

Fjernelse af kuldioxid fra røggasser

Historien om opbygningen af et forsøgsanlæg på DTU Kemiteknik

Af Henrik Kristensen, Lennart Ejertsen, Philip Fosbol, Lars Kjørboe og Nicolas von Solms, DTU Kemiteknik

Et pilotskala-forsøgsanlæg til fjernelse af kuldioxid fra røggas er blevet designet og bygget på Institut for Kemiteknik, DTU. Anlægget består af en absorptionskolonne, hvor kuldioxid fjernes fra røggas ved hjælp af solventer – f.eks. vandige opløsninger af alkanolaminer. Senere bygges en desorptionskolonne, hvor kuldioxiden desorberes fra opløsningen for at få en ren gasstrøm af kuldioxid, som kan lagres.

Baggrund og problemstilling

Debatten omkring problemstillingen vedr. kuldioxidudledning fra kulfyrede kraftværker og indvirkningen på drivhuseffekten og jordens klima er velkendt. Foruden begrænsninger i energiforbruget er der en række tekniske metoder, der kan benyttes til at begrænse CO₂-udledningen til atmosfæren. En af dem er CCS – Carbon Capture and Storage, som indebærer absorption af CO₂ fra røggasser, en efterfølgende frigivelse ved desorption af kuldioxiden i koncentreret form og lagring i dybtliggende jordlag, f.eks. i olieletter, hvor metoden kan medvirke til et forøget olieudbytte.

Absorption og desorption (stripping) er begge velkendte kemiske enhedsoperationer. Den aktuelle anvendelse er dog ny og afføder et spektrum af videnskabelige og tekniske opgaver, som skal løses, før teknologien kan anvendes på praktisk og økonomisk forsvarlig vis.

Forsøgsanlæg bliver bygget flere steder i verden – bl.a. har DONG Energi opført et større pilotanlæg på Vestkraft i Esbjerg. Fordelen ved et mindre anlæg, som det på DTU Kemiteknik, er de lavere omkostninger og mere detaljebaserede analyser, der kan udføres på anlægget. DTU Kemiteknik har tradition for at arbejde med matematiske modeller understøttet af eksperimentelle studier i både energi- og miljørelaterede problemstillinger. Derfor blev det besluttet at bygge et pilotanlæg til grundlæggende studier af CO₂-rensning ved absorption og desorption ved anvendelse af alkanolaminer og lignende solventer.

CCS-projekter ved DTU Kemiteknik

Centret for Faseligevægte og Separationsprocesser (IVC-SEP) har i en årrække beskæftiget sig med problemstillinger inden for CO₂-området. For nylig er der afsluttet et ph.d.-projekt om modellering af fjernelse af kuldioxid fra røggas [1]. Der er flere igangværende ph.d.-projekter omkring CO₂, bl.a. et studie omkring oliereservoirlagring og forbedret olieindvinding. Herudover er der projekter, som omhandler nye solventer til CO₂-indfangning, f.eks. aminosyrer eller nedkølet ammoniak (chilled ammonia). Et indledende studie omkring ioniske væsker er netop afsluttet, og området vil også blive studeret i et postdoc-projekt. Ioniske væsker er

opløsninger, som består af specielle salte, der er flydende ved stuetemperatur. Endvidere udvikles en proces, hvor CO₂ og H₂S indfanges samtidig for at sænke energiforbruget.

To seniorforskere udvikler computerværktøjer til simulering af kolonnerne i absorptions- og desorptionsprocessen.

Projekterne støttes helt eller delvis af DONG Energy, Vattenfall og Mærsk Olie og Gas.

Relaterede afsluttede projekter har omhandlet modellering af CO₂-hydrater mhp. dybvands-lagringsmuligheder, CO₂ som kølemiddel i miljøvenlig køleteknik og CO₂-permeabilitet og tab fra plastrør.

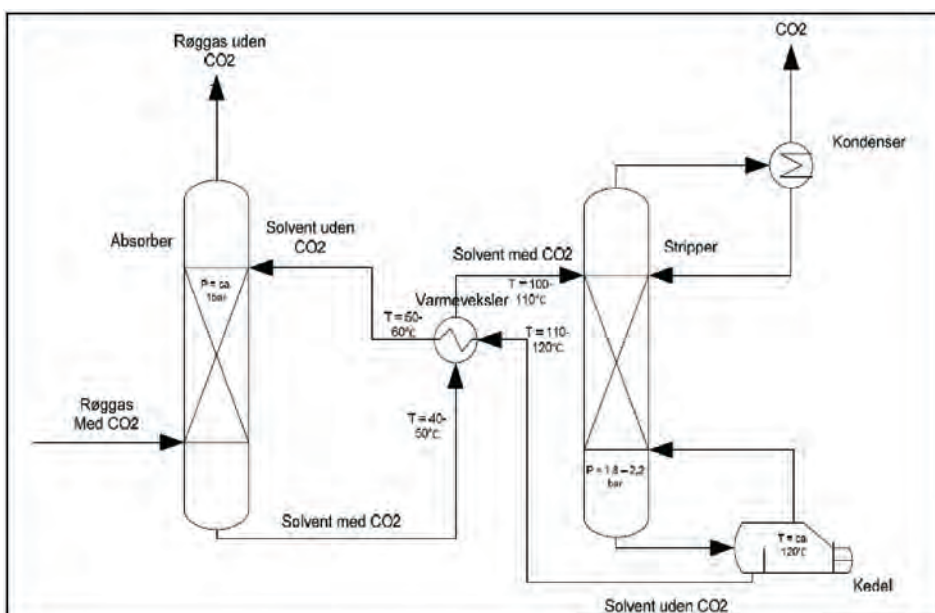
Tilsvarende har CHEC forskningscentret ved DTU Kemiteknik en række igangværende projekter knyttet til klimaproblematikken. Det drejer sig f.eks. om forbrænding og forgasning af biomasser og affald, forbrænding under oxyfuel-omstændigheder, dvs. ren ilt i en kuldioxidatmosfære, og en lang tradition for at arbejde med røggasrensning af andre stoffer (SO₂, NO_x, tungmetaller, etc.).

Arbejdet, som beskrives i denne artikel, er resultatet af et eksamensprojekt, der er baseret på et tidligere udført teoretisk designstudie [2].

Kemi, proces teknik og designovervejelser

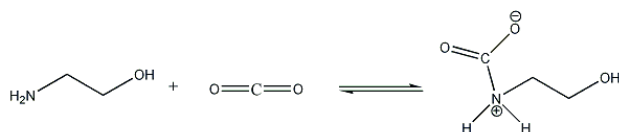
Proces teknik

Kuldioxid fra røggasser kan absorberes i vandige opløsninger med ca. 30% alkanolaminer. Dette sker i en absorptionskolonne (se flowdiagram) ved atmosfæretryk og temperaturer omkring 50°C. Den brugte absorbent opvarmes til vands kogepunkt og ledes til en stripperkolonne (desorber), hvor den opløste CO₂ frigives ved 1-2 bar tryk. Den strippede CO₂ indeholder desuden

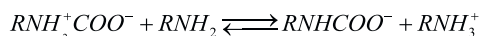
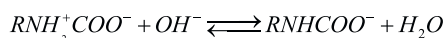


Flowdiagram af en totins absorber/stripperproces til fjernelse af CO₂ fra røggasser vha. vandige alkanolaminopløsninger.

Reaktionsmekanismen for en primær alkanolamins binding til CO₂ kan kort beskrives med følgende reaktioner. Først absorption af CO₂ og efterfølgende dannelse af en zwitterion. Reaktion imellem den primære amin, monoethanolamin (MEA), og CO₂ foregår ved:



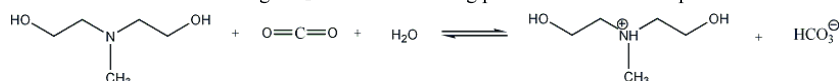
Zwitterionen (RNH₂⁺COO⁻) deprotoneres til en carbamat af enten vand, hydroxid eller alkanolamin selv:



Ved høj temperatur dekomponeres carbamatet (RNHCOO⁻), hvorved alkanolamin gendannes:

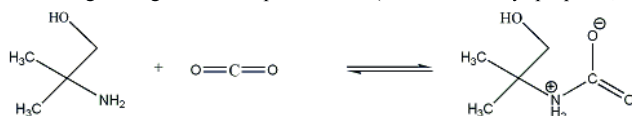


Tertiære alkanolaminer såsom methyldiethanolamin, MDEA, danner ikke carbamat, da der allerede er tre sidegrupper på aminen. Tertiære alkanolaminer reagerer derfor direkte med vand og CO₂ med bikarbonat og protoniseret amin som produkt:



Da tertiære alkanolaminer ikke danner carbamationer, er absorptionshastigheden betydeligt lavere end ved anvendelse af primære og sekundære alkanolaminer.

En måde at omgå problemet med absorptionshastighed kontra regenerering af alkanolamin er at anvende en primær sterisk hindret alkanolamin. En sterisk hindret alkanolamin følger et lignende absorptionsforløb (2-amino-2methyl-propanol, AMP):



På samme måde som for monoethanolamin deprotoneres AMP's zwitterion til en carbamat. Dekomponeringen af carbamatet foregår dog hurtigere. Dette skyldes, at denne sterisk hindrede carbamat er ustabil, hvilket betyder, at den hurtigt reagerer videre med vand under dannelse af bikarbonat og alkanolamin selv:



Kemi for absorption og desorption af CO₂ fra røggasser ved brug af alkanolaminer.

stort set kun vanddamp, da de anvendte alkanolaminer har højere kogepunkt. Efter udkondensering af vand opnås en i princippet ren kuldioxidgas, der kan behandles videre efter kendte metoder og f.eks. slutdeponeres i undergrunden. Det varme solvent fra bunden af stripperen genanvendes, og energien bruges til at forvarme det CO₂-holdige solvent som vist i flowdiagrammet. Alkanolaminer anvendes i dag på det eksisterende anlæg i Esbjerg.

Alkanolaminers kemi

Alkanolaminer er kendetegnet ved at nitrogenatomet i molekylet binder sig til CO₂ fra røggassen. Alkanolaminer har primært, sekundært eller tertiært bundne amingrupper, og absorpti-

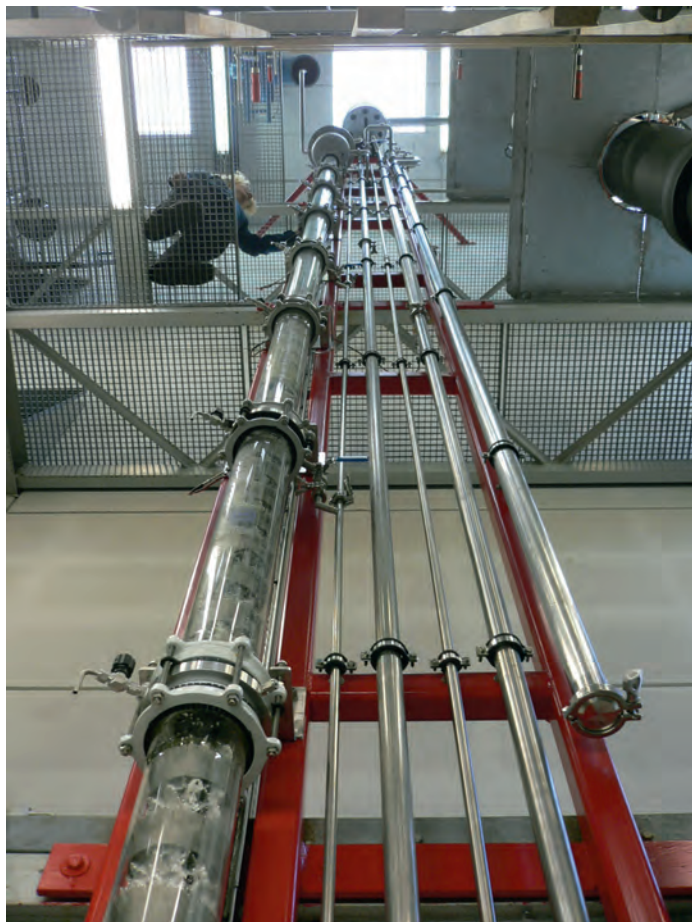
ons- og desorptionshastighederne afhænger af alkanolaminens struktur. Primære og sekundære alkanolaminer reagerer hurtigere med CO₂ end tertiære alkanolaminer. Brug af de tertiære aminer vil derfor kræve en højere absorptionskolonne for at opnå samme rensningsvirkningsgrad.

Til gengæld er de tertiære alkanolaminers bindingsenergi til CO₂ betydeligt lavere end de primære og sekundære aminers, hvorfor der skal bruges mindre energi til regenerering. Valg af absorbent er derfor en balance imellem god absorption og energiomkostninger til desorption.

Absorber designovervejelser

Dimensioneringen af absorptionskolonnen er afhængig af hy-

drauliske flowforhold (gurgling) såvel som af reaktionskinetikken og ligevægtsforhold. Driftsområdet mht. gas- og væskeflow er blevet fastlagt på basis af en gurglepunktsmodel. Da viden om kinetik og termodynamik for de relevante reaktioner er begrænset, blev anlægsdimensioneringen desuden baseret på litteraturoplysninger og sammenligning med erfaringer fra eksisterende forsøgsanlæg. Dimensionering og design er således



Forsøgsanlæggets totale højde er omtrent 13 m.

behæftet med en vis usikkerhed. Derfor blev alle komponenter overdimensioneret ift. et grunddesign for at kunne klare større belastninger end forventet. Ud fra de beregnede gas- og væskeflow blev energibalancer beregnet mhp. dimensionering af varmevekslingsudstyr. Desuden blev tryktabet i anlægget estimeret for at kunne dimensionere pumper og blæser til væske- og gastransport.

Endelig blev der taget hensyn til, at anvendelse af mange forskellige forsøgsomstændigheder, såvel som en planlagt udbygning af anlægget, kunne lade sig gøre uden de store komplikationer – altså lagt vægt på et fleksibelt design. F.eks. er der mulighed for at tilsætte absorbent på 4 forskellige niveauer i kolonnen.

Bygning af pilotanlægget

DTU Kemiteknik er et af de få teknisk-kemiske universitetsinstitutter, der har fastholdt og udbygget faciliteter til håndtering af procesudstyr i større målestok. Pilotfaciliteterne omfatter ca. 1000 m² højloftede haller og ca. 500 m² hjælpelokaler. Her gennemfører de studerende øvelser i kemisk processteknik, og master- og ph.d.-studerende udvikler og arbejder med forskningsopstillinger. En særlig del af bygningen er 16 m høj, og her er den ca. 10 m høje CO₂-absorberkolonne opført.

Filosofien bag den fysiske opbygning er, at anlægget skal være pænt at se på og indbydende at arbejde med. Det skal vænne de studerende til de holdninger og krav til udstyr og driftssikkerhed, som de vil møde i industrien. Selve absorberen er bygget af QVF-glasrør – hvilket har pædagogisk værdi, da man kan se, hvad der sker inde i kolonnen under forsøget. Da alkanolaminer er korrosionsmæssigt aggressive, er rør, tanke, ventiler og andet produktberørt udstyr derfor udført i syrefast rustfrit stål, og pakninger er baseret på fluorelastomerer.

Anlægsbyggeriet er delt i flere faser. Første del af projektet, som omfatter etablering af absorberkolonnen, har et "low cost"-budget, hvilket betyder, at en række instrumenter og styringer er valgt som manuelle løsninger. Gasanalytoren, der er en meget dyr komponent, lånes fra andre opstillinger på instituttet i forsøgsperioderne. Også andet hjælpe- og måleudstyr er til rådighed for de ønskede eksperimenter. I de senere faser af projektet vil manuelt udstyr efterhånden blive udskiftet med moderne automatiserede komponenter. Hovedparten af data op-



Udsnit af absorberanlæg. Selve kolonnen ses til venstre på billedet.

samles på computer, mens procesreguleringen af pædagogiske grunde hovedsagelig er manuel.

Stripperkolonnen bygges i projektets næste fase. Den skal kunne arbejde med to bar overtryk og vil derfor blive bygget i rustfrit stål. Dette gælder også for den dampopvarmede reboiler i bunden af kolonnen og kondenseren i toppen. Som trykbærende udstyr skal disse dele gennemgå en sikkerhedsmæssig kontrol af trediepart og dermed CE-mærkes, med alt hvad det indebærer af dokumentation og prøvning.

En særlig komplikation udgør det forhold, at forsøgshallen – pga. andre opstillinger – er et ATEX-område, dvs. at der stilles særlige krav til installationerne mhp. at undgå eksplosioner forårsaget af dampe af brændbare væsker. Styreskab med computer, datalogging m.v. er derfor placeret i et kontrolrum – et "glasbur" med overtryk. Cirkulationspumpen er forsynet med en ATEX-beskyttet motor, tryktransmittere er indkapslede, mens boosterblæseren af ringkanaltypen, som ikke kunne leveres med en ATEX-motor, er placeret i en stålkasse med overtryk skabt af en lille blæser med udendørsluft.

Næste faser i projektet

De næste faser i projektet vil være validering af det nuværende anlæg og afprøvning af solventer i et kompleks af opgaver, hvor såvel kinetiske som termodynamiske måledata skal opsamles sammen med driftstekniske erfaringer. Det fleksible design giver mulighed for optimering af de forskellige procesparametre, såsom kolonnehøjde, temperaturprofil, tryk, sammensætning m.m. Som forsøgs- og forskningsopstilling skal anlægget f.eks. kunne anvendes med recirkulation af CO₂ såvel som med almindelig kontinuert once through-applikation. Samtidig skal designarbejdet med hensyn til stripperen færdiggøres og konstruktionen sættes i gang.

Forsøgsanlæg i denne størrelse er dyre og kræver en stor indsats at etablere og at drive. Det skal derfor anvendes til mange forskningsprojekter ved diplom-, bachelor- og masteruddannelsen, ph.d.-projekter samt specialopgaver. Endvidere skal det indgå i instituttets normale undervisningsprogram i storskalaøvelseskurser, hvor de kommende ingeniører får hands-on-erfaring med den industrielle virkelighed, så godt som det nu er muligt på et universitet.

E-mail-adresser

Lars G. Kiørboe: lgk@kt.dtu.dk

Nicolas von Solms: nvs@kt.dtu.dk

Philip L. Fosbøl: plf@kt.dtu.dk

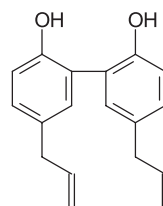
Referencer

1. Gabrielsen, Jostein, *CO₂ Capture from Coal Fired Power Plants*. Ph.d.-afhandling, IVC-SEP, DTU Kemiteknik, Danmarks Tekniske Universitet, 2007.
2. Petersen, C. og Hansen, N.F.: *Design af pilotanlæg til fjernelse af CO₂ fra røggas*. Eksamensprojekt. DTU Kemiteknik, 2008.

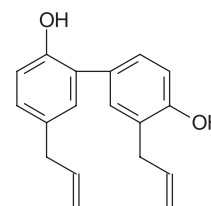
Nyt om...

.... Magnolia giver frisk ånde

Forskere fra tyggegummifabrikanten Wrigley i Chicago har fundet, at ekstrakt fra bark af den kinesiske magnolia *Magnolia officinalis* dræber de fleste mundhulebakterier, der giver dårlig ånde og caries.



Magnolol



Honokiol

Det er vist, at den bakteriedræbende virkning er knyttet til de to phenoler magnolol og honokiol. Ekstrakten har længe været brugt i traditionel kinesisk medicin mod smerte og stress.

Carl Th.

Compressed Mints and Chewing Gum Containing Magnolia Bark Extract Are Effective against Bacteria Responsible for Oral Malodor, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 2007, side 9465.

Koncentration og tørstof i væske

In-line refraktometre måler tørstof og °Brix i væsker og blandinger

Sensorer til ethvert formål:

- Aggressive væsker eller ultra rene finkemikalier
- Installation i Ex-områder
- Alle rørstørrelser og tanke
- Sanitær eller industriel udførelse



K-PATENTS
PROCESS INSTRUMENTS

Digital transmitter

Digital transmitter med Ethernet, understøtter to sensorer koblet til én og samme enhed, uanset sensortype og applikation.

Alle sensorerne måler ved 589 nm, hvilket giver de sande værdier for væskens refraktive index. Sensorerne er "Plug and Play", og kan udskiftes uden at ændre kalibrering.



Bygstubben 6 | 2950 Vedbæk

Telefon: +45 39 903 905 | www.contech.dk

CONTECH
INSTRUMENTERING