniach były wodne roztwory:
– 30% monoetanolaminy (MEA) (roztwór referencyjny),
– 30% N-metylodietanolaminy (MDEA), 6% piperazyne (PZ) (układ aminy III-rzędowa – aktywator).

Sorbenty posiadały także niewielki dodatek środka przeciwpieńskiego oraz inhibitorów korozji.

Roztwór MDEA-PZ charakteryzował się niższym stopniem degradacji zarówno termicznej jak i oksydacyjnej [Closmann i in., 2009]. Nie był także korozyjny w przeciwieństwie do roztworu MEA. Według danych literaturowych układ MDEA-PZ charakteryzuje się niższym ciepłem absorpcji w odniesieniu do MEA [Kim i in., 2011]. Z drugiej strony właściwości kinetyczne MDEA-PZ są gorsze niż MEA ale pojemność absorpcyjna jest nieznacznie wyższa.

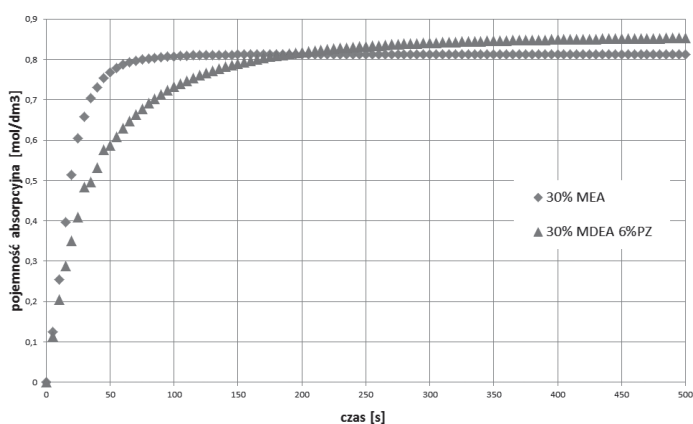
Opis pomiarów

W procesie usuwania CO₂ badany gaz zawierał 30% obj. CO₂, co miało symulować spaliny po spalaniu w powietrzu wzbogaconym w tlen. Pomiary prowadzono dla natężeń przepływu gazu 1,5; 2 oraz 2,5 m³/h dla różnych natężeń przepływu cieczy zraszającej oraz mocy dostarczonej do grzałki kolumny desorpcyjnej.

Utrzymywano taką samą temperaturę absorpcji ok. 40°C dla wszystkich wykonanych testów. Badania prowadzono w stanie ustalonym, każdorazowo wykonując bilans masowy oraz obliczenia strat cieplnych i energii potrzebnej do prowadzenia procesu desorpcji. Obliczone straty ciepła mieściły się w granicach 20÷35% całkowitego dostarczonego ciepła w zależności od aktualnych warunków otoczenia.

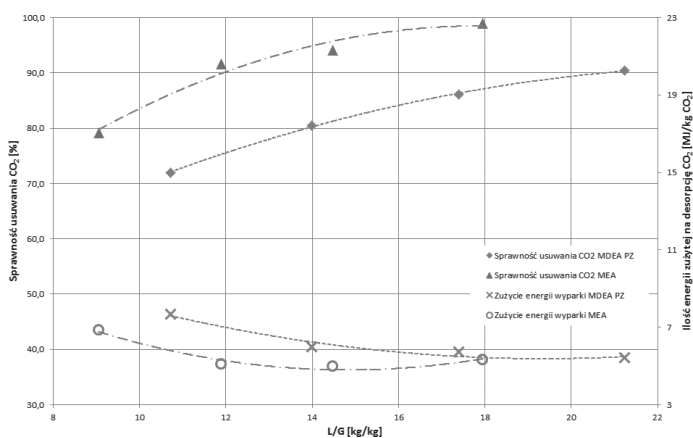
Wyniki i dyskusja

Porównanie właściwości kinetycznych sorbentów MEA i MDEA-PZ dla absorpcji w czystym CO₂ przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Porównanie właściwości kinetycznych sorbentów dla absorpcji w czystym CO₂

Wyniki pomiarów dla natężenia gazu 2,5 m³/h oraz mocy 2,5 kW przedstawiono na rys. 3. Widać, że wraz ze wzrostem masowego stosunku cieczy do gazu (L/G) rośnie sprawność procesu. Małe natomiast zużycie energii potrzebnej na desorpcję w przeliczeniu na kg CO₂. Wynika to z faktu szybkiej cyrkulacji sorbentu. Stosunkowo duża moc dostarczona do desorbera powoduje znaczne obniżenie zawartości CO₂ w roztworze co pozwala na efektywną absorpcję, mimo najkrótszego z badanych czasu kontaktu między gazem a cieczą.

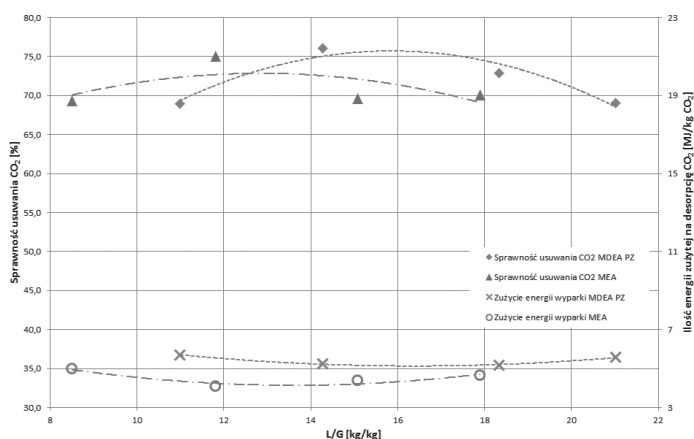


Rys. 3 Wykres zależności sprawności usuwania CO₂ i zużycia energii od stosunku L/G, dla natężenia przepływu gazu: 2,5 m³/h, mocy: 2,5 kW dla obu sorbentów

Sorbent oparty na MEA wykazuje wyższą sprawność przy jednocześnie niższej energii potrzebnej do procesu desorpcji. Ma to swoje uzasadnienie we właściwościach kinetycznych. Roztwór MEA ma większą

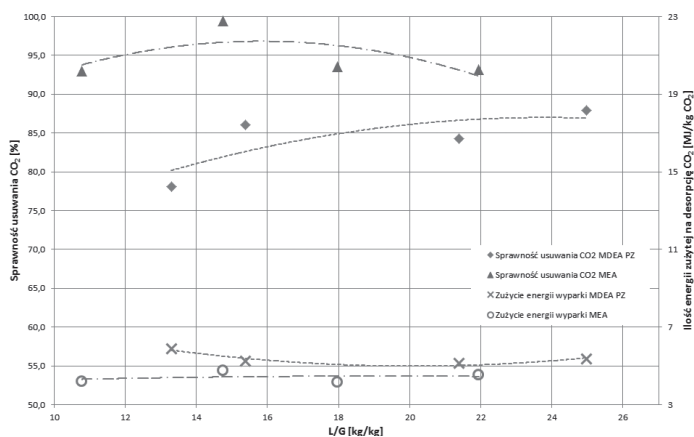
szybkość absorpcji w porównaniu z MDEA-PZ co pozwala na zaabsorbowanie większej ilości CO₂ przy tym samym czasie kontaktu.

Dla mocy dostarczonej 2 kW różnice między sorbentami nie są tak wyraźne jak dla 2,5 kW. Tendencja wzrostu sprawności wraz ze wzrostem L/G nie jest zachowana. Wynika to z zależności sprawności od czasu przebywania cieczy w desorberze i mniejszej mocy. Dla większych wartości natężenia przepływu cieczy następuje zmniejszenie efektywności desorpcji przez co roztwór doprowadzany do desorbera ma większą zawartość CO₂. Pogarsza to proces absorpcji. Ze względu obniżoną chłonność sorbentu rośnie także zużycie energii w odniesieniu do masy usuniętego CO₂. Zależności przedstawiono na rys. 4.



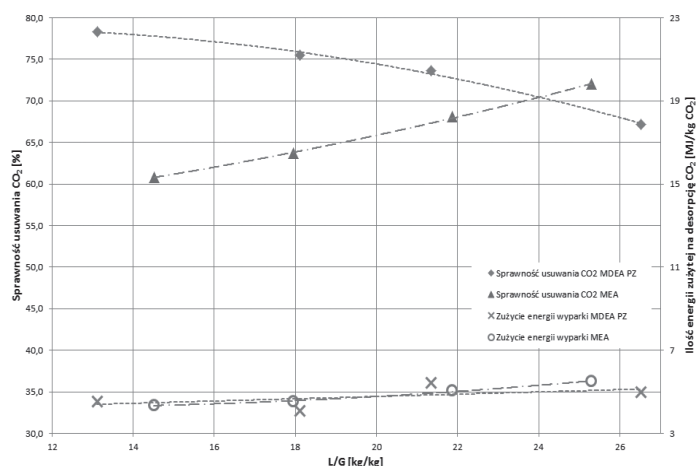
Rys. 4 Wykres zależności sprawności usuwania CO₂ i zużycia energii od stosunku L/G, dla natężenia przepływu gazu: 2,5 m³/h, mocy: 2 kW dla obu sorbentów

Dla mniejszego strumienia doprowadzonego gazu zaobserwowano wzrost wartości sprawności. Wynika to z dłuższego czasu kontaktu niż w przypadku natężenia gazu 2,5 m³/h. Roztwór MEA wykazywał wyższe parametry sprawności. Zależności przedstawiono na rys. 5.



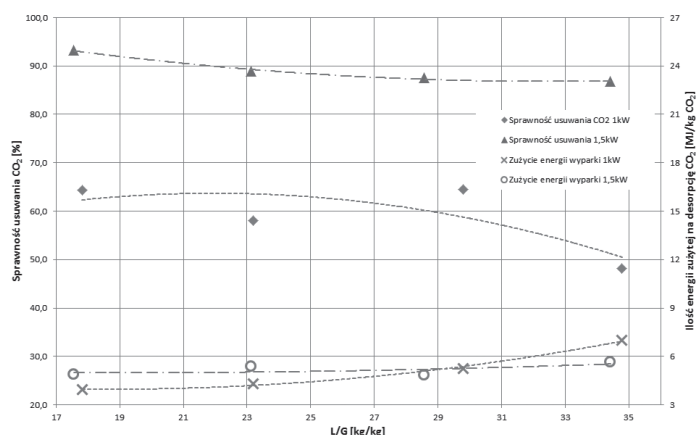
Rys. 5 Wykres zależności sprawności usuwania CO₂ i zużycia energii od stosunku L/G, dla natężenia przepływu gazu: 2 m³/h, mocy: 2 kW dla obu sorbentów

Dla mniejszej mocy dostarczonej do układu widać wpływ mniejszego ciepła absorpcji roztworu MDEA-PZ. Roztwór ten dla zadanej mocy wykazywał lepsze właściwości w szerokim zakresie L/G. Mimo gorszych parametrów kinetycznych sorbent wykazywał lepszą zdolność regeneracji niż MEA. Krzywe sprawności mają odmiennie przebiegi. Dla roztworu MEA sprawność rośnie wraz ze wzrostem natężenia cieczy co przekłada się na większą ilość CO₂ usuniętego z sorbentem z kolumny. Dla roztworu MDEA-PZ spadek sprawności wraz ze wzrostem natężenia przepływu cieczy mówi nam o pogorszeniu parametrów desorpcyjnych mających wpływ na proces. Co ciekawe zużycie energii do procesu desorpcji jest podobne dla obu roztworów. Wyniki przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6 Wykres zależności sprawności usuwania CO₂ i zużycia energii od stosunku L/G, dla natężenia przepływu gazu: 2 m_n³/h, mocy: 1,5 kW dla obu sorbentów

Dla roztworu MDEA-PZ wykonano badania dla natężenia przepływu gazu 1,5 m_n³/h i mocy 1,5 kW oraz 1 kW. Podobnie jak wcześniej zauważono spadek sprawności absorpcji dla MDEA-PZ wraz ze wzrostem stosunku L/G. Dla mocy 1 kW zauważono znacznie mniejsze wartości sprawności. Wyniki przedstawiono na rys. 7. Dla pomiarów przy mocy 1,5 kW wykonano analityczne badania zawartości CO₂ w roztworze nasyconym i zregenerowanym, które potwierdzają lepszą regenerację sorbentu przy niższych wartościach natężenia przepływu roztworu.



Rys. 7. Wykres zależności sprawności usuwania CO₂ i zużycia energii od stosunku L/G natężenia przepływu gazu 1,5 m_n³/h oraz mocy 1kW i 1,5kW dla MDEA-PZ

Otrzymane wyniki pozwalają na porównanie sprawności procesu wychwytu CO₂ dla różnych sorbentów w podobnych warunkach prowadzenia procesu. Można zauważyć wpływ właściwości sorbentów na ich zachowanie w różnych warunkach procesowych.

Roztwór MDEA-PZ miał gorsze właściwości absorpcyjne niż roztwór MEA. Dla tych samych parametrów natężenia przepływu gazu, cieczy oraz dostarczonej mocy nasycenie CO₂ w nasyconym roztworze MEA wynosiło 1,75 mmol CO₂/g r-ru, natomiast dla MDEA PZ 0,75 mmol CO₂/g. Z drugiej strony nasycenie roztworu zregenerowanego MEA wynosiło 1,32 mmol CO₂/g r-ru a MDEA PZ 0,19 mmol CO₂/g r-ru. Dla testów o najwyższych wartościach sprawności dla MDEA-PZ

nasycenie w roztworze po absorpcji wynosiło około 40% pojemności równowagowej dla stężenia CO₂ w gazie wynoszącego 30%, natomiast dla MEA było bliskie wartości 70%.

Można zatem twierdzić, że dla układu z wyższą kolumną absorpcyjną zapewniającą dłuższy czas kontaktu roztwór MDEA-PZ wykazywałby lepsze sprawności procesu wychwytu CO₂. Dla tego samego układu roztwór MEA w pewnych warunkach osiągałby stan nasycenia i nie zwiększał swoich możliwości absorpcyjnych. Biorąc pod uwagę dobre właściwości desorpcyjne MDEA-PZ w porównaniu do MEA zmalało by także zużycie energii potrzebne do procesu desorpcji, które oscyloowało w granicach 4-5 MJ/kg CO₂ dla testów optymalnych.

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazują możliwość zastosowania sorbentów innych niż roztwór 30% MEA.

Na podstawie uzyskanych danych można określić koncepcję układu do wychwytu CO₂.

Sorbenty, które wydają się mniej atrakcyjne ze względu na szybkość absorpcji mają cechy, które ograniczają ilość energii potrzebnej w procesie regeneracji. Wymaga to niestety większych kosztów inwestycyjnych ze względu na gabaryty instalacji, jednak w zamian można otrzymać sorbent o większej żywotności i mniejszej agresywności chemicznej.

Wynika stąd konieczność kontynuacji prac poszukiwania sorbentów o jak najlepszych parametrach zarówno absorpcyjnych jak i eksploatacyjnych.

LITERATURA

- Closmann F., Nguyen T., Rochelle G.T., 2009. MDEA/Piperazine as a solvent for CO₂ capture. *Energy Procedia*, **1**, 1351–1357. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.177
- Dreszer K., Więclaw-Solny L., 2008. Obniżenie emisji CO₂ z sektora energetycznego – możliwe ścieżki wyboru technologii. *Polityka Energ.*, **11**, nr 1, 117-128
- Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P. L., 2012. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **10**, 244–270. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.06.015
- Kim H., Svendsen F., 2011. Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO₂ absorbents. *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **5**, 390–395. DOI: 10.1016/j.ijggc.2010.05.003
- Krótki A., Śpiewak D., Więclaw-Solny L., Wilk A., Tatarczuk A., 2014. Wpływ natężenia przepływu gazu i cieczy na sprawność absorpcji CO₂ w 30% roztworze monoetanolaminy. *Inż. Ap. Chem.*, **53**, nr 1, 23-26
- Mangalapally H.P., Notz R., Hoch S., Aspiron N., Sieder G., Garcia H., Hasse H., 2009. Pilot plant experimental studies of post combustion CO₂ capture by reactive absorption with MEA and new solvents. *Energy Procedia*, **1**, 963–970. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.128
- Więclaw-Solny L., Ściążko M., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A., 2011. Czy CCS może być tańszy? – W poszukiwaniu nowych sorbentów CO₂. *Polityka Energ.*, **15**, nr 4, 111-123
- Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A., Śpiewak D., 2012. Dotrzyć kroku polityce energetyczno-klimatycznej UE – postęp badań procesów usuwania CO₂ z gazów spalinowych. *Polityka Energ.*, **15**, nr 4, 111-122

Przedstawione w pracy wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy SP/E/2/66420/10 – Strategiczny Program Badań Naukowych i Prac Rozwojowych pt. Zaawansowane technologie pozyskiwania energii – Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂.