

Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej



Andrzej Wilk

**Nowe wieloskładnikowe absorbenty aminowe
wychwytu CO₂ – dobór i charakterystyka**

Rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem

dr hab. inż. Hanny Kierzkowskiej-Pawlak, prof. PŁ

w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla

Zabrze, 2020

Streszczenie

Zmniejszenie antropogenicznej emisji ditlenku węgla stało się jednym z głównych światowych tematów badawczych w ciągu ostatnich kilku lat. Jednym z największych źródeł tej emisji jest sektor energetyczny, który odpowiada za ponad 30% światowej emisji CO₂. W celu wychwycenia takiej ilości CO₂, jako najbardziej perspektywiczne uznawane są procesy absorpcji chemicznej. Pomimo, iż wiele potencjalnych absorbentów było testowanych do zastosowań w tej metodzie, w dalszym ciągu jednym z najszerzej stosowanych w przemyśle absorbentów jest roztwór monoetanolaminy, co wynika z wysokiej efektywności oraz stosunkowo niskiej ceny tego rozpuszczalnika. Metoda absorpcji CO₂ w roztworze MEA posiada jednak istotną wadę – jest wysoce energochłonna. W przypadku nowych efektywniejszych absorbentów możliwe jest zmniejszenie zapotrzebowania energetycznego w węzle separacji CO₂ nawet o 30%. Z tego też powodu jest to jeden z najbardziej perspektywicznych kierunków badań prowadzonych w zakresie technologii wychwytu CO₂.

Głównym celem badań przeprowadzonych w przedstawionej rozprawie doktorskiej było opracowanie składu roztworu absorpcyjnego do usuwania CO₂ ze spalin, w oparciu o mieszaninę amin, który stanowiłby lepszą alternatywę dla 30% wodnego roztworu monoetanolaminy MEA. Najważniejszym kryterium oceny efektywności nowych absorbentów było możliwie najniższe zużycie energii na jednostkę usuniętego CO₂ przy założonej sprawności usuwania CO₂ na poziomie około 90%.

W części teoretycznej omówiono mechanizmy reakcji CO₂ z różnego rodzaju aminami oraz dokonano przeglądu stosowanych przemysłowo oraz testowanych w badaniach procesu absorpcji CO₂ amin pierwszo-, drugo- oraz trzeciorzędowych oraz amin z zawadą steryczną. Przegląd obejmował również opisywane wcześniej w literaturze wieloskładnikowe mieszaniny aminowe. Sformułowano główne kryteria oceny efektywności absorbentów aminowych. Krytyczna analiza dotychczasowego stanu wiedzy z zakresu tematu pracy potwierdziła zasadność dalszych badań ukierunkowanych na opracowanie nowych absorbentów na bazie amin, które mogłyby być zastosowane komercyjnie i umożliwiłyby ograniczenie energochłonności procesu przy zachowaniu korzystnych zdolności absorpcyjnych. W idealnym przypadku nowy absorbent powinien się cechować dobrymi właściwościami absorpcyjnymi (wysoka pojemność absorpcyjna i szybkość absorpcji), niską prężnością par w celu ograniczenia strat absorbentu, małą podatnością na degradację termiczną i oksydacyjną, niską toksycznością oraz niską ceną. Ze względu na mnogość

parametrów wpływających na efektywność i funkcjonalność potencjalnych absorbentów niemożliwe jest zastosowanie roztworu alternatywnego do stosowanych komercyjnie roztworów absorpcyjnych, bazującego tylko i wyłącznie na jednej aminie bądź jednej grupie amin. Konieczne są więc szczegółowe badania zmierzające do opracowania składu nowych roztworów absorpcyjnych, które łączyłyby w sobie pożądane cechy każdej z grup amin.

W części doświadczalnej przeprowadzono szereg pomiarów w ramach trzech głównych zadań badawczych: (1) badania laboratoryjne podstawowych właściwości układów dwuskładnikowych, a następnie wieloskładnikowych roztworów na bazie amin; (2) badania laboratoryjne procesu wychwytu CO₂ (w układzie ciągłym absorpcja-desorpcja) na wybranych roztworach absorpcyjnych; (3) badania pilotowe procesu wychwytu CO₂ w instalacji pracującej na rzeczywistym obiekcie energetycznym. Analiza wyników badań laboratoryjnych podstawowych parametrów roztworów aminowych pozwoliła na wskazanie perspektywicznych roztworów do testów w instalacji laboratoryjnej do badań procesu absorpcji-desorpcji. Korzystniejsze cechy niż roztwór MEA wykazało kilka roztworów wieloskładnikowych, co potwierdziło tezę pracy, iż możliwe jest uzyskanie alternatywnego do monoetanolaminy roztworu bazującego na mieszaninie komercyjnie dostępnych amin. Zastosowanie układów amin z zawadą steryczną z dodatkami amin pierwszorzędowych i/lub drugorzędowych znacząco poprawiło szybkość absorpcji CO₂ w porównaniu do roztworu 30% MEA. Wyraźną poprawę szybkości absorpcji zaobserwowano również w przypadku zastąpienia części wody w roztworze cieczą organiczną. Roztwór o składzie 15%MEA-20%AMP-20%NMP-2%PZ, zawierający N-metylopirolidon (NMP), cechował się wyższą szybkością absorpcji i wyższą równowagową pojemnością absorpcyjną niż 30% MEA. Równie korzystne parametry wykazał roztwór oparty tylko i wyłącznie o układ aminy z zawadą steryczną z dodatkiem szybko reagującej piperazyny. Układ 30%AMP-10%PZ cechuje znacznie wyższa pojemność operacyjna i szybkość absorpcji niż dla roztworu 30% MEA. Wyniki badań laboratoryjnych procesu wychwytu CO₂ w układzie ciągłym absorpcja-desorpcja, potwierdziły wnioski wynikające z badań podstawowych parametrów absorbentów aminowych. Układy MEA-AMP-NMP-PZ oraz AMP-PZ okazały się efektywniejszymi absorbentami niż MEA. W zależności od parametrów pracy instalacji zużycie energii było nawet o około 25% niższe dla roztworu wieloskładnikowego w porównaniu do referencyjnego roztworu MEA. Wyniki badań pilotowych również potwierdziły lepszą efektywność roztworu AMP-PZ oraz MEA-AMP-NMP-PZ w porównaniu do roztworu MEA, w procesie usuwania CO₂ z rzeczywistych spalin z kotłów węglowych. Zastosowanie roztworu AMP-PZ powoduje wyraźne zmniejszenie zużycia

energii na regenerację oraz poprawę sprawności wychwytu CO₂. Również w przypadku roztworu MEA-AMP-NMP-PZ uzyskiwane parametry są korzystniejsze niż dla roztworu 30% MEA dla niższych wartości stosunku L/G, co stanowi dodatkową korzyść. Roztwór AMP-PZ cechował się o 9% niższym zużyciem energii na regenerację niż 30% roztwór MEA (3,76 MJ/kg CO₂). Dla roztworu MEA-AMP-NMP-PZ najniższa wartość zużycia energii na regenerację była o 8% mniejsza niż w przypadku roztworu monoetanolaminy.

Pomiary w instalacji pilotowej wykonane w szerokim zakresie parametrów operacyjnych, uzupełnione o bilanse cieplne całego układu, dostarczają nowych danych istotnych do oceny możliwości oszczędności energii i kosztów wychwytu CO₂.