

Emissioner og dannelse af nedbrydningsprodukter i amin-baserede carbon capture anlæg

Carbon capture and storage (CCS) indgår som en vigtig del af Danmarks klimaplan for at nå de klimapolitiske mål. For at undgå nye miljøproblemer er det vigtigt at måle og vurdere, hvilke emissioner der introduceres.

Af Christina Andersen, Frantz Bræstrup og Karsten Fuglsang, Force Technology A/S

Der installeres i disse år testanlæg på en række energiproducerende anlæg i Danmark. Der findes adskillige metoder til carbon capture. Den mest udbredte teknologi anvender aminosolventer til CO_2 -fangst, idet denne metode er velafprøvet og har den højeste teknologimodenhed. Anvendelse af aminosolventer i carbon capture-anlæg kan resultere i atmosfæriske emissioner af solventaminen, samt en række nedbrydningsprodukter. Emissioner af nitrosaminer og nitraminer udgør den største bekymring på grund af deres carcinogene egenskaber. Det er derfor vigtigt at forstå, hvilke emissioner der kan opstå, og hvilke parametre der har indflydelse på emissionerne fra anlæggene. Denne artikel er baseret på et litteraturstudie af emissioner fra aminbaserede carbon capture-anlæg.

Nedbrydningsprodukter dannes ved nedbrydning af solventet, som kan foregå via 1) termisk nedbrydning i absorber/desorber eller 2) oxidativ nedbrydning, hvor solventet reagerer med urenheder i røggassen eller med urenheder, der opstår som følge af tæring af materialer på anlægget.

Den kemiske sammensætning af emissionerne afhænger i høj grad også af røggassammensætningen, hvordan anlægget opereres, samt af hvilket solvent der anvendes. Monoethanolamin (MEA) er det mest udbredte solvent, men der kan også anvendes andre aminer og blandinger af aminer, afhængig af kravene til solventets termiske stabilitet og kapacitet i forhold til reaktion med CO_2 .

Emissioner fra absorberen kan både forekomme som gas- og som partikelformige emissioner [1], afhængig af solventets flygtighed og røggassens indhold af ultrafine partikler.

Emissioner af solventet og nedbrydningsprodukter

Ammoniak:

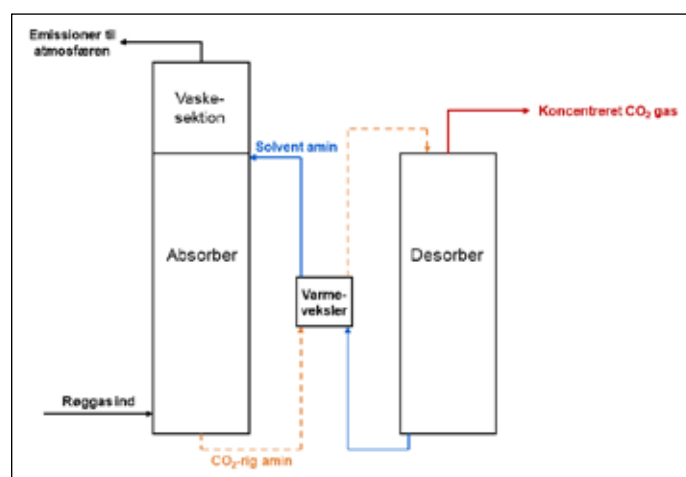
Ammoniak er blevet identificeret som den primære komponent i emissioner fra MEA-baserede CC-anlæg [2,3]. Et studie viste, at ammoniak-emissioner udgjorde 67 procent af den tabte MEA regnet som mol produceret ammoniak relativt til mol tabt MEA [3]. Ammoniak vil løbende blive dannet som et oxidationsnedbrydningsprodukt af MEA. Dannelsen af ammoniak har vist sig at stige med øget oxygenindhold i røggassen [2]. Det er

også blevet vist, at tilstedeværelsen af metalioner i solventet, såsom jern, kan øge emissionen af ammoniak gennem katalytisk dannelse af ammoniak [2]. Grundet ammoniaks høje flygtighed (høje damptryk), forekommer emissionen af ammoniak primært på gasform.

Monoethanolamin (MEA):

MEA har også vist sig at udgøre en væsentlig del af de samlede emissioner fra carbon capture-anlæg, hvor MEA anvendes som solvent [1,3], og har vist stor variation i emissionerne over tid, muligvis på grund af aerosoldannelse [1].

Røggassammensætningen, typen af solvent, og driften af anlægget - herunder temperaturen af den aminopløsning, der føres ind i toppen af absorberen (figur 1) - og graden af tæring på anlægget er alle faktorer, som har en stærk indflydelse på emissionerne. Derudover anvendes der typisk vand- og



Figur 1. Forenklet oversigt over et amin-baseret carbon capture-anlæg. Røggassen går ind igennem absorbertårnet, hvor den møder amin-solventet. Amin-solventet binder CO_2 fra røggassen og danner carbamationen (CO_2 -rig amin). Den resterende røggas ledes igennem en vaskesektion for at fjerne så mange urenheder som muligt, inden den udledes til atmosfæren. Den CO_2 -rige amin opvarmes, hvormed CO_2 -gassen frigives og solvent-aminen gendannes. Den koncentrerede CO_2 -gas ledes ud af desorberen og opsamles, og solvent-aminen recirkulerer til absorbertårnet, hvor den genbruges til CO_2 -fangst.

syrescrubbere efter absorberen for at reducere emissionerne til atmosfæren [3,4]. Emissionerne påvirkes yderligere af CO_2 -koncentrationen i røggassen, som påvirker solvent pH-værdien [4].

Effekt af solventtemperaturen på MEA-emissionerne:

Der er udført flere studier på carbon capture testanlæg, hvor det testes, hvilken effekt temperaturen af MEA-solventet har på emissionerne af MEA ved tilstedeværelse af en given partikelantalskoncentration. Studierne har vist, at introduktion af partikler til den indgående røggas i absorberen øger MEA-emissionen, da MEA vil optages af partiklerne. Ved konstant solventtemperatur, men øget partikelantalskoncentration øges den samlede MEA-emission yderligere, som følge af øget partikelformig MEA. I disse studier observeres der også, at der ved en konstant partikelantalskoncentration i røggassen, aftager den samlede målte MEA gas- og partikelemmission ved øget solventtemperatur (fra 40°C op til $70\text{--}80^\circ\text{C}$) [4,5,6,7].

Et studie viste, at de samlede MEA-emissioner øgedes ved sænket temperatur fra 40°C til 30°C [5]. Dette forklares ved, at kondensationen af MEA på partiklerne nedsættes ved øgede temperaturer i toppen af absorberen. Gasfase MEA-emissioner øges ved øgede temperaturer, men i disse studier aftager MEA partikelkoncentrationen mere end gasfase MEA øges. Andre faktorer, som kan påvirke MEA-emissionerne, er pH-værdien af solventet og CO_2 -koncentrationen i røggassen, som påvirker CO_2 -loading af solventet.

På fuldskala-anlæg vil der være installeret en vaskesektion til at fjerne flest mulige emissioner, inden gassen udledes til atmosfæren. Gasfase-aminer fjernes mere effektivt i vaskesektionen end partikelformig MEA. For at forstå emissionerne af aminer og deres nedbrydningsprodukter, er det vigtigt at forstå gas-partikel interaktionen, og hvordan den influeres af forskellige parametre.

Dannelse af nitrosaminer og nitraminer

Primære aminer:

Nitrosaminer og nitraminer dannes via en reaktion imellem solventaminen og NO_x , som vil være til stede i røggasser fra forbrændingsprocesser. Øgede NO_x -koncentrationer kan forårsage øgede nitrosamin- og nitraminkoncentrationer i solventet for aminer som MEA [3], morpholine [8] og andre aminer [9].

Primære aminer som MEA danner ikke stabile nitrosaminer. Nitrosaminer



dannet fra primære aminer nedbrydes hurtigt efter dannelsen. Nitrosaminer dannet i MEA-solventet er altså dannet fra sekundære aminer, som dannes som følge af nedbrydning af MEA, såsom diethanolamin (DEA), N-(2-hydroxyethyl) glycine (HeGly) og hydroxyethyl-ethylenediamin (HEEDA) [10]. De resulterende nitrosaminer er henholdsvis N-nitrosodiethanolamin (NDELA), N-nitroso(2-hydroxyethyl)glycine (NO-HeGly) og N-methyl,N-nitroso-methanamine (NDMA). Disse er alle blevet detekteret i MEA solventet [3].

Sekundære, tertiære og sterisk hindrede aminer:

Tertiære aminer som MDEA (methyldiethanolamin) og sterisk hindrede aminer som AMP (aminomethylpropanol), kan også anvendes som solvent på carbon capture-anlæg. Grundet den tertiære struktur eller sterisk hindring danner de ikke carbamat-ionen ved reaktion med CO_2 , ligesom primære og sekundære aminer gør. Carbamat-ionen har en katalyserende effekt på dannelsen af nitrosaminer. Ved fangst af CO_2 med tertiære og sterisk hindrede aminer dannes der i stedet for bicarbonat. Derfor forventes tertiære aminer at føre til mindre nitrosamin- og nitramindannelse. En ulempe ved tertiære aminer er den lavere reaktionshastighed med CO_2 , og kapaciteten til at optage CO_2 -molekyler er derved også lavere sammenlignet med pri-

mære og sekundære aminer. For at øge reaktionshastigheden er det derfor ofte nødvendigt at tilsætte en sekundær amin såsom piperazin. Piperazin er en sekundær amin med to aminogrupper, som danner stabile nitrosaminforbindelser.

I et laboratoriestudie er det blevet vist, at nitrosaminen N-mononitrosopiperazine (MNPZ) dannes i reaktionen mellem piperazin og NO_x under de betingelser, som forekommer i desorbereren. MNPZ kan nedbrydes i desorbereren ved øgede regenereringstemperaturer til for eksempel 150°C . Tertiære aminer i sig selv er dog mindre termisk stabile og vil derved nedbrydes ved øgede temperaturer [8].

Aldehyder:

Aldehyder, såsom formaldehyd og acetaldehyd, dannes i den oxidative nedbrydning af MEA, ligesom ammoniak, og er blevet målt som en del af de flygtige emissioner efter absorbertårnet. Formaldehyd og acetaldehyd kan reagere videre og danne carboxylsyrer, som ikke er flygtige. Carboxylsyrer kan reagere videre til andre ikke-flygtige stoffer og salte [11].

Alkylaminer:

Kortkædede alkylaminer som methylamin (MA) og dimethylamin (DMA) er mulige nedbrydningsprodukter fra MEA og andre aminer. Grundet deres høje flygtighed, er der øget sandsynlighed for, at de udledes efter absorbertårnet, hvis de dannes i absor-

ber-/desorberprocessen. De er primært problematiske, da de potentielt kan danne nitrosaminer efter udslip til atmosfæren [12].

Amider:

Amider som formamid og acetamid kan dannes i den oxidative nedbrydning af MEA og andre solventaminer. De dannes muligvis via reaktionen mellem formaldehyd og solventaminen ved tilstedeværelsen af ilt [13]. Andre større amider er blevet identificeret som nedbrydningsprodukter fra MEA [14].

Røggassammensætningen og dens indflydelse på emissionerne fra absorberer

Partikler i røggassen:

Emissioner fra absorbertårnet forekommer både i form af gasser og partikler. Udover de partikler, som er til stede i den røggas, som introduceres til absorberer, kan partikler dannes i absorberer via to forskellige mekanismer: 1) homogen nukleering, som er baseret på gaskondensationsprocesser og 2) heterogen nukleering, hvor gassen kondenserer på forud-eksisterende kondensationskerner (ultrafine og fine partikler). Heterogen nukleering er sandsynligvis den dominerende mekanisme, hvis den indgående røggas har en relativt høj koncentration af ultrafine og fine partikler og dermed indeholder kondensationskerner med en meget stor overflade [1,4].

Svovlsyrepartikler vil dannes i røggassen fra svovlholdige brændsler som ultrafine partikler ved reaktion imellem SO_3 og H_2O . Det er blevet observeret, at svovlsyrepartiklerne vil vokse til større partikler op igennem absorberkolonnen via optag af vand og aminsolvent [1]. Generelt vil ultrafine partikler i røggassen, såsom salt- og sodpartikler, fungere som kondensationskerner og føre til øgede emissioner fra absorbertårnet af solventaminen via partikelformige aminer. Derved vil en reduktion af ultrafine og fine partikler i den indkommende røggas kunne reducere de partikelformige emissioner af aminer og nedbrydningsprodukter.

Et studie af partikelmålinger efter absorbertårnet (uden scrubber) viste, at størstedelen af partiklerne (antalskoncentration) var under $1 \mu\text{m}$ i diameter. Det højeste vand- og aminindhold blev dog fundet i partiklerne med størrelsen $0,5 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$. Derved vil reduktion af disse partikelstørrelser efter absorbertårnet føre til den højeste reduktion i partikelformig amin og nedbrydningsproduktmissioner, hvorimod reduktion af ultrafine partikler efter absorbertårnet sandsynligvis ikke vil have nogen betydelig effekt på reduktion af aminer og nedbrydningsprodukter [1].

Metaller:

For MEA er det blevet vist, at kobberioner i solventet har en katalyserende effekt på dannelsen af nitrosaminer. Denne effekt øges ved stigende oxygenkoncentrationer. Effekten blev observeret for primære aminer med en hydroxyl- eller carboxylgruppe, men ikke for sekundære aminer, tertiære aminer, primære aminer med sterisk hindring og aminer uden en oxygenholdig funktionel gruppe [15]. Jernioner (Fe^{2+} og Fe^{3+}) kan ligesom kobberioner katalysere oxidationen af MEA [1,16]. Generelt kan metaller i rustfrit stål såsom jern, nikkel og chrom katalysere oxidationen af MEA og piperazin, med en større effekt på MEA [17].

NO_x , SO_2 og SO_3 :

Det er blevet observeret, at øgede NO_x -koncentrationer i røggassen resulterer i højere nitrosamindannelse for flere aminer som MEA [3], morpholin [8] samt andre aminer [9].

SO_2 har sandsynligvis en inhiberende effekt på dannelsen af nitrosaminer. Dette er observeret for aminen morpholin [18].

SO_3 kan ved køling af røggassen som nævnt danne ultrafine svovlsyrepartikler [1]. Højere partikelemissioner forventes at

resultere i højere emissioner af partikelbårne aminer og nedbrydningsprodukter [5].

Nedbrydningsprodukter målt i forskellige andre amin-solventer

Piperazin (PZ):

Som nævnt er nitrosaminen MNPZ blevet målt i solventet i en blanding af piperazin og MDEA, med negligerbare mængder af dinitrosopiperazine (DNPZ) [6]. Nitrosamindannelsen for den sekundære amin PZ er mindst en størrelsesorden højere end for den primære MEA og den tertiære MDEA. Ethylendiamin, formyl amider og myresyre er alle blevet detekteret som nedbrydningsprodukter fra piperazin [13]. Solventblandinger af tertiære aminer eller sterisk hindrede aminer med piperazin forventes at resultere i den højeste nitrosamindannelse [7].

Methyldiethanolamine (MDEA):

Nitrosaminen N-nitrosodiethanolamin (NDELA) er et muligt nedbrydningsprodukt, som kan dannes ud fra MDEA. Derudover er det blevet observeret, at diethanolamin (DEA) udgør en stor andel af solvent nedbrydningsprodukterne for MDEA. Yderligere er aminosyren bicine blevet observeret som nedbrydningsprodukt fra MDEA.

Diethanol formamid, ethanol-methanol-formamid og dimethanol formamide er alle blevet foreslået som atmosfæriske nedbrydningsprodukter fra MDEA.

Monoisopropanolamin (MIPA):

MIPA er en primær amin, som danner ustabile nitrosaminer. Nitrosamindannelsen sker derfor sandsynligvis fra sekundære aminer dannet ved nedbrydning af MIPA, ligesom for MEA [3].

Ved den termiske nedbrydning af MIPA forventes der at dannes 5-methyl-2-oxazolanone og 1-(2-Hydroxypropyl)-5-methyl-2-imidazolidinone [19].

2-amino-2methyl-1-propanol (AMP):

Acetone, 2,4-lutidine og 4,4-dimethyl-2-oxazolidinone er blevet observeret som de primære nedbrydningsprodukter fra oxidation af AMP [20].

Konklusion

Denne artikel beskriver mulige emissioner fra amin-baserede carbon capture-anlæg. Udover typen af amin-solvent afhænger dannelsen af nedbrydningsprodukter af en række faktorer, herunder sammensætningen af røggassen, for eksempel partikelkoncentrationen, CO_2 - og NO_x -indholdet, samt af driften af anlægget, herunder temperaturen af aminsolventet. Emissionerne vil både forekomme i gas- og partikelfase, og det er derved vigtigt at forstå, hvordan forskellige faktorer påvirker emissionerne af disse.

E-mail:

Christina Andersen: chan@forcetechnology.com

Referencer

1. ELPI+ measurements of aerosol growth in an amine absorption column: Mertens, J., Brachert, L., Desagher, D., Thielens, M. L., Khakharia, P., Goetheer, E., & Schaber, K. **2014**. International Journal of Greenhouse Gas Control, 23, 44-50.
2. Understanding ethanolamine (MEA) and ammonia emissions from amine based post combustion carbon capture: Lessons learned from field tests: Jan Mertens, Helene Lepaumier, Dominique Desagher, Marie-Laure Thielens, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013** 13, 72-77, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.013>.
3. Degradation and Emission Results of Amine Plant Operations from MEA Testing at the CO2 Technology Centre Mongstad: Anne Kolstad Morken, Steinar Pedersen, Eirik Romslo Kleppe, Armin Wisthaler, Kai Vernstad, Øyvind Ullestad, Nina Enaasen Flø, Leila Faramarzi, Espen Steinseth Hamborg, *Energy Procedia* **2017** 114, 1245-1262, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379>.

4. Understanding aerosol based emissions in a Post Combustion CO₂ Capture process: Parameter testing and mechanisms. Khakharia, P., Brachert, L., Mertens, J., Anderlohr, C., Huizinga, A., Fernandez, E. S., ... & Goetheer, E. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015** 34, 63-74.
5. Results from aerosol measurement in amine plant treating gas turbine and Residue Fluidized Catalytic Cracker flue gases at the CO₂ Technology Centre Mongstad: Lombardo, G., Fostås, B. F., Shah, M. I., Morken, A. K., Hvidsten, O. A., Mertens, J., & Hamborg, E. S. *Energy Procedia* **2017** 114, 1210-1230.
6. On-line monitoring and controlling emissions in amine post combustion carbon capture: a field test: Mertens, J., Knudsen, J., Thielens, M. L., & Andersen, J. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2012** 6, 2-11.
7. Investigation of aerosol based emission of MEA due to sulphuric acid aerosol and soot in a Post Combustion CO₂ Capture process: Purvil Khakharia, Leonie Brachert, Jan Mertens, Arjen Huizinga, Bernd Schallert, Karlheinz Schaber, Thijs J.H. Vlugt, Earl Goetheer *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013** 19, 138-144, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.08.014>.
8. Effects of Flue Gas Compositions on Nitrosamine and Nitramine Formation in Postcombustion CO₂ Capture Systems: Ning Dai and William A. Mitch *Environmental Science & Technology* **2014** 48 (13), 7519-7526 DOI: 10.1021/es501864a.
9. Degradation of amine-based solvents in CO₂ capture process by chemical absorption: Vega, F., Sanna, A., Navarrete, B., Maroto-Valer, M.M., & Cortés, V.J. **2014** *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 4(6), 707-733, <https://doi.org/10.1002/ghg.1446>.
10. Human and environmental impact assessment of postcombustion CO₂ capture focusing on emissions from amine-based scrubbing solvents to air: Veltman, K., Singh, B., & Hertwich, E.G. *Environmental science & technology*, **2010** 44(4), 1496-1502.
11. Human and environmental impact assessment of postcombustion CO₂ capture focusing on emissions from amine-based scrubbing solvents to air: Veltman, K., Singh, B., & Hertwich, E.G. *Environmental science & technology*, **2010** 44(4), 1496-1502.
12. Effects of NO_x in the flue gas degradation of MEA: Fostås, B., Gangstad, A., Nenseter, B., Pedersen, S., Sjøvoll, M., & Sørensen, A.L. *Energy Procedia*, **2011** 4, 1566-1573.
13. Oxidative degradation of aqueous amine solutions of MEA, AMP, MDEA, Pz: A review: Fredriksen, S.B., & Jens, K.J. *Energy Procedia*, **2013** 37, 1770-1777.
14. Amine degradation in CO₂ capture. 3. New degradation products of MEA in liquid phase: amides and nitrogenous heterocycles: C. Guedard, A. Rey, V. Cuzuel, J. Brunet, B. Delfort, D. Picq, J. Dugay, J. Vial, V. Pichon, F. Launay, L. Assam, J. Ponthus, P.-L. Carrette *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2014** 29, 61-69.
15. Influence of Dissolved Metals on N-Nitrosamine Formation under Amine-based CO₂ Capture Conditions: Zimeng Wang and William A. Mitch, *Environmental Science & Technology* **2015** 49 (19), 11974-11981 DOI: 10.1021/acs.est.5b03085.
16. CO₂ capture with monoethanolamine: Solvent management and environmental impacts during long term operation at the Technology Centre Mongstad (TCM): Anne Kolstad Morken, Steinar Pedersen, Stein Olav Nesse, Nina Enaasen Flø, Kim Johnsen, Jane Karin Feste, Thomas de Cazenove, Leila Faramarzi, Kai Vernstad, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2019** 82 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.12.018>.
17. Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture: Stephanie A. Freeman, Jason Davis, Gary T. Rochelle, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2010** 4 (5), 756-761 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.009>.
18. Possible ways to minimize nitrosation reactions during post-combustion CO₂ capture process: Payal A. Chandan, Joseph E. Remias, Kunlei Liu, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2014** 31, 61-66, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.09.028>.
19. A study of thermal degradation of different amines and their resulting degradation products Eide-Haugmo, I., Lepaumier, H., da Silva, E.F., Einbu, A., Vernstad, K., & Svendsen, H.F. *1st Post Combustion Capture Conference* **2011** (p. 17-19).
20. A study of oxidative degradation of AMP for post-combustion CO₂ capture Wang, Tielin, and Klaus-J. Jens. *Energy Procedia* **2012** 23, 102-110.



STRANDMØLLEN

ESSENTIEL NÅR KVALITETEN SKAL TESTES

Hos Strandmøllen får du mere end bare gas. Du får løsninger på dine udfordringer i laboratoriet. Både de daglige og de mere langsigtede – uanset om det drejer sig om gaschromatografi, dokumentation, sporbarhed eller noget helt fjerde. Du møder fagfolk, som med omtanke, erfaring, viden og passion forstår kompleksiteten i din hverdag, og som med den sikreste hånd kan gøre en forskel og give dig den nødvendige kontrol.

STRANDMØLLEN – ESSENTIEL FOR FREMTIDEN

