POLITYKA ENERGETYCZNA – ENERGY POLICY JOURNAL
2014 ✧ Tom 17 ✧ Zeszyt 4 ✧ 339–350
ISSN 1429-6675

Andrzej WILK*, Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY**,
Dariusz ŚPIEWAK*, Tomasz SPIETZ*

Badania laboratoryjne nad doborem optymalnych warunków pracy instalacji separacji CO_2 – postęp prac

STRESZCZENIE. W artykule przedstawiono wyniki badań prowadzonych nad doborem optymalnych warunków pracy instalacji separacji CO_2 dla wychwytu ditlenku węgla z gazów o zwiększonej jego zawartości. Skupiono się zarówno na wytypowaniu jak najlepszego sorbentu jak i doborze optymalnych warunków prowadzenia procesu absorpcji, co ogranicza energochłonność wychwytu CO_2. W ramach prowadzonych badań wykonano testy, mające na celu wybór optymalnego sorbentu pod kątem kinetyki absorpcji, pojemności absorpcyjnej i uzyskiwanych parametrów podczas pracy w rzeczywistym układzie absorber–desorber. Pod kątem kinetyki absorpcji i pojemności absorpcyjnej zostały przebadane czyste roztwory aktywatorów oraz roztwory aminy z zawadą steryczną z dodatkiem aktywatorów na bazie wytypowanego we wcześniejszym etapie badań najlepszego roztworu. Roztwór ten porównano również z innymi badanymi wcześniej roztworami pod kątem sprawności wychwytu CO_2 oraz zużycia energii na kg wychwyconego CO_2 w badaniach procesowych. Przeprowadzono dodatkowo badania nad doborem wypełnienia kolumny absorpcyjnej zapewniającego nie tylko jak najlepszą absorpcję CO_2, ale również najniższe opory przepływu gazu przez złoże.

SŁOWA KLUCZOWE: CCS, absorpcja aminowa, AMP

* Mgr inż., ** Dr inż. – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze; e-mail: awilk@ichpw.zabrze.pl

Wprowadzenie

W związku z obecną polityką klimatyczno-energetyczną UE istotną kwestią w ostatnich latach staje się ograniczanie emisji CO_2, mającego potencjalny wpływ na zmiany klimatyczne (Więcław-Solny i in. 2013; Paska i in. 2013). Jednym z największych źródeł emisji ditlenku węgla są procesy związane ze spalaniem paliw kopalnych, m.in. podczas wytwarzania energii elektrycznej. Dwoma głównymi sposobami rozpatrywanymi obecnie do redukcji emisji ditlenku węgla z procesów wytwarzania energii elektrycznej są metody *post-combustion* i oksyspalanie. Obie te metody prowadzą jednakże do znacznego spadku sprawności wytwarzania energii elektrycznej (Chmielniak 2010). Spośród technologii dostępnych dla metod *post-combustion* najbardziej perspektywiczną i najłatwiejszą do wdrożenia wydaje się być technologia absorpcji aminowej. Jest to technologia dobrze znana i szeroko stosowana od lat w innych gałęziach przemysłu np. do oczyszczania ze składników kwaśnych gazu ziemnego, procesowego czy gazów rafineryjnych. Posiada ona szereg zalet, ale i również istotną wadę – wysoką energochłonność desorpcji – co jest główną przyczyną spadku sprawności wytwarzania energii elektrycznej w układach z wychwytem CO_2. Ilość zużywanej energii w procesie wychwytu CO_2 ze spalin można zmniejszyć na kilka sposobów – poprzez dobór optymalnych parametrów pracy instalacji, konfiguracji technologicznych, integrację węzła wychwytu CO_2 z systemami elektrowni (Chmielniak i in. 2012), czy w końcu poprzez dobór jak najlepszego sorbentu, cechującego się możliwie niskim zużyciem energii w węźle regeneracji (Chmielniak 2010). Dzięki optymalizacjom technologicznym i procesowym możliwe jest zredukowanie zużycia energii o około 10%, natomiast dobór optymalnego sorbentu może zredukować energochłonność procesu nawet o 30% lub więcej (Wang i in. 2011).

Zarówno dobór odpowiedniego sorbentu jak i zakresu optymalnych parametrów pracy instalacji na danym sorbencie są kwestią skomplikowaną. Przy doborze sorbentu musimy rozpatrywać nie tylko jego pojemność absorpcyjną i szybkość absorpcji ditlenku węgla, lecz również i parametry takie jak odporność na degradację termiczną i oksydacyjną, lepkość zregenerowanego i nasyconego roztworu, rozpuszczalność powstających w wyniku procesu absorpcji produktów, ciepło właściwe sorbentu i ciepło absorpcji CO_2 czy korozyjność roztworu. Właściwości sorbentu wynikają w głównej mierze z zastosowanych do jego kompozycji rodzajów amin. Każdy z czterech głównych rodzajów amin posiada typowe i charakterystyczne dla siebie właściwości. Aminy pierwszorzędowe, takie jak monetanoloamina (MEA), stosowane w technologii Econamine FG (Fluor's Econamine FG Plus Technology For CO2 Capture at Coal-fired Power Plants, 2008) czy Kerr-McGee/ABB Lumus Crest (Drage i in. 2007; Więcław-Solny i in. 2012) cechują się dużą szybkością absorpcji, jednak również wysokim ciepłem absorpcji CO_2 oraz stosunkowo dużą podatnością na degradację. Aminy drugorzędowe, np. dietanoloamina stosowana w technologii SNEA-DEA, wykazują nieco niższą szybkość absorpcji, ale też niższe ciepło absorpcji niż aminy pierwszorzędowe. Aminy te ulegają degradacji w zbliżonym stopniu jak aminy pierwszorzędowe (Gouedard i in. 2012). Aminy trzeciorzędowe, takie jak np. N-metylodietanoloamina (MDEA) używana m.in. w technologii BASF aMDEA (Piperazine – Why It's Used and How It Works, 2008), wykazują słabą kinetykę absorpcji jednakże mają jedne z najniższych ciepeł absorpcji ditlenku węgla i są dużo bardziej

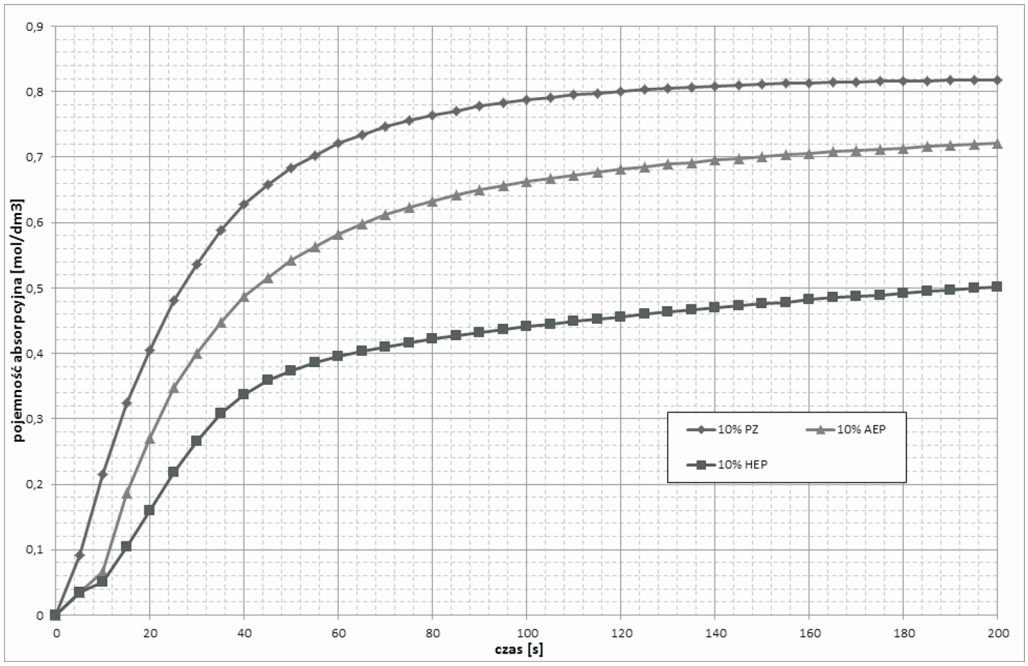
odporne na procesy degradacji od pozostałych typów amin. Ostatnia grupa amin – aminy z zawadą steryczną np. 2-amino-2-metylo-1-propanol (AMP), wykazują szereg korzystnych cech – zarówno szybkość absorpcji jak i ciepło absorpcji przyjmują wartości pośrednie pomiędzy aminami pierwszorzędowymi a trzeciorzędowymi. Podatność na degradację jest natomiast znacznie niższa niż w przypadku amin pierwszorzędowych. Aminy tego typu stosowane są np. w procesie KM-CDR (*Kansai Mitsubishi Carbon Dioxide Recovery Process*). Ze względu na różne właściwości poszczególnych rodzajów amin korzystne jest również stosowanie sorbentów, w skład których wchodzi kilka typów amin, dzięki czemu łączą one ich korzystne cechy. Można w ten sposób uzyskać sorbenty o znacznie lepszych parametrach niż najczęściej używany roztwór 30% MEA.

1. Badania potencjalnych sorbentów aminowych

W ramach prowadzonych wcześniej badań, spośród sorbentów bazujących na różnego typu aminach, wytypowano roztwór AMP/PZ, jako najlepszy pod kątem zarówno kinetyki procesu absorpcji jak i pojemności absorpcyjnej. Jedyną istotną wadą tego układu jest wąski zakres rozpuszczalności stosowanego aktywatora – piperazyny. Jest to kłopotliwe z punktu technologicznego, gdyż utrata części wody z roztworu w połączeniu z nasycaniem się sorbentu ditlenkiem węgla może skutkować wytrącaniem się zarówno czystej piperazyny, jak i również produktów jej reakcji z ditlenkiem węgla. Z tego względu konieczne jest poszukiwanie alternatywnego aktywatora, który nie posiadałby wady charakterystycznej dla piperazyny, czyli ograniczonej rozpuszczalności. Do badań wytypowano trzy potencjalne aktywatory – piperazynę (PZ) jako aktywator referencyjny oraz dwie pochodne piperazyny będące cieczami i cechujące się nieograniczoną mieszalnością z wodą – hydroksyetylopiperazynę (HEP) i aminoetylopiperazynę (AEP). Badania przeprowadzono w roztworach wodnych czystych aktywatorów jak i na układach zawierających aminę z zawadą steryczną z dodatkami poszczególnych aktywatorów. Uzyskane dane kinetyczne dla roztworów prezentuje wykres przedstawiony na rysunku 1.

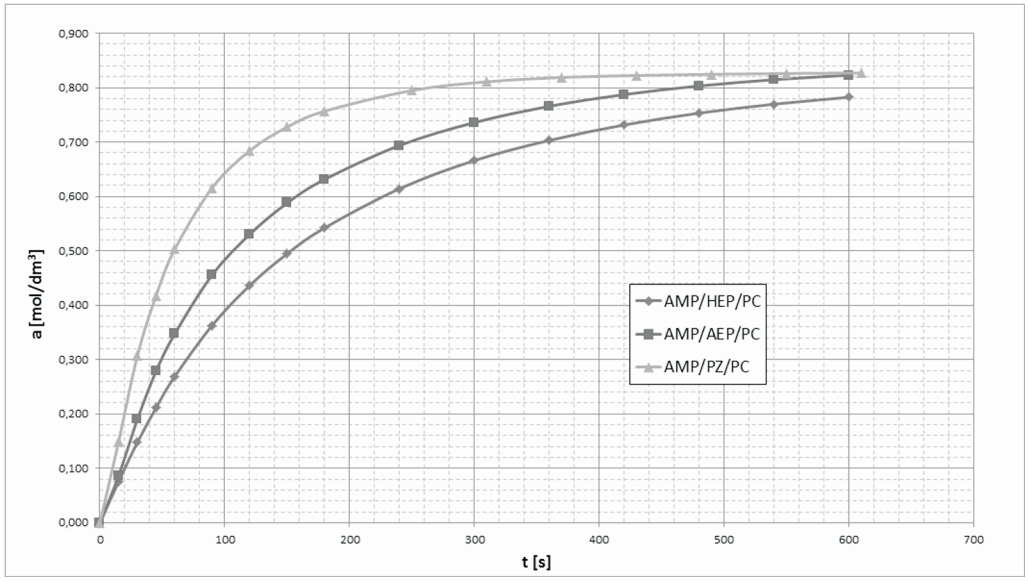
Dane porównawcze uzyskane dla wodnych roztworów różnego typu aktywatorów na bazie piperazyny pokazują znaczące pogorszenie się właściwości sorpcyjnych piperazyny po przyłączeniu łańcucha węglowego do azotu znajdującego się w cząsteczce. Wynika to najprawdopodobniej ze zmiany rzędowości jednej z grup aminowych piperazyny z drugo- na trzeciorzędową, co znacząco obniża szybkość absorpcji CO_2. Nie kompensuje tego efektu nawet obecność pierwszorzędowej grupy aminowej w bocznym łańcuchu – aminoetylopiperazyna chłonie wolniej ditlenek węgla niż piperazyna. Znacznie niższą szybkość chłonięcia wykazała również hydroksyetylopiperazyna, która jest słabszym aktywatorem zarówno od piperazyny jak i od aminoetylopiperazyny.

W badaniach prowadzonych na rzeczywistych układach aktywowanego 2-amino-2-metylo-1-propanolu (AMP) przebadano zarówno wpływ rodzaju aktywatora na szybkość absorpcji jak i na pojemność absorpcyjną roztworu. Uzyskane dane prezentują wykresy przedstawione na rysunkach 2 i 3.



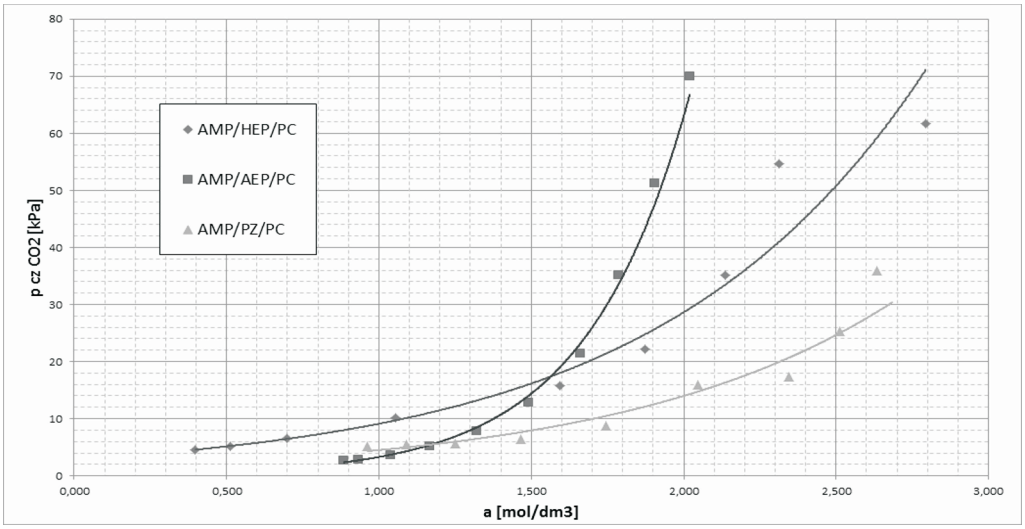
Rys. 1. Porównanie ilości pochłoniętego CO_2 w czasie dla roztworów badanych aktywatorów

Fig. 1. Comparison of the amounts of CO_2 absorbed in time in tested activators solutions



Rys. 2. Porównanie ilości pochłoniętego CO_2 w czasie dla roztworów AMP z dodatkiem badanych aktywatorów

Fig. 2. Comparison of the amounts of CO_2 absorbed in time in AMP solutions with addition of tested activators



Rys. 3. Porównanie pojemności absorpcyjnych dla roztworów AMP z dodatkiem badanych aktywatorów

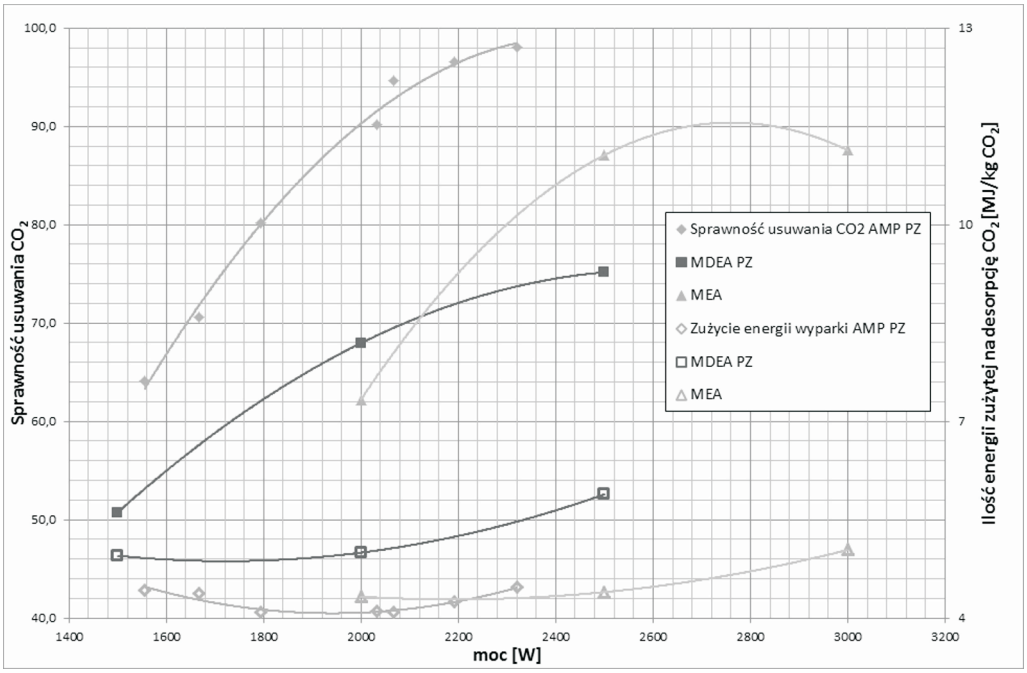
Fig. 3. Comparison of the absorption capacities of AMP solutions with addition of tested activators

Wyniki potwierdziły zależności szybkości absorpcji charakterystyczne dla wodnych roztworów czystych aktywatorów. Najlepszymi parametrami pod tym kątem cechowały się roztwory zawierające piperazynę, natomiast najgorsze wyniki uzyskano dla układów z dodatkiem hydroksyetylopiperazyny. Szybkość absorpcji CO_2 w układach z dodatkiem aminoetylopiperazyny była jednak zbliżona bardziej do roztworu z HEP niż z piperazyną, w przeciwieństwie do roztworów czystych aktywatorów. Również pod kątem pojemności absorpcyjnej najlepsze wyniki wykazywał układ aktywowany piperazyną. Nieznacznie gorsze parametry uzyskano w przypadku roztworu AMP z dodatkiem hydroksyetylopiperazyny. Najniższą pojemność absorpcyjną, znacznie odbiegającą od wyników uzyskanych dla układu z piperazyną, wykazał roztwór AMP/AEP. Mimo ograniczonej rozpuszczalności korzystne wydaje się więc stosowanie piperazyny jako aktywatora, w klasycznym układzie technologicznym wychwytu CO_2 z gazów.

2. Badania procesu usuwania CO_2 z gazów

W ramach badań procesowych przeprowadzono testy dla zmiennych mocy grzałki regeneratora oraz zmiennego współczynnika L/G (stosunek masowego natężenia przepływu cieczy do masowego natężenia przepływu gazu). Testy przeprowadzono dla różnego typu sorbentów w rzeczywistym układzie absorber–desorber. Przebadane zostały roztwory MEA, MDEA/PZ oraz AMP/PZ. Uzyskane dane pozwoliły zweryfikować przydatność danych uzyskiwanych w badaniach równowag i kinetyki absorpcji CO_2 do wyboru odpowiedniego sorbentu amino-

wego. Porównanie danych dotyczących energochłonności i sprawności usuwania CO_2 uzyskanych w badaniach procesowych dla badanych sorbentów przedstawia rysunek 4. Otrzymane wyniki potwierdzają, że najlepsze parametry pod kątem zdolności sorpcyjnych i energochłonności wykazuje roztwór AMP/PZ. Uzyskiwał on wyższą sprawność wychwytu CO_2 niż roztwór MEA oraz MDEA/PZ. Sprawność usuwania CO_2 przy użyciu tego sorbentu dochodziła do niemal 100%, natomiast maksymalne sprawności uzyskiwane dla MEA i MDEA/PZ wynosiły odpowiednio około 90 i 75%.



Rys. 4. Porównanie wyników badań procesowych dla MEA, MDEA/PZ i AMP/PZ

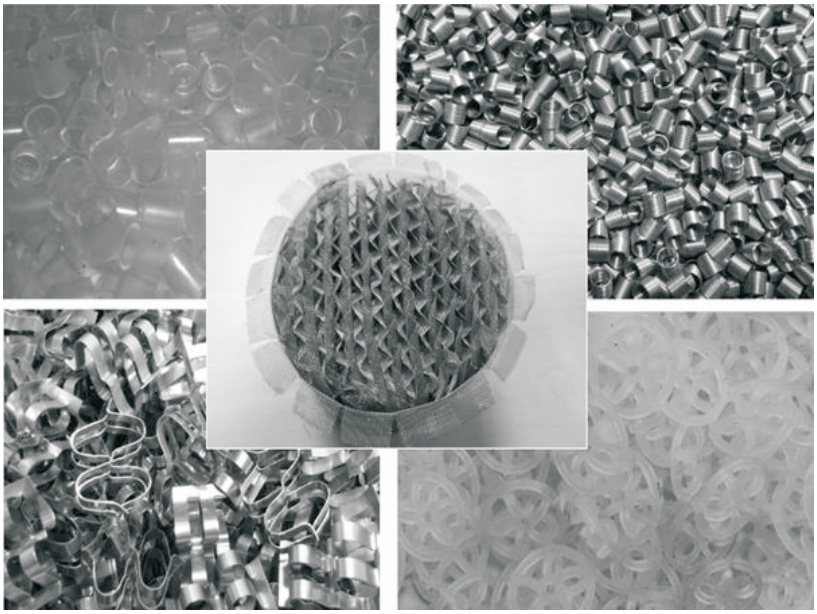
Fig. 4. Comparison of process researches results for MEA, MDEA/PZ and AMP/PZ

Na bazie najlepszego z przebadanych sorbentów – AMP/PZ – przeprowadzone zostały dalsze badania, które na wstępie objęły określenie wpływu zastosowanego wypełnienia kolumny absorpcyjnej na proces usuwania CO_2. Zbadano cztery typy wypełnień usypanych oraz wypełnienie strukturalne typu CY. Badanymi wypełnieniami były:

- ✧ szklane pierścienie Raschiga d = 6 mm,
- ✧ metalowe sprężynki d = 3 mm,
- ✧ wypełnienie Super Raschig Ring 15 mm,
- ✧ rozety PP d = 25 mm,
- ✧ wypełnienie strukturalne z siatki metalowej typu 700CY.

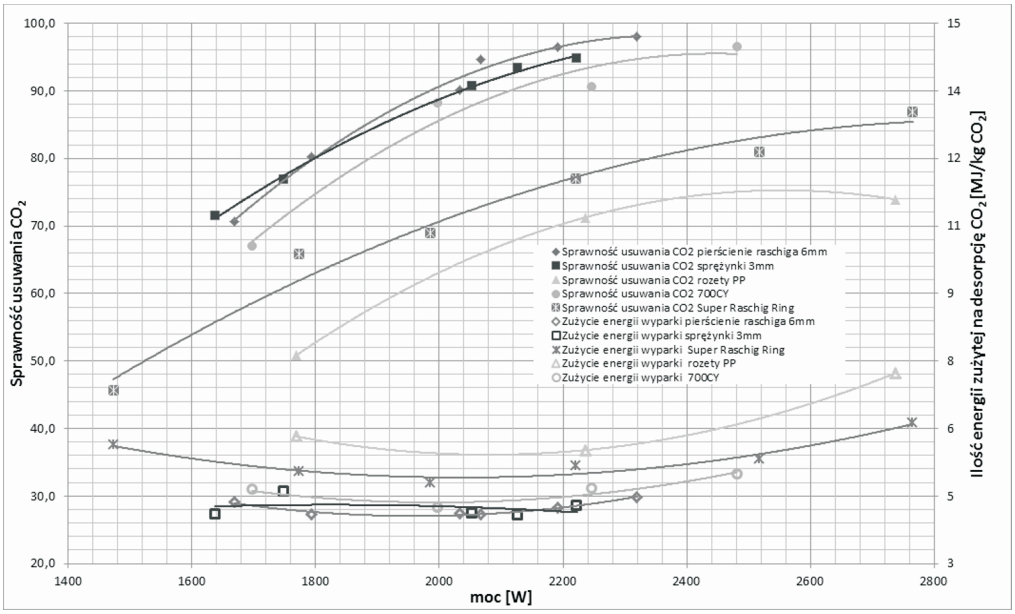
Zastosowane wypełnienia przedstawiają zdjęcia na rysunku 5.

Pierścienie szklane oraz sprężynki ze względu na małe wymiary charakteryzują się dużą powierzchnią rozwiniętą. Pierścienie *Super Raschig Ring* oraz rozety są typowymi wypeł-



Rys. 5. Wypełnienia zastosowane w kolumnie absorpcyjnej

Fig. 5. Packings used in an absorption column

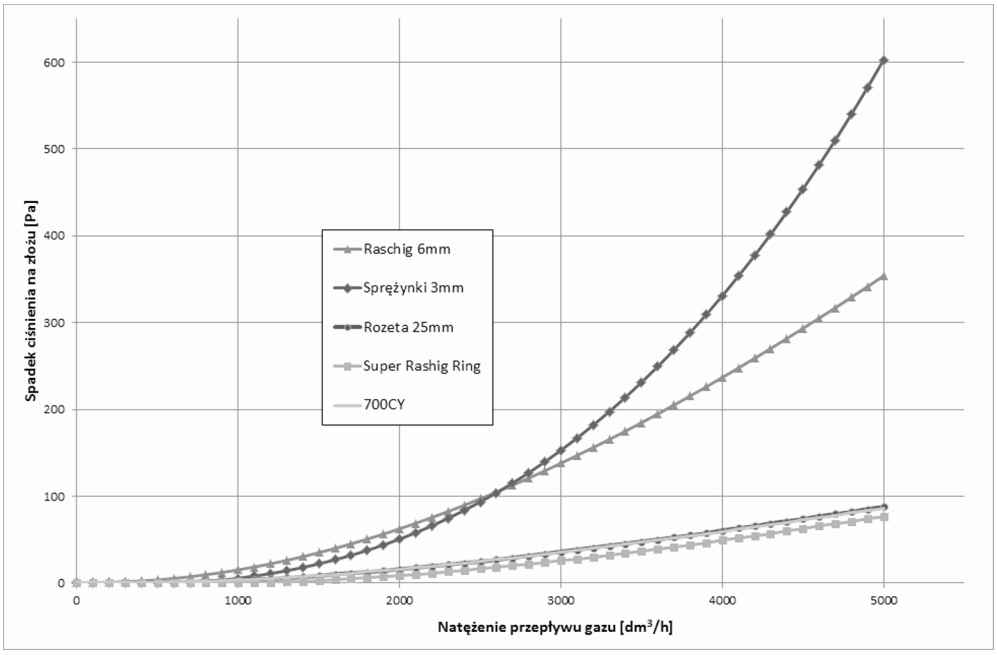


Rys. 6. Porównanie wyników badań wpływu zastosowanego w kolumnie absorpcyjnej wypełnienia na sprawność i energochłonność procesu wychwytu CO_2

Fig. 6. Comparison of the results of researches on influence of packings used in an absorption column on efficiency and energy consumption in CO_2 capture process

nieniami przemysłowymi i ich rozmiar przekracza optymalny rozmiar dla kolumny absorpcyjnej zamontowanej w instalacji (nieoptymalny stosunek $D_{kolumny}/d_{wypełnienia}$). Wypełnienia tego typu wymuszają jednak powstawanie i zanikanie kropel, co wpływa pozytywnie na wymianę masy między gazem a cieczą. Dodatkowo wypełnienia takie charakteryzują się także znacznie mniejszym oporem przepływu fazy gazowej w porównaniu do wypełnień starszego typu (Schultes 2003). Wypełnienie strukturalne typu CY jest wypełnieniem komercyjnie stosowanym w układach przemysłowych. Charakteryzuje się niskimi oporami przepływu przy wysokiej powierzchni kontaktu pomiędzy gazem a cieczą.

Jak pokazują uzyskane wyniki zarówno sprawności jak i zużycia energii uzyskiwane dla szklanych pierścieni Raschiga, sprężynek stalowych i wypełnienia strukturalnego CY są bardzo do siebie zbliżone. Równocześnie wartości tych parametrów są znacząco lepsze niż w przypadku zastosowania wypełnień takich jak *Super Raschig Ring* czy rozety PP. O wiele gorsze wyniki sprawności w porównaniu do innych wypełnień wynikają głównie z ich rozmiarów, zbyt dużych w stosunku do średnicy kolumny absorpcyjnej. Część gazu płynie przy ściance kolumny, przez co zmniejsza się ilość kontaktującego się gazu z cieczą na wypełnieniu. Uzyskane wyniki wskazują, że najkorzystniejsze byłoby zastosowanie do wychwytu CO_2, przy użyciu roztworu AMP/PZ, kolumny absorpcyjnej wypełnionej pierścieniami Raschiga. Jednakże istotnym parametrem pracy kolumny absorpcyjnej, poza uzyskiwaną sprawnością wychwytu ditlenku węgla, jest spadek ciśnienia na wypełnieniu zraszanym cieczą. Im mniejszy spadek ciśnienia, tym mniej



Rys. 7. Zależność spadku ciśnienia na złożu w funkcji natężenia przepływu gazu dla badanych wypełnień kolumny absorpcyjnej

Fig. 7. Dependence of the pressure drop in the packed bed on gas flow rate for the tested absorption column packings

energii potrzebne jest na wymuszenie przepływu przez wentylatory, doprowadzające gaz do instalacji. Wykonane zostały więc pomiary spadku ciśnienia na złożu zraszanym sorbentem dla warunków takich jak w przeprowadzanych wcześniej testach. Dla stałego natężenia przepływu sorbentu wynoszącego 50 dm^3/h zmieniano w szerokim zakresie natężenie przepływu gazu. Różnicę ciśnień rejestrowano za pomocą manometrów różnicowych. Uzyskane wyniki przedstawia wykres na rysunku 7. Wypełnienia, takie jak sprężynki czy pierścienie Rashiga, które zapewniały wysoką sprawność usuwania CO_2 cechują się dużym spadkiem ciśnienia w złożu. Przeciwne wyniki uzyskano dla wypełnienia *Super Raschig Ring* i rozet PP – tutaj spadki ciśnienia były nieznaczne, a sprawność wychwytu CO_2 była niska. Najkorzystniejsze wyniki osiągnięto dla wypełnienia strukturalnego CY. Przy jego zastosowaniu uzyskiwano stosunkowo wysoką sprawność, a jednocześnie spadek ciśnienia w złożu z tego typu wypełnieniem był bardzo niski.

Podsumowanie

Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że przy pewnych parametrach instalacja pracuje z największą możliwą wydajnością przy jednoczesnej najniższej energii zużywanej na desorpcję w odniesieniu do masy usuniętego CO_2. Wyniki testów z zastosowaniem roztworu AMP/PZ wykazały możliwość istotnego podniesienia sprawności procesu separacji CO_2 ze spalin oraz obniżenia energochłonności procesu desorpcji poprzez zastosowanie alternatywnego do MEA sorbentu aminowego. Dodatkowo roztwór ten cechuje się niższą korozyjnością oraz podatnością na degradację w porównaniu do roztworu MEA. Badania pokazały, że zastosowanie odpowiedniego wypełnienia kolumny absorpcyjnej powinno być kompromisem pomiędzy osiąganą sprawnością a oporem generowanym przez złoże absorpcyjne. W pewnych niekorzystnych warunkach, na przykład przy zastosowaniu bardziej lepkiego sorbentu, dla kolumn o wysokim oporze przepływu może dojść do zjawiska zalania (zachłystywania) kolumny, co będzie powodować jej nieefektywną pracę. Zastosowanie wypełnienia o niskim oporze pozwala na zwiększenie zakresu pracy takiej kolumny, operowanie bardziej lepkimi sorbentami, zwiększenie natężenia przepływu gazu w większym stopniu niż miałoby to miejsce dla złóż o większym oporze przepływu. Praca takiej kolumny jest bardziej stabilna i odporna na zakłócenia. Na bazie dobranego optymalnego wypełnienia kolumny istotne jest również określenie wpływu temperatury absorpcji, ciśnienia absorpcji i regeneracji oraz badania w różnych zakresach stężenia CO_2 w gazie przy użyciu sorbentu AMP/PZ, co dodatkowo może poprawić uzyskiwane wyniki.

Praca naukowa współfinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, jako Projekt Strategiczny PS/E/2/66420/10: Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO_2

Literatura

[1] CHMIELNIAK, T. i ŁUKOWICZ, H. 2012. Wysoko sprawne „zero-emisyjne" bloki węglowe zintegrowane z wychwytem CO2 ze spalin. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 3, s. 91–106.

[2] CHMIELNIAK, T. 2010. Węglowe technologie energetyczne 2020+. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 13, z. 2, s. 77–89.

[3] DRAGE, T.C., i inni. 2007. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea–formaldehyde and melamine–formaldehyde resins. *Fuel*. t. 86, s. 22–31.

[4] REDDY, S., JOHNSON, D. i GILMARTIN, J. 2008. Fluor's Econamine FG Plus Technology For CO_2 Capture at Coal-fired Power Plants. Baltimor 2008. *Power Plant Air Pollutant Control "Mega" Symposium*.

[5] GOUEDARD, C. i in. 2012. Amine degradation in CO_2 capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control* t. 10, s. 244–270.

[6] PASKA, J. i SURMA, T. 2013. Polityka energetyczna Polski na tle polityki energetycznej Unii Europejskiej. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 4, s. 7–19.

[7] *Piperazine – Why It's Used and How It Works.* Optimize Gas Treating, Inc. 2008. 4, Houston 2008, The Contactor, t. 2.

[8] SCHULTES, M. 2003. Raschig Super Ring: A New Fourth Generation Packing Offers New Advantages. *Chemical Engineering Research and Design* t. 81, z. 1, s. 48–57.

[9] WANG, M. i inni. 2011. Post-combustion CO_2 capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design* t. 89, s. 1609–1624.

[10] WIĘCŁAW-SOLNY, L. i in. 2012. Dotrzymać kroku polityce energetyczno-klimatycznej UE – postęp badań procesów usuwania CO_2 z gazów spalinowych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 4, s. 111–123.

[11] WIĘCŁAW-SOLNY, L. i in. 2013. Postęp prac w badaniach technologicznych wychwytu CO_2 aminowego usuwania CO_2 ze spalin. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 4, s. 229–241.

Andrzej WILK, Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY, Dariusz ŚPIEWAK, Tomasz SPIETZ

Laboratory research on selection of optimal operating conditions of CO_2 separation plant – progress of work

Abstract

The article presents results of researches carried out on the selection of optimal operating conditions of CO_2 separation plant for carbon dioxide removal from gases with increased content of CO_2. Researches were focused on both: the selection of the best sorbent as well as the selection of the optimal absorption process parameters, which reduces energy consumption of carbon dioxide removal. In this study were

carried out tests on the selection of optimal paying special attention to absorption kinetics, absorption capacity and parameters obtained during operation in a real absorber-desorber system. For the absorption kinetics and absorption capacity there were tested activators water solutions and the solution containing sterically hindered amines with the addition of activators on the basis of best solution selected at an earlier stage of research. This solution was compared with other previously tested solutions for CO_2 removal efficiency and energy consumption per kg of CO_2 captured in the process researches. Researches were also carried out for the selection of the optimal absorption column packing, not only ensuring the best possible absorption of CO_2 but also the lowest possible pressure drop in the packed bed.

KEY WORDS: CCS, amine absorption, AMP