



CO₂ kibocsátás csökkentése reaktív abszorpcióval

Nagy Dávid

Vegyészmérnök, harmadik évfolyam
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Épületgépészeti és Gépészeti Eljárástechnika Tanszék

Témavezető: Dr. Láng Péter

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Épületgépészeti és Gépészeti Eljárástechnika Tanszék
Tanszék vezető



2011.

Tartalomjegyzék

1	Bevezető.....	4
2	Irodalmi összefoglaló	5
2.1	Az egyensúlyi- és entalpiamodellel	5
2.2	Félüzemi kísérletek.....	5
2.2.1	A félüzemi berendezés	5
2.2.2	Elvégzett vizsgálatok.....	7
2.3	A folyamat módosítási lehetőségei	8
3	Számítások	10
3.1	A számítás módszere, ChemCAD modell.....	10
3.2	A modell validálása	13
3.3	A műveleti paraméterek hatásának vizsgálata.....	14
3.3.1	Az abszorber műveleti paramétereinek vizsgálata.....	15
3.3.2	A sztripper műveleti paramétereinek vizsgálata	18
3.3.3	Az egész rendszer műveleti paramétereinek vizsgálata.....	24
3.4	Tányérok közötti hűtés.....	29
4	Összefoglalás.....	30
5	Irodalom jegyzék.....	31

1. Bevezető

Az üvegházhatás a légkör hőmegtartó tulajdonsága, amit nagymértékben befolyásol a légkört alkotó gázelegy összetétele. Maga az üvegházhatás a földi élet alapja, enélkül átlagosan 30 °C-al lenne hidegebb a Föld felszíne. Az ipari forradalommal elkezdődött a fosszilis tüzelőanyagok pazarló felhasználása, ezáltal az üvegházhatású gázok (szén-dioxid, metán, dinitrogén-oxid) feldúsult a légkörben. Ez a bolygó fokozatos felmelegedéséhez vezetett, ami a jelenlegi fauna és flóra beláthatatlan változását okozhatja.

Az üvegházhatású gázok közül a CO₂-koncentráció növekedése a legjelentősebb. Az erőművek CO₂ kibocsátásának csökkentésére számos módszer létezik (vizes mosás, reaktív mosás, membrán szeparáció). A CO₂ leválasztása és tárolása (CCS, Carbon Capture and Storage) az egyik legaktuálisabb és legfontosabb kutatási téma napjainkban.

Az abszorpció (gázok szelektív elnyelése folyadékban) régóta jól ismert és elterjedt művelet; jól tervezhető és modellezhető. Ez az egyik oka annak, hogy az abszorpciós technikákat előnyben részesítik a füstgázok CO₂ mentesítésében. A leggyakrabban vizsgált megoldás MEA (monoetanol-amin) - víz eleggyel történő mosás. Nagy hatékonyságú, viszont az elnyelt szén-dioxid kihajtása (sztrippelése) az abszorbens folyadékból nagyon energiaigényes folyamat.

Munkám célja egy abszorber-sztripper rendszer vizsgálata szimulációval, elsősorban az energiaigény csökkentési lehetőségek tanulmányozása.

Felépítettem egy abszorber-sztripper rendszer modelljét a ChemCAD professzionális folyamatszimulátor alkalmazásával. Az elkészült modellt validáltam irodalmi félüzemi kísérleti eredményekkel (Mangalapally & Hasse, 2011).

Megvizsgáltam a legfontosabb műveleti paraméterek hatását (nyomás, L/G arány, az abszorbens MEA koncentrációja, a betáplálás hőmérséklete stb.) először az egyes kolonnákra, majd az egész rendszerre. Megvizsgáltam tényérok közötti hűtés (Cousins et al., 2011) lehetőségeit és annak előnyeit is.

2. Irodalmi összefoglaló

Először ismertetem az alkalmazott egyensúlyi- és entalpiaszámító modellt. Ezután bemutatom azt a félüzemi berendezést, amin végzett mérések eredményeit a modell validálásához felhasználtam, valamint a mérési eredményeket és az azokból levonható következtetéseket (Mangalapally és Hasse, 2011). Végül leírom, hogy eddig milyen folyamatmódosítási lehetőségeket ismertettek az irodalom a regenerálási energia csökkentésére (Cousins et al., 2011).

2.1 Az egyensúly- és entalpiaszámítási modell

Az egyensúlyi számításokhoz az „AMIN” modellt használtuk (Chemstation, 2000). Ez a modell az aminokat, széndioxidot, kénhidrogént és vizet tartalmazó rendszerek leírására alkalmas. Figyelembe veszi a CO_2 és a H_2S szabad oldatbeli koncentrációját. Az egyensúlyi gőznyomást a Henry konstansokból és a szabad oldatbeli koncentrációkból számolja. A C3-nál nehezebb komponensek egyensúlyi állandóit az SRK vagy a UNIFAC modellből számítja a program.

A gőzentalpiákat az SRK modellel, a folyadékalntalpiák számításánál a H_2S és a CO_2 abszorpciós hőjét a Crynes-Madox módszerrel számítjuk.

2.2 Félüzemi kísérletek

A kaiserslauterni egyetem félüzemi kísérleti berendezését (Mangalapally és Hasse, 2011) modelleztem.

2.2.1 A félüzemi berendezés

A félüzemi berendezés vázlatát a 2.1. ábra szemlélteti. A füstgázt („flue gas”) egy gázégőből nyerik, ez 30-150 kg/h füstgáz tud előállítani (100 kg/h felett az abszorber elárasztódik). A CO_2 parciális nyomásának tág határok közötti változtatásához a sztripper fejtermékének egy részét visszavezetik a technológia elejére. Szolvensnek 30 m/m%-os MEA-víz elegyet használtak.

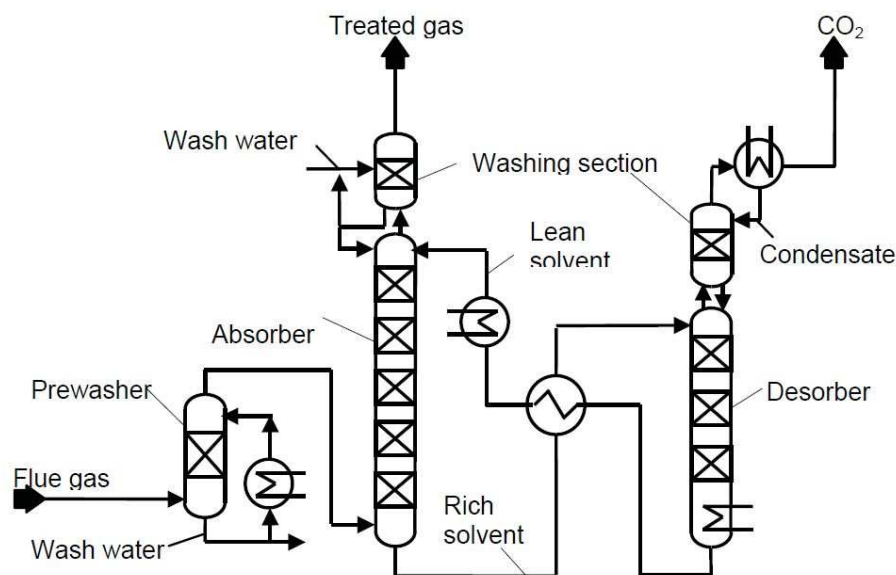
A füstgáz először egy előmosóba („prewasher”) kerül, amely 0,125 m-es belső átmérőjű töltött oszlop, a Mellapak 250.Y töltet magassága 0,42 m. Direkt hűtőként működik. A füstgáz az előmosóban vízgőzzel telítődik, így kisebb lesz a vízelragadás a későbbiek folyamán.

Az előmosóból füstgáz az abszorberbe („absorber”) érkezik. Az abszorber is töltetes oszlop. A töltet magassága 4,25 m, típusa Sulzer BX500. A töltet 5 egyforma szekcióból épül fel. Az oszlop belső átmérője 0,125 m. Az abszorberre egy mosószakaszt („washing section”) is építettek, ez 0,42 m-es Mellapak 250.Y töltetet tartalmaz. Az oszlopból kivezetett vízzel és friss pótvízzel („wash water”) mossák, így csökkentve az amin veszteséget (a pótvíz az amin oldat betöményedése ellen is véd). A füstgáz a legalsó, a sztripperből érkező szegény szolvens („lean solvent”) a legfelső tányérra lép be (a mosószakasz alá). Fejterméke a CO₂ mentesített füstgáz („treated gas”)

A sztripper („desorber”) az abszorberhez hasonlóan BX500-as töltetet tartalmaz. A töltet magassága viszont csak 2,55 m (3 szakasz), belső átmérője 0,125 m. Ugyanolyan mosószakaszt tartalmaz, mint az abszorber. A mosást a fejtermékből lekondenzáltatott vízzel („condensate”) végzik. A lekondenzált víz egy részét kivezetik a rendszerből, ezzel tartják állandó szinten a rendszer víztartalmát. A visszaforraláshoz elektromos fűtést használnak. A CO₂-ben dús szolvens („rich solvent”) a legfelső szinten, közvetlenül a mosószakasz alatt lép be az oszlopba. Fejterméke a kinyert CO₂.

A sztripper fenéktermékével (szegény szolvens) előbb előmelegítik a gazdag szolvenst (szolvens hőcserélő), majd egy utóhűtővel tovább hűtik.

A stacionárius állapot beállításához az abszorberben a folyadék szintet állandó értéken tartják egy szivattyú segítségével. A kinyerés szabályozását a sztripper fűtésének kézi állításával biztosítják.



2.1. ábra. A kaiserslauterni félüzemi berendezés sémája.

2.2.2 Elvégzett vizsgálatok

A félüzemi berendezésen a fajlagos energiaigény csökkentésének lehetőségeit vizsgálták. A három paraméter közül egyszerre egyet változtattak, a másik kettőt állandó értéken tartva:

- az L/G arányt
- az oszlop terhelését
- és a CO₂ kinyerést.

Az L/G arányt úgy változtatták, hogy konstans füstgáz áram mellett módosították a rendszerben keringő szolvens mennyiségét. A kísérletet két különböző CO₂ parciális nyomás (54 és 102 mbar) mellett is elvégezték. Mindkét esetben a kapott L/G-E_{fajlagos}(fajlagos energia igény) görbe minimumot mutatott. Ennek oka, hogy kis L/G érték mellett nagy a regenerálás energiája, míg nagy L/G érték esetén növekszik az oldat felmelegítéséhez szükséges energia. 54 mbar-os CO₂ parciális nyomás mellett 1, míg 104-nél 2,5 [kg/kg] L/G aránynál volt az optimum.

Az oszlop terhelésének változtatásához az L/G arányt és a kinyerést tartották konstans értéken. Így módon a kinetikát tudták vizsgálni, ugyanis a termodinamikai viszonyok nem változtak. A terhelés növekedésével a fajlagos energiaigény egyenletesen nőtt (F-faktor-E_{fajlagos} diagram).

A CO₂ kinyerésének változtatásánál a visszaforráló teljesítményét módosították, míg minden más műveleti paramétert konstans értéken tartottak. A mérési eredmények szerint

(összehasonlítva az itteni mérést egy régebbi, azonos körülmények között végzett méréssel) az alkalmazott új töltetnél a fajlagos energiaigény alig nő a kinyeréssel, míg egy régebbi töltetnél jelentős energiaigény növekedést tapasztaltak.

2.3 A folyamat módosítási lehetőségei

Öt folyamatmódosítási lehetőséget írok le (Cousins et al., 2011). Ezeket már vizsgálták modellezés segítségével:

- tányérközi hűtés
- áramok megosztása
- gazdag szolvens megosztása
- gőz kompresszió
- hő integráció.

A kinyerést végig konstans 85%-on tartották, a relatív energia nyereségeket közlöm ehhez az esethez képest.

A tányérközi hűtés (Aroonwilas & Veawab, 2007) lényege, hogy az abszorber egyik tányérjáról az összes folyadékot kivezetjük, lehűtjük, majd visszavezetjük az oszlopba. Mivel a CO₂ abszorpciója exoterm folyamat a hőmérséklet az abszorberben lefelé haladva folyamatosan növekszik. Ez –bár a reaktív abszorpció sebességét növeli- jelentősen lecsökkenti a hajtóerőt. Az oszlopból kivezetve a folyadékot és azt -a reakció kinetika és dinamika közötti kompromisszumot jelentő- 40 °C-ra visszahűtve javítható az abszorpció. A tányérközi hűtést az oszlop alsó szakaszán érdemes elvégezni, ugyanis itt csökken le annyira a folyamat hajtóereje, hogy érdemes legyen ezt kivitelezni. Ezzel a visszaforráló hőjének 6,4%-át lehetett megspórolni.

Az áramok megosztásánál (Shoeld, 1934) mindkét oszlop középső szakaszából kiveszik a folyadékfázis egy részét, és bevezetik azt a másik oszlop középső szakaszába. Ezzel, bár nem használják ki a teljes oldószer kapacitást (félig telített és félig sztrippelt oldószer) az oszlopok hőmérséklet profilját jelentősen javítani tudják, így az átlagos hajtóerők növekszenek, az abszorpció és a sztrippelés hatékonyabb lesz. Fontos a megfelelően megtervezett előmelegítés és lehűtés, nehogy ne a megfelelő állapotban lépjen be az oldat a kolonna adott szakaszára (az abszorberben melegedést, vagy a sztripperben visszahűlést okozva). A visszaforráló hőjének 11,6%-át sikerült megtakarítani.

A gazdag szolvens megosztása (Eisenberg & Johnson, 1979) esetén az abszorber fenéktermékének egy részét egy előmelegítőn keresztül a sztripper középső szakaszába vezetik, míg az abszorber fenéktermékének másik részét előmelegítés nélkül az abszorber tetejébe viszik. Így a középső szakaszban képződő gőz a felső szakaszba vezetett oldat előmelegítésére és sztrippelésére fordítódik. Ennek segítségével a visszaforráló teljesítmény szükséglete csökkenthető. Úgy találták, hogy az oldat 30%-át optimális az oszlop tetejébe előmelegítés nélkül bevezetni. Ezzel a visszaforráló hőigényének 10,3%-át lehetett megtakarítani.

Gőzkompresszió (Benson & McRea, 1979) alatt azt értjük, amikor a sztripper egyik részéből a gőzt vagy folyadékot vesznek ki (a folyadékot flashingnek vetik alá), a gőzt komprimálják, majd visszavezetik az oszlopba, vagy a kondenzációs hőjét használják a visszaforráló hőszükségletének csökkentésére. A cikk ezek közül a szegény szolvens flash-elésével, majd kompressziójával foglalkozik. Itt a megfelelő gőz hőmérsékletet és a telítettséget a komprimálással és víz befecskendezéssel együtt oldják meg. 19%-os energia csökkenést jelenthet a visszaforrálónál.

A hő integráció során a rendszerben a hűtendő és fűtendő áramokat összekapcsoljuk. Így a hőt egymásnak adják át, nincs szükség további külső hideg vagy meleg energia felhasználására. Lehetőség van az abszorber fenéktermékét a sztripper fenékterméke mellett annak fej gőzével is előmelegíteni. Mindkettő magasabb hőmérsékletű, mint az abszorber fenékterméke, és mindkettőt hűteni kell, míg az abszorberből kilépő gazdag szolvenst forrponton szokás betáplálni a sztripperbe. A hőintegráció bizonyult a legkisebb sikerűnek, a visszaforráló hőigényének 2,8%-át lehet így megtakarítani.

3. Számítások

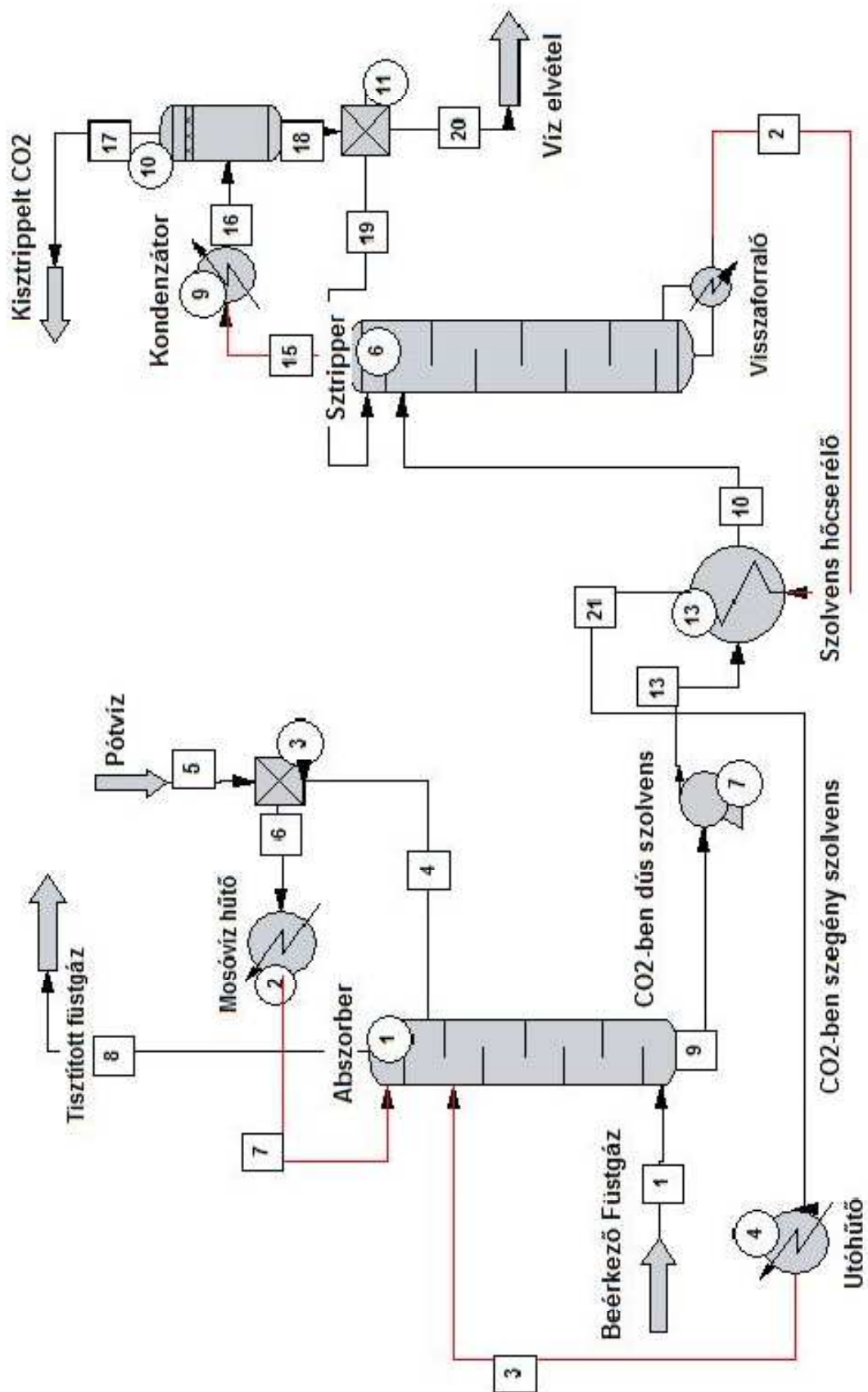
Ebben a fejezetben először a számítás módszerét írom le, az összeállított ChemCAD modellt mutatom be, majd az előző fejezetben bemutatott félüzemi kísérleti eredményekkel validálom azt. Megvizsgálom a legfontosabb műveleti paraméterek hatását az egyes oszlopok, majd az egész rendszer működésére.

3.1 A számítás módszere, ChemCAD modell

A félüzemi kísérlet során használt abszorber (3.1. ábra, 1-es készülék) töltetmagassága 4,25 m magas. A töltet katalógus szerinti HETP-je 0,25 m. Ehhez csatlakozik egy mosószakasz, ami 0,42 m. A mosószakasz töltetének HETP-je 0,4 m. Ennek megfelelően az abszorberben 17-es elméleti tányérszámot állítottam be. A legalsó tányérra érkezik a CO₂-ben dús füstgáz (1-es áram). Összetétele a 3. fejezetben leírt félüzemi kísérletével megegyezik. A CO₂-ben szegény szolvens betáplálása (3-as áram) felülről a 3. elméleti tányérra történik, a mosószakasz alá, a 2. tányérról folyadékot veszünk el (4-es áram). Az elvett folyadékot összekeverjük hideg vízzel (2. ábra, 5-ös áram), majd egy hőcserélővel (2-es készülék) tovább hűtjük. A hideg folyadékelegyet az 1. tányérra tápláljuk vissza (ez az abszorber hűtése). Az oszlop fejterméke a CO₂ mentes füstgáz (8-as áram), fenékterméke a CO₂-ben dús szolvens (9-es áram). Az abszorber fejnnyomása 1033,74 mbar, a nyomásesése pedig 29 mbar.

A sztripper (6-os készülék) töltetmagassága 2,55 m. Ugyanolyan a töltet van benne, mint az abszorberben, így a HETP értéke itt is 0,25 m. Erre is van telepítve egy mosó, ugyanaz a konstrukció, mint az abszorberben. Így a sztripper szétválasztó képessége 11 elméleti tányér. A belépő, forrpontra melegített, CO₂-ben dús szolvens a 2. tányérra érkezik. A visszaforrálónál a fenéktermék (2-es áram) tömegáramát specifikáltam. A fejterméket visszahűtjük (9-es készülék), a kilépő áram hőmérsékletét specifikáltam. A leválasztott víz egy részét visszavezetjük az oszlopba (19-es áram) az 1. tányérra, a fennmaradó mennyiséget pedig a rendszerből elvezetjük (20-as áram).

A rendszer része még egy szivattyú (7-es készülék), ami az abszorberből kilépő folyadékáram nyomását növeli meg a sztripper belépő nyomására, valamint egy szolvens hőcserélő (13-as készülék), ami az abszorber és a sztripper fenékterméke közötti hőcserét biztosítja. A hőcserélőre specifikációnak a CO₂-ben gazdag szolvens kilépő hőmérséklete lett megadva. A szegény szolvens abszorberbe belépő hőmérsékletét a megfelelő értékre (39,8 °C) a külön erre a célra beépített hőcserélővel, az utóhűtővel érjük el (4-es készülék).



3.1. ábra. A CC modell folyamatábrája.

A modellezéshez használt specifikációkat a 3.1. táblázat tartalmazza.

A nyers füstgáz paraméterei		
CO ₂	[m/m %]	8,2
N ₂	[m/m %]	73,7
O ₂	[m/m %]	11,8
H ₂ O	[m/m %]	6,3
Tömegáram	[kg/h]	76
Hőmérséklet	[°C]	46,31
Nyomás	[bar]	1,034
A rendszerben keringő szolvens adatai		
Tömegáram	[kg/h]	50
MEA tartalom	[m/m %]	33
Víz tartalom	[m/m %]	67
Az abszorberbe belépő mosóvíz		
Tömegáram	[kg/h]	0,88
Hőmérséklet	[°C]	15
Abszorber		
Fejnyomás	[bar]	1,0047
Nyomáscsökkenés	[bar]	0,029
Oldalelvétel (4-es áram)	[kg/h]	37
Hűtő kilépő hőmérséklete	[°C]	12,5
Sztripperek		
Fejnyomás	[bar]	2
Nyomáscsökkenés	[bar]	0,02
Fenéktermék árama	[kg/h]	50
Hűtő kilépő hőmérséklete	[°C]	14
Reflux árama	[kg/h]	15,26
Hőcserélők		
Szolvens hőcserélő, gazdag szolvens kilépő hőmérséklete	[°C]	106,8
Utóhűtő kilépő hőmérséklete	[°C]	39,8
Szivattyúk		
13-as áram nyomása	[bar]	2,67

3.1. táblázat. A modell specifikált paramétereinek értéke.

3.2 A modell validálása

A szimulációval kapott eredményeket összevetettem a kísérleti üzemi adatokkal. A termékek adatait a 3.2. a belső anyag- és energiaáramok értékeit pedig az 3.3. táblázat tartalmazza.

		CC- szimuláció	Félüzemi kísérlet
Tisztított füstgáz			
CO ₂	[m/m %]	2,0	1,6
MEA	[m/m %]	0,0	0,0
H ₂ O	[m/m %]	7,7	7,3
N ₂	[m/m %]	77,9	78,5
O ₂	[m/m %]	12,5	12,6
Tömegáram	[kg/h]	71,9	70,7
Hőmérséklet	[°C]	48,7	48,0
CO ₂ termék			
CO ₂	[m/m %]	99,7	99,6
MEA	[m/m %]	0,0	0,0
H ₂ O	[m/m %]	0,3	0,4
N ₂	[m/m %]	0,0	0,0
O ₂	[m/m %]	0,0	0,0
Tömegáram	[kg/h]	4,79	5,11
*Hőmérséklet	[°C]	14,0	15,28
Víz kivétel			
MEA	[m/m %]	0,0	0,0
H ₂ O	[m/m %]	99,6	100,0
CO ₂	[m/m %]	0,4	0,0
Tömegáram	[kg/h]	0,21	0,35
Hőmérséklet	[°C]	14,0	13,4

3.2. táblázat. A szimuláció és a félüzemi kísérlet termékei.

Megállapítható, hogy a félüzemi kísérlet modellezése jól sikerült. A mért és számított eredmények jó egyezést mutatnak. A *-al jelölt sornál azért van eltérés, mert a félüzemi kísérlet során a visszahűtött fejterméknél a CO₂ (gáz) és a lecsapódott víz nem voltak azonos

hőmérsékletűek. A félüzemi kísérlet során a mért CO₂ kinyerésnél (82%), a szimulációval számolt valamivel kisebb (77%).

		CC-szimuláció	Félüzemi kísérlet
CO ₂ -ben dús szolvens (az abszorber után)			
CO ₂	[m/m %]	10,3	9,7
MEA	[m/m %]	29,1	30,0
H ₂ O	[m/m %]	60,6	60,2
Tömegáram	[kg/h]	55,0	55,2
Hőmérséklet	[°C]	46,2	45,0
CO ₂ -ben szegény szolvens (a sztripper után)			
CO ₂	[m/m %]	1,8	0,9
MEA	[m/m %]	32,0	32,2
H ₂ O	[m/m %]	66,2	66,9
Tömegáram	[kg/h]	50	50
Hőmérséklet	[°C]	120,2	122,5
Hőáramok			
Mosóvíz hűtő	[MJ/h]	-6,52	-6,65
Utóhűtő	[MJ/h]	-1,43	-0,50
Kondenzátor	[MJ/h]	-41,17	-41,89
Visszaforraló	[MJ/h]	50,83	57,86
Szolvens hőcserélő	[MJ/h]	*	N.A.

3.3. táblázat. A szimuláció és félüzemi kísérlet belső anyag- és hőáramai.

A belső anyag-, és energiaáramok mért és számolt értékei is közel azonosak. Eltérést okoz az, hogy nincs elég adatunk ahhoz, hogy a hőveszteséggel számoljunk. A kapott egyezés mellett a modellt alkalmasnak tekinthetjük arra, hogy vizsgáljuk vele a műveleti paraméterek hatását.

3.3 A műveleti paraméterek hatásának vizsgálata

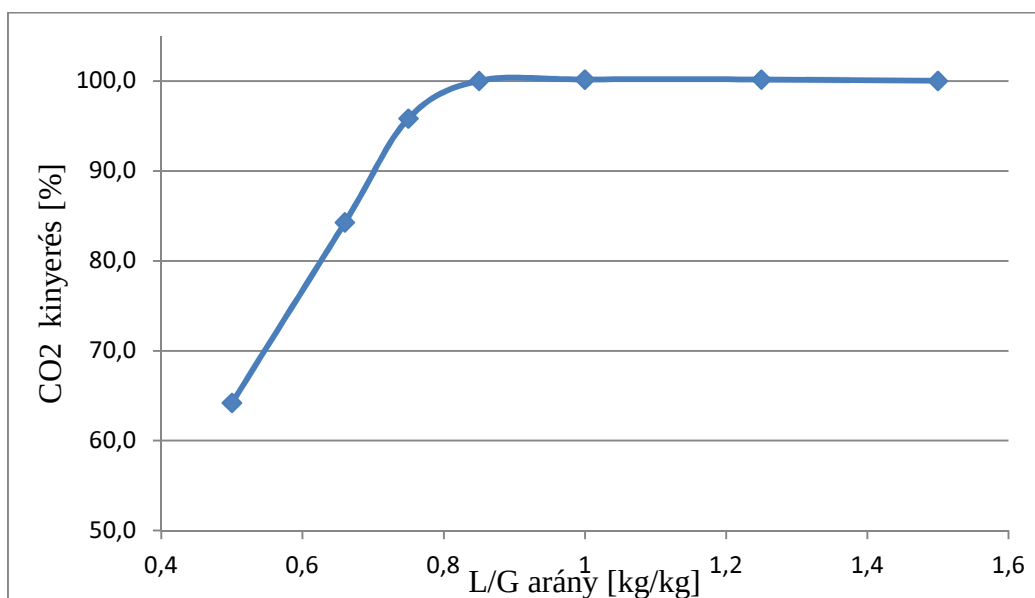
Célunk az, hogy megtudjuk, hogy a különböző paraméterek változtatása hogyan hat a berendezés működésére. A vizsgálatot először az abszorberre, majd a sztripperre, végül az egész rendszerre végeztem el. Ezeknek az eredményeknek a felhasználásával lehetőség van jobb, energiatakarékosabb rendszerek tervezésére.

3.3.1 Az abszorber műveleti paramétereinek vizsgálata

Az abszorber beállításának változtatását végezzük el, a CO₂ kinyerést követjük nyomon. A következő paraméterek hatását vizsgáltam meg:

- L/G viszony
- Nyomás
- A szegény szolvens MEA koncentrációja
- Elméleti tányérszám.

Amint az várható volt az abszorpciót javítja az L/G arány növelése, amint az a 3.4. táblázatból és a 3.2. ábráról is látszik. 0,9-es L/G viszony után az abszorpció már nem javul számottevően, így e fölé nem érdemes növelni.

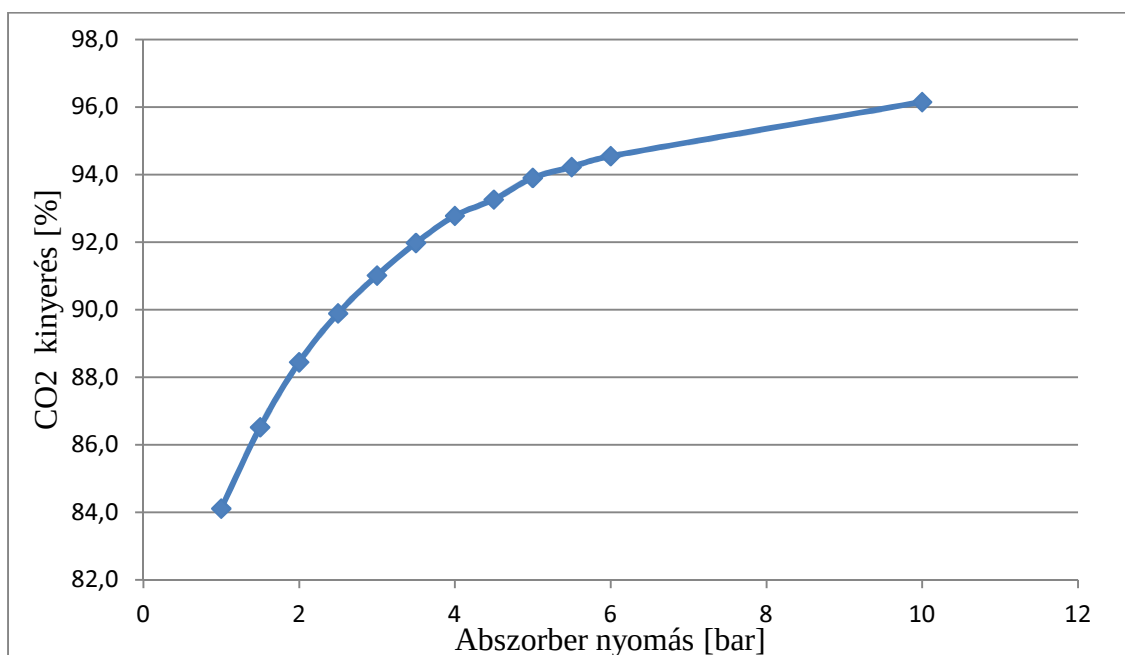


3.2. ábra. Az L/G viszony hatása a CO₂ kinyerésre az abszorberben.

L/G viszony [kg/kg]	CO ₂ kinyerés [%]
0,5	64,2
0,66	84,3
0,75	95,8
0,85	100,0
1,00	100,0
1,25	100,0
1,5	100,0

3.4. táblázat. Az L/G viszony hatása az CO₂ kinyerésre az abszorberben

Az oszlop nyomásának növelése segíti az abszorpciót (3.5. táblázat és 3.3. ábra). Ehhez viszont nagy mennyiségű gázt kell komprimálni, majd visszahűteni. Ez jelentős energiaigény-növekedést jelent.

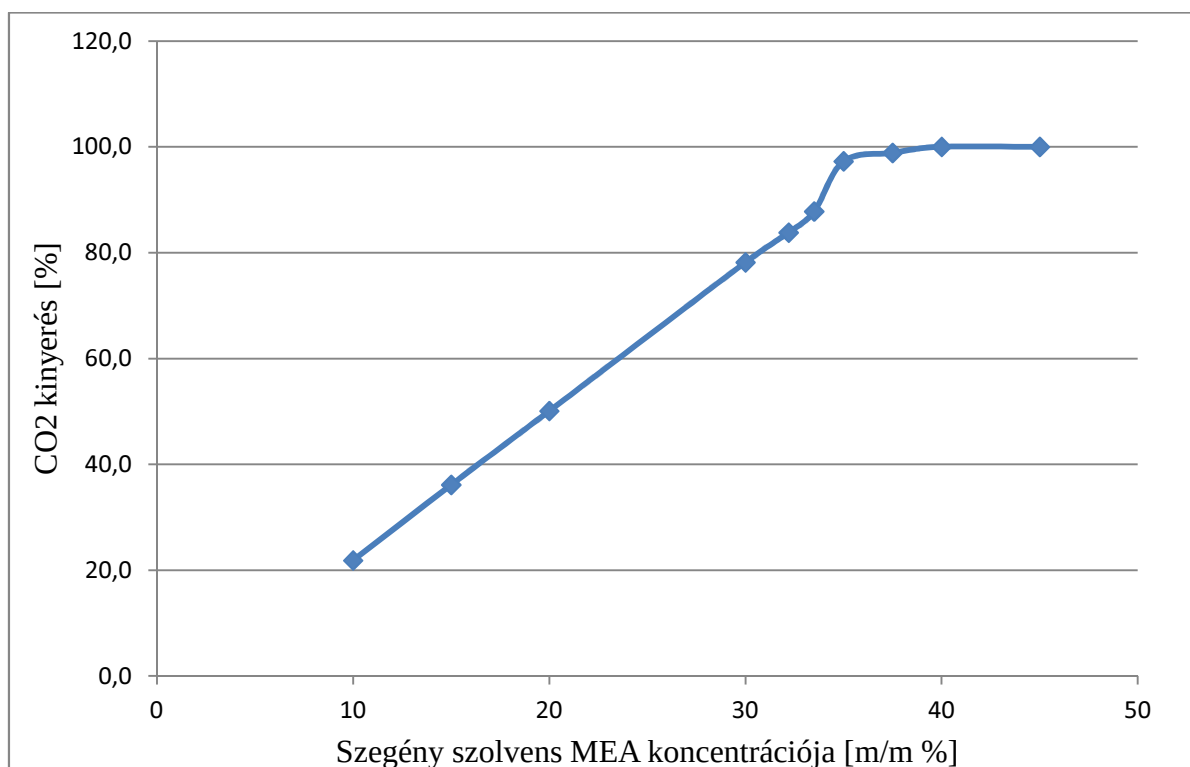


3.3. ábra. Az oszlopnyomás hatása az CO₂ kinyerésre az abszorberben

Oszlop nyomás [bar]	CO ₂ kinyerés [%]
1	84,1
1,5	86,5
2	88,4
2,5	89,9
3	91,0
3,5	92,0
4	92,8
4,5	93,3
5	93,9
5,5	94,2
6	94,5
10	96,1

3.5. táblázat. Az oszlopnyomás hatása az CO₂ kinyerésre az abszorberben

A szolvens MEA tartalmának növelése (3.5. táblázat, 3.4. ábra) segíti az abszorpciót. A nagyobb MEA tartalom eltolja az egyensúlyt a MEA és CO₂ közötti reakcióban a termék képződés irányába.

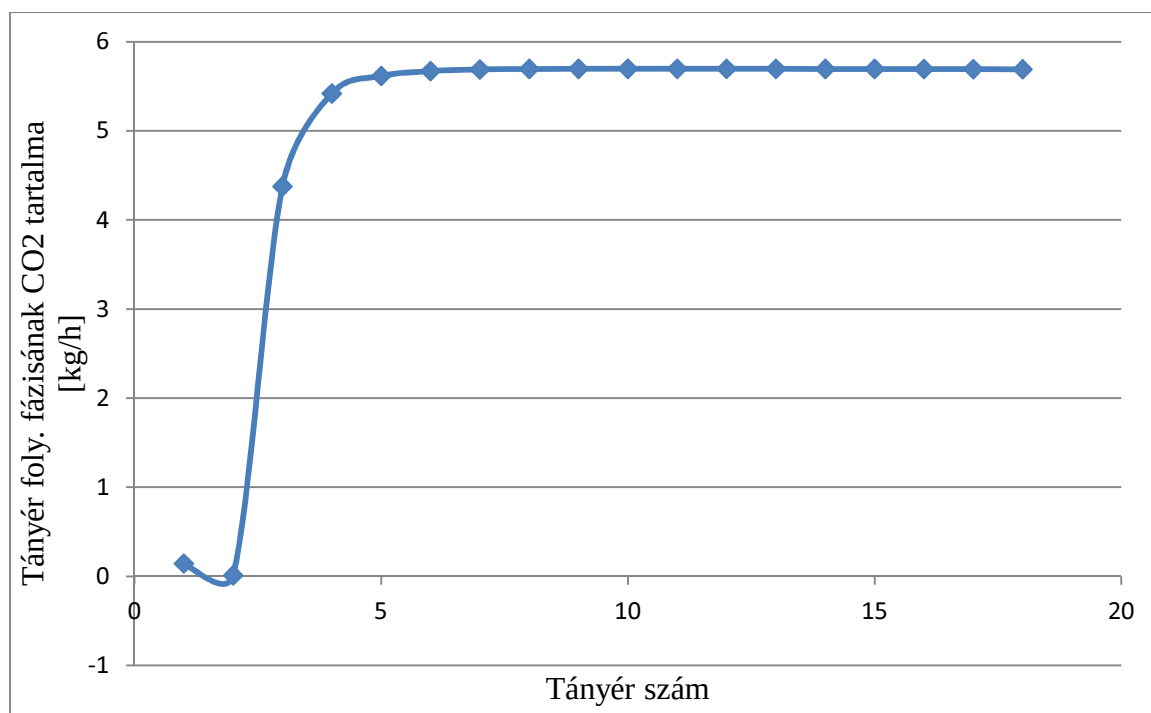


3.4. ábra. A szegény szolvens MEA koncentrációjának hatása a CO₂ kinyerésre az abszorberben

A szegény szolvens MEA tartalma [m/m %]	CO ₂ kinyerés [%]
10,0	21,8
15,0	36,1
20,0	50,1
30,0	78,2
32,2	83,8
33,5	87,8
35,0	97,3
37,5	98,9
40,0	100,0
45,0	100,0

3.6. táblázat. A szegény szolvens MEA tartalmának hatása.

A műveleti paramétereken kívül vizsgáltam még az egyes tányérok működését is a koncentráció-profil alapján. A 3.5. ábrán látható, hogy 6. tányér után már gyakorlatilag nem növekszik a folyadékfázis CO_2 tartalma. Ez azt jelenti, hogy már 7-8 elméleti tányér is elég lenne az oszlopba. (Ami a jelenleginek kb. a felét jelenti.)



3.5. ábra. A CO_2 tömegáramának változása az abszorberben.

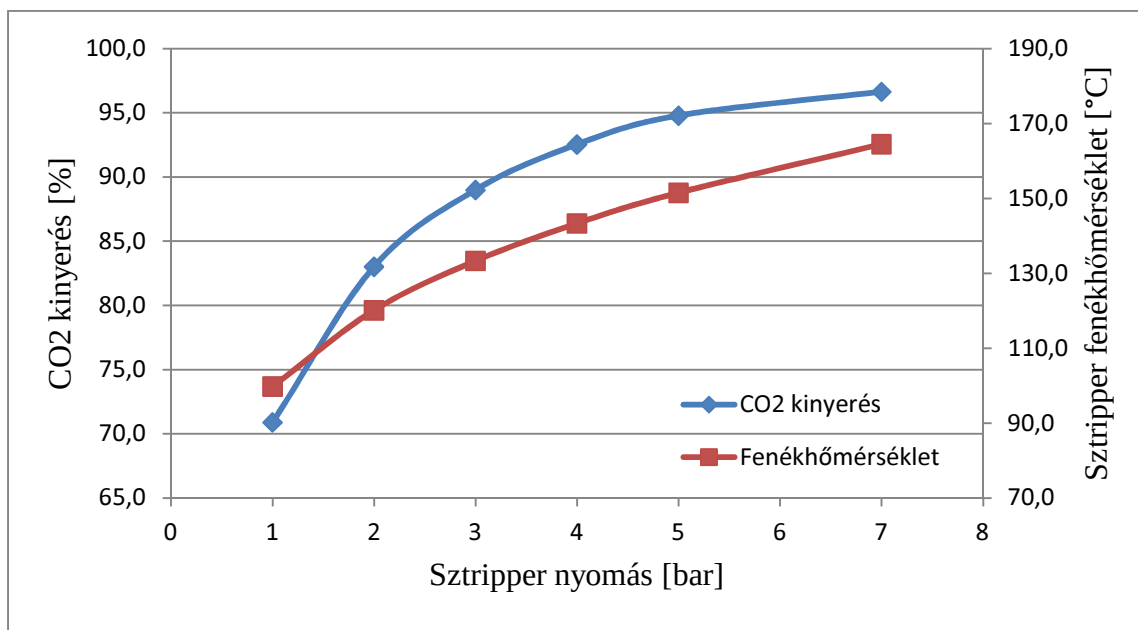
3.3.2 A sztripper műveleti paramétereinek vizsgálata

A sztripper műveleti paramétereit változtatjuk, a CO_2 kinyerést követjük nyomon. Az alábbi paraméterek hatását vizsgáltam:

- a sztripper nyomása
- a kondenzátor hőmérséklete
- a betáplálás hőmérséklete
- a betáplálás MEA koncentrációja

A műveleti paramétereken kívül vizsgáltam az elméleti tányérszám változtatásának a hatását.

A nyomás növelése segíti a deszorpciót (3.7. táblázat és 3.6. ábra). Ennek oka, hogy a növekvő oszlopnymás miatt az elpárologtatáshoz magasabb hőmérsékletre van szükség. A magasabb hőmérséklet miatt a CO₂ tenziója növekszik, és a reakció is gyorsabb lesz. A kettő együttes hatása azt okozza, hogy csökken az oldat CO₂ tartalma annak ellenére is, hogy a nyomás növelése a fizikai abszorpciónak kedvezne.

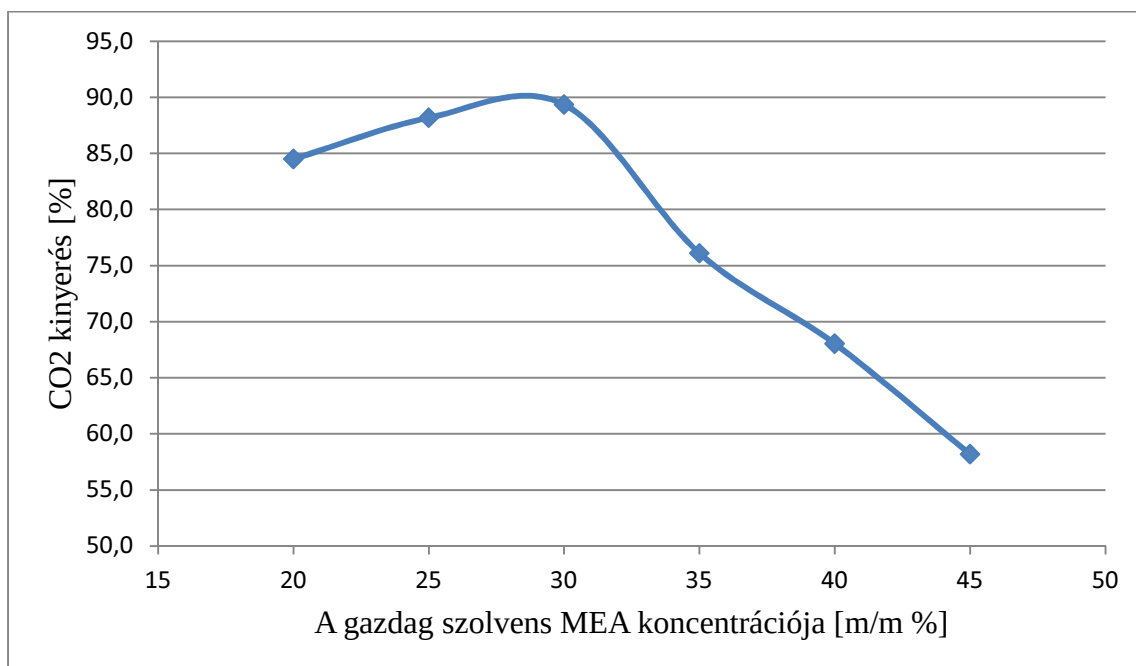


3.6. ábra. Az oszlopnymás hatása a CO₂ kinyerésre a sztripperben.

Oszlopnymás [bar]	CO ₂ kinyerés [%]	Fenékhőmérséklet [°C]
1	70,9	99,8
2	83,0	120,2
3	89,0	133,3
4	92,5	143,3
5	94,8	151,5
7	96,6	164,5

3.7. táblázat. Az oszlopnymás hatása a CO₂ kinyerésre a sztripperben.

A 30 m/m % MEA koncentráció felett a MEA gazdag szolvensbeni koncentrációjának növelése már rontja a kinyerést a sztrippelés során (3.8. táblázat és 3.7. ábra). Megnő a szabad MEA tartalom a szolvensben, ezáltal az egyensúlyt eltolja, a CO₂ egyensúlyi parciális nyomása kisebb lesz.

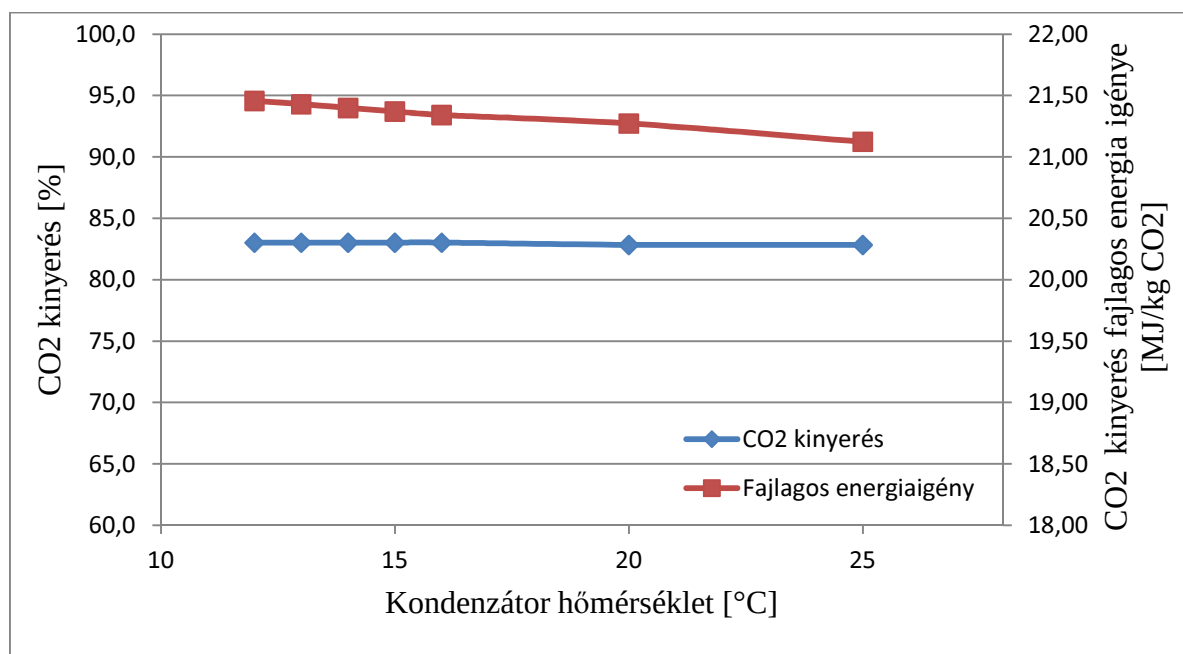


3.7. ábra. A gazdag szolvens MEA koncentrációjának hatása a sztrippelésre.

Gazdag szolvens MEA tartalma [m/m %]	CO ₂ kinyerés [%]
20	84,5
25	88,2
30	89,4
35	76,1
40	68,0
45	58,2

3.8. táblázat. A MEA tartalom hatása a CO₂ kinyerésre a sztrippelben.

A kondenzátor beállított hőmérséklete alapesetben 14 °C. Ha a (parciális) kondenzátorban kevesebb hőt vonunk el (kilépő hőmérséklete nő), akkor sem romlik jelentősen a CO₂ kinyerés (3.8. ábra, 3.9. táblázat), viszont a fajlagos energiafelhasználás csökken.

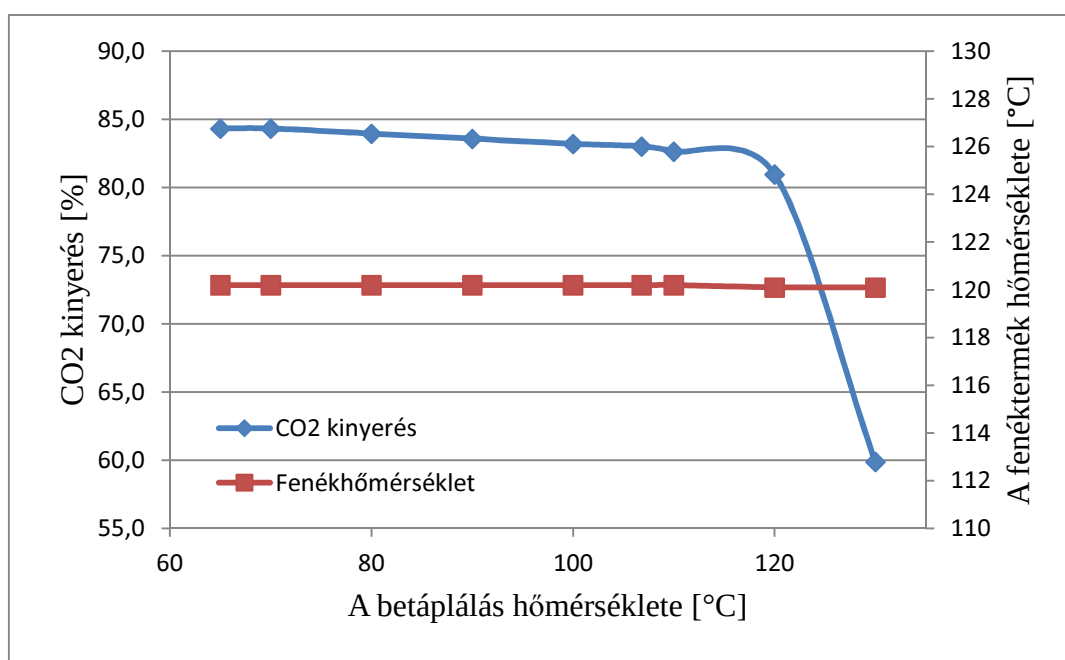


3.8. ábra. A kondenzátor hőmérsékletének hatása a CO₂ kinyerésre a sztripperben.

Kondenzátor hőmérséklet [°C]	CO ₂ kinyerés [%]	Visszaforraló energia igénye [MJ/kg CO ₂]	Kondenzátorban elvont hő [MJ/kg CO ₂]	Bruttó energia igény [MJ/kg CO ₂]
12	83,0	11,87	-9,59	21,46
13	83,0	11,85	-9,58	21,43
14	83,0	11,84	-9,56	21,40
15	83,0	11,83	-9,54	21,37
16	83,0	11,81	-9,53	21,34
20	82,8	11,79	-9,49	21,27
25	82,8	11,72	-9,41	21,12

3.9. táblázat. A kondenzátor hőmérsékletének hatása a CO₂ kinyerésre a sztripperben.

A betáplálás hőmérsékletének csökkentésével növekszik a CO₂ kinyerése (3.9. ábra, 3.10. táblázat). Ugyanakkor ez az energia hatékonyság szempontjából kérdéses. Az oszlop tetején táplálunk be, ha a betáplálás hidegebb, akkor a kondenzátorban kevesebb hőt kell elvonni. Ellenben rendszer szinten a betáplálást a sztripperből érkező szegény szolvenssel melegítjük elő, amit utána tovább hűtünk. Ha az előmelegítőben kevesebb hőt ad le a szegény szolvens, később többet kell elvonni belőle.

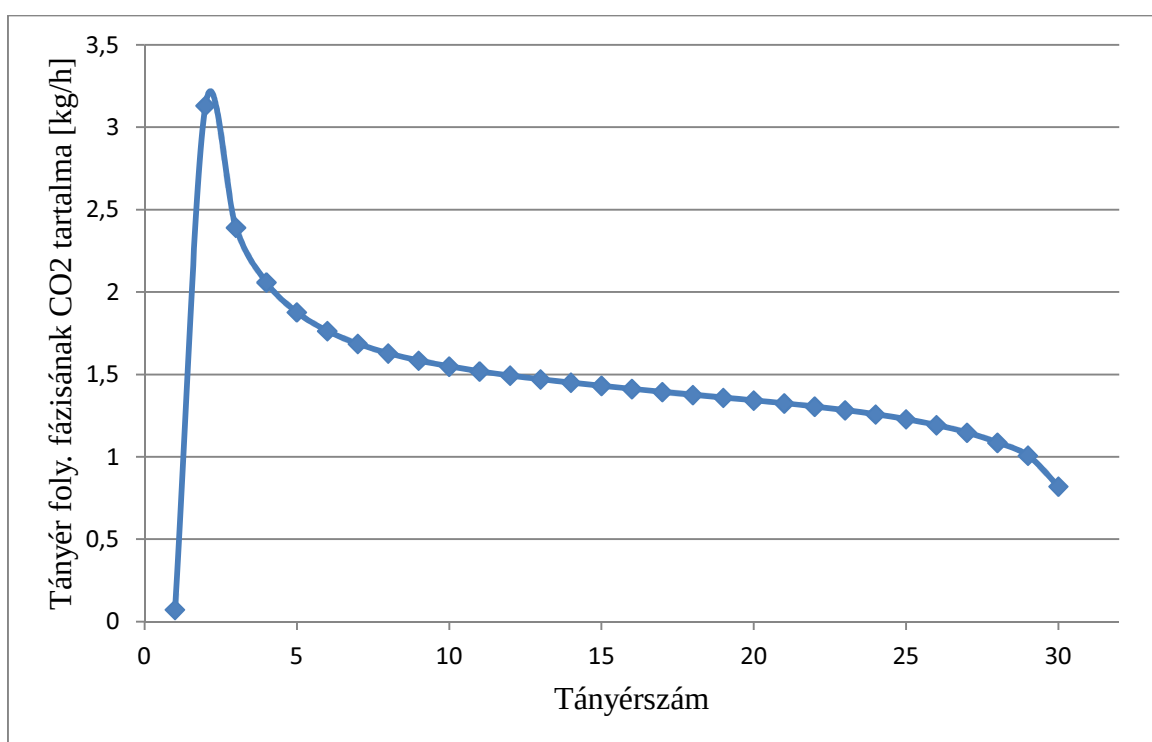


3.9. ábra. A betáplálás hőmérsékletének hatása a CO₂ kinyerésre a sztripperben.

Betáplálás hőmérséklete [°C]	CO ₂ kinyerés [%]	Fenékhőmérséklet [°C]
65	84,3	120,2
70	84,3	120,2
80	84,0	120,2
90	83,6	120,2
100	83,2	120,2
106,8	83,0	120,2
110	82,6	120,2
120	81,0	120,1
130	59,9	120,1

3.10. táblázat- A betáplálás hőmérsékletének hatása a CO₂ kinyerésre a sztripperben.

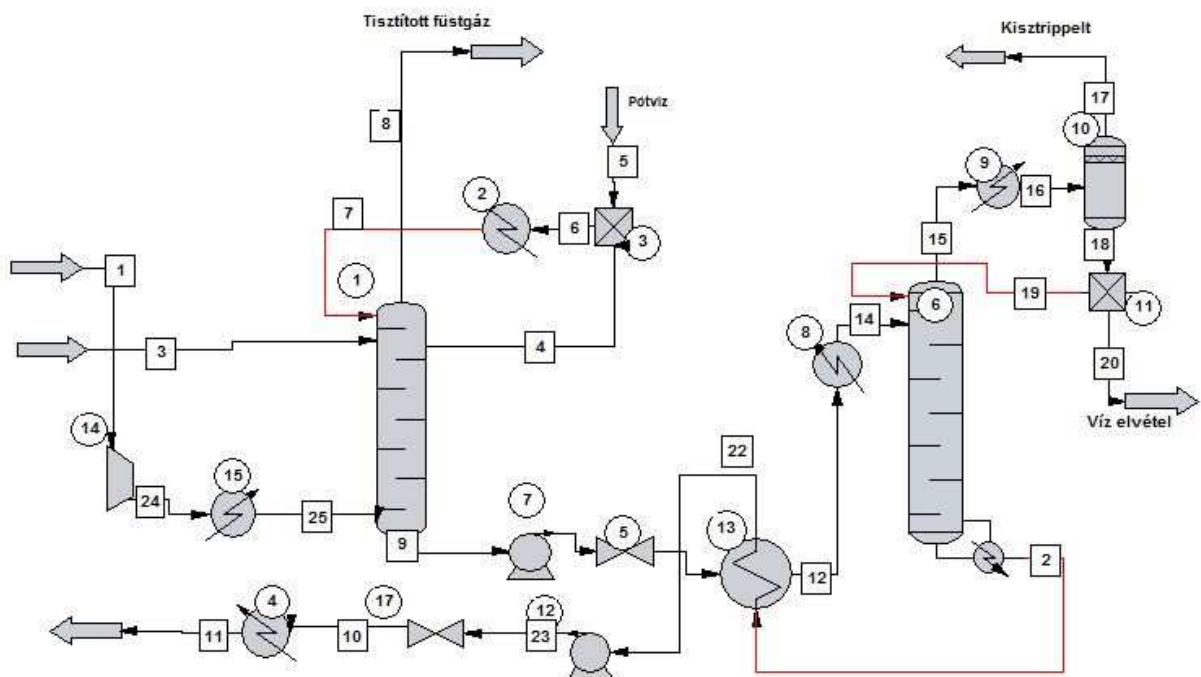
A betáplálási tányérról lefelé haladva a sztripper minden tányérján csökkent a CO_2 tömegárama, ezért megvizsgáltam az elméleti tányérszám változtatásának hatását azt közel a háromszorosára növelve. Ezzel az CO_2 kinyerése 82,8%-ról 84,7%-ra növekszik. Ennek a megnövelt tányérszámú oszlopnak a tányér kihasználtságát vizsgáltam (3.10. ábra). Az első tányérnál látható minimum oka, hogy oda a CO_2 mentes mosóvíz érkezik. Mint látható – ellentétben az abszorberrel – 30 elméleti tányért is kihasznál a rendszer, a CO_2 tömegárama folyamatosan csökken. A kísérleti üzem abszorbere és sztrippere ugyanolyan szekciókból épült. Érdeemes lenne az abszorber egyes szekcióit a sztripperbe áttelepíteni.



3.10. ábra. A CO_2 tömegáramának változása a sztripperben.

3.3.3 Az egész rendszer műveleti paramétereinek vizsgálata

Meg kell vizsgálnunk a legfontosabb műveleti paraméterek hatását az egész rendszer szintjén is. Ahhoz, hogy ezt végre tudjuk hajtani a CC modellt annyiban át kellett alakítani (3.11. ábra), hogy a hőmérséklet és nyomásváltoztatások könnyedén kivitelezhetőek legyenek. Emiatt van beépítve az 14-es kompresszor és 15-ös hűtő (bejövő gáz nyomásváltoztatása és visszahűtése), valamint az 5-ös és 12-es, valamint a 17-es és 7-es szelep+szivattyú páros (a kolonnák szelektív nyomásváltoztatása biztosítható velük). Ily módon a két kolonna nyomásviszonya tetszőlegesen változtatható. Például amikor $p_{\text{abszorber}} > p_{\text{sztripper}}$, akkor a 5-ös szelepen esik a nyomás és a 12-es szivattyú növeli meg azt (a 17-es szivattyún nem esik nyomás, a 7-es szivattyú pedig nem növeli).

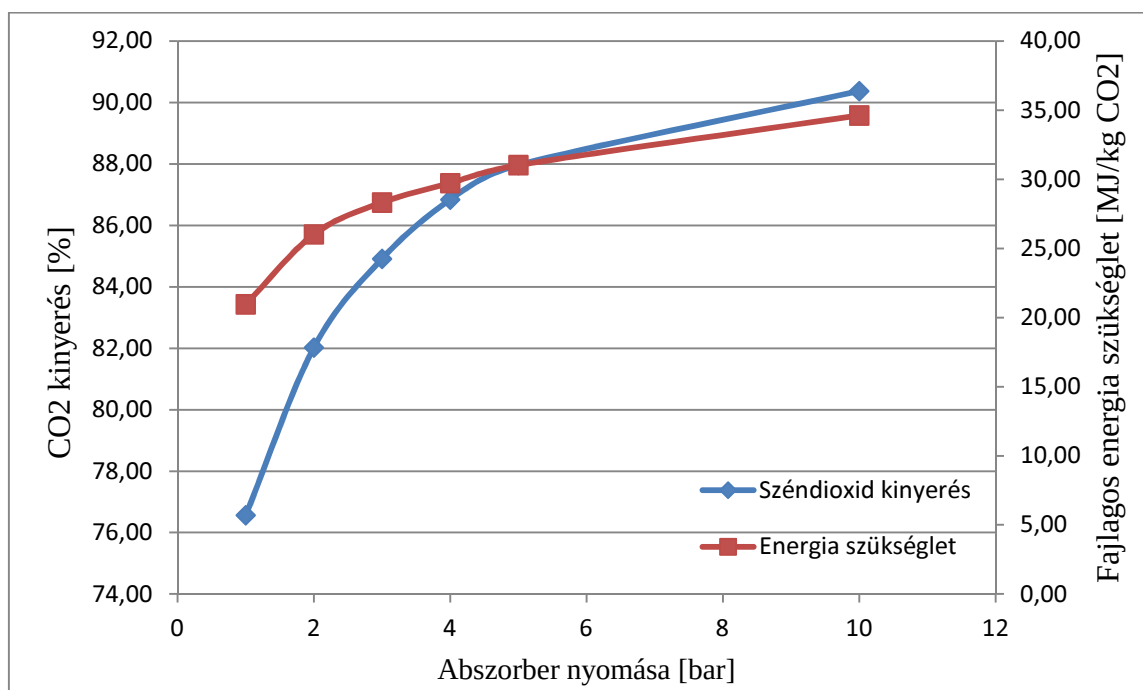


3.11. ábra. A módosított folyamatára a rendszer vizsgálatához.

Vizsgált paraméter	Beállított érték	CO ₂ kinyerés [%]	Energia szükséglet [MJ/kg CO ₂]
Abszorber nyomása [bar]	1	76,57	20,95
	2	82,02	26,02
	3	84,91	28,32
	4	86,84	29,72
	5	87,96	31,02
	10	90,37	34,62
Sztripper nyomása [bar]	2	76,57	20,95
	3	80,42	21,29
	4	82,34	13,78
	5	82,18	9,26
	10	82,18	7,89
A rendszer nyomása [bar]	3	89,09	27,85
	4	93,26	29,24
	5	95,67	30,66
A szolvens mennyisége [kg/h]	50	76,57	20,95
	60	83,79	11,87
	65	84,59	8,73
	70	85,39	7,36
	80	87,16	6,39
	90	88,92	6,19
A szolvens MEA koncentrációja [m/m %]	25	62,12	26,27
	32	76,57	20,95
	36	81,70	15,34
	40	81,22	9,11
	45	81,22	6,94

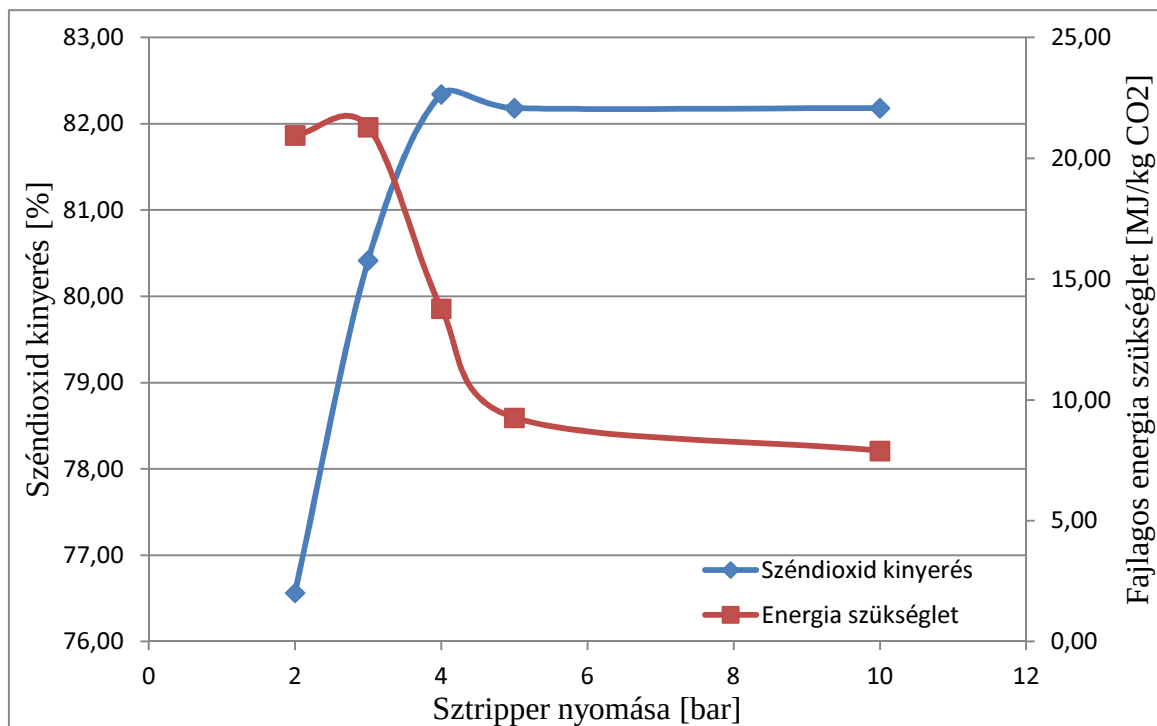
3.11. táblázat. Az abszorber-sztripper rendszer vizsgálata.

Összhangban a várakozásainkkal az abszorber nyomás növelésével együtt nő a CO₂ kinyerése, ugyanakkor nő a fajlagos energiaszükséglet is (3.12. ábra). Nagy mennyiségű gázt kell nagyobb mértékben komprimálni, majd visszahűteni. A sztrippelés energiaigénye szintén növekszik.



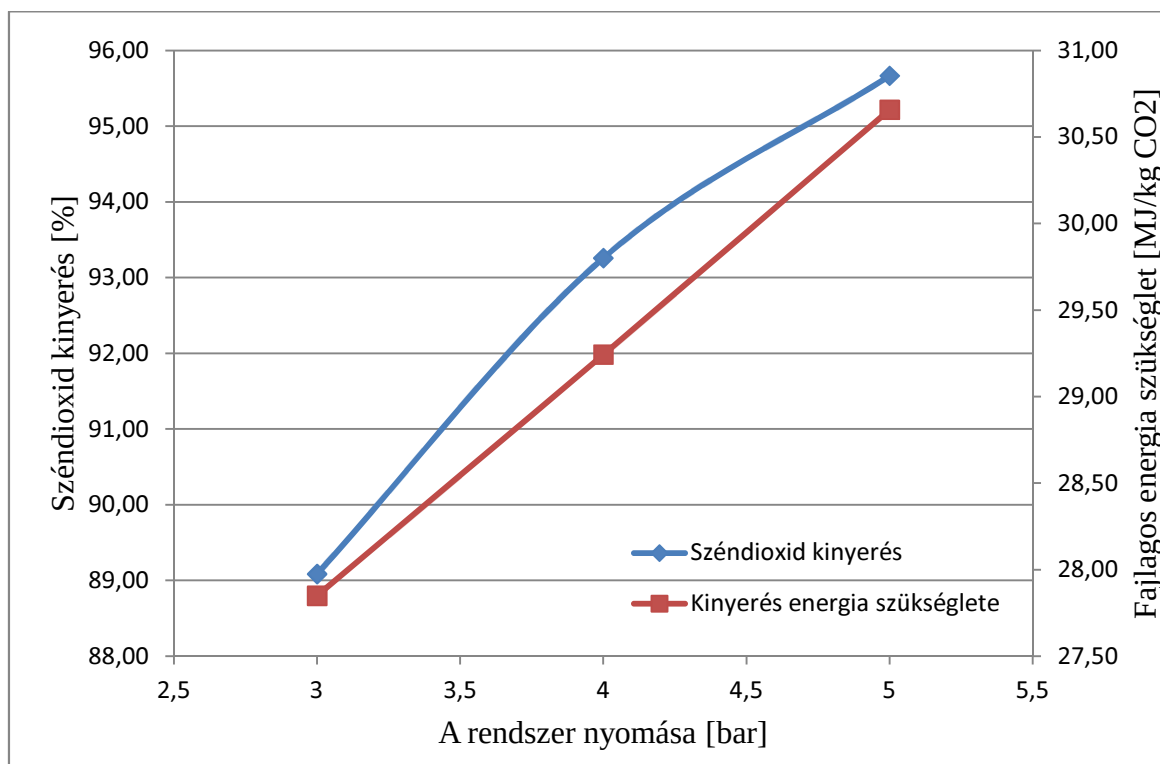
3.12. ábra. Az abszorber nyomásának hatása a rendszerre.

A deszorber nyomásának növelése az egyik legkedvezőbben ható műveleti paraméter változtatás (3.13. ábra). Azt várnánk, hogy a nyomás növelése csökkenti a CO₂ kinyerését. A növekedést az okozza, hogy nagyobb nyomáson az oldat forrponthőmérséklete jelentősen növekszik (a betáplálás ezen a hőmérsékleten történik). A magasabb hőmérsékleten a CO₂ oldhatósága csökken, a reakció sebesség növekszik, a kihajtás tökéletesebb. Energiát azzal nyerünk, hogy a deszorpciós kolonnának nem kell jelentősen fűteni az oldatot, kevesebb vízgőz keletkezik, és így a kondenzátorban is kevesebb hőt kell elvonni. Ezzel hideg és meleg energiát is nyerünk. A folyadék nyomás növelésének energiaigénye elhanyagolható (az összes energia kevesebb, mint 0,1%-a).



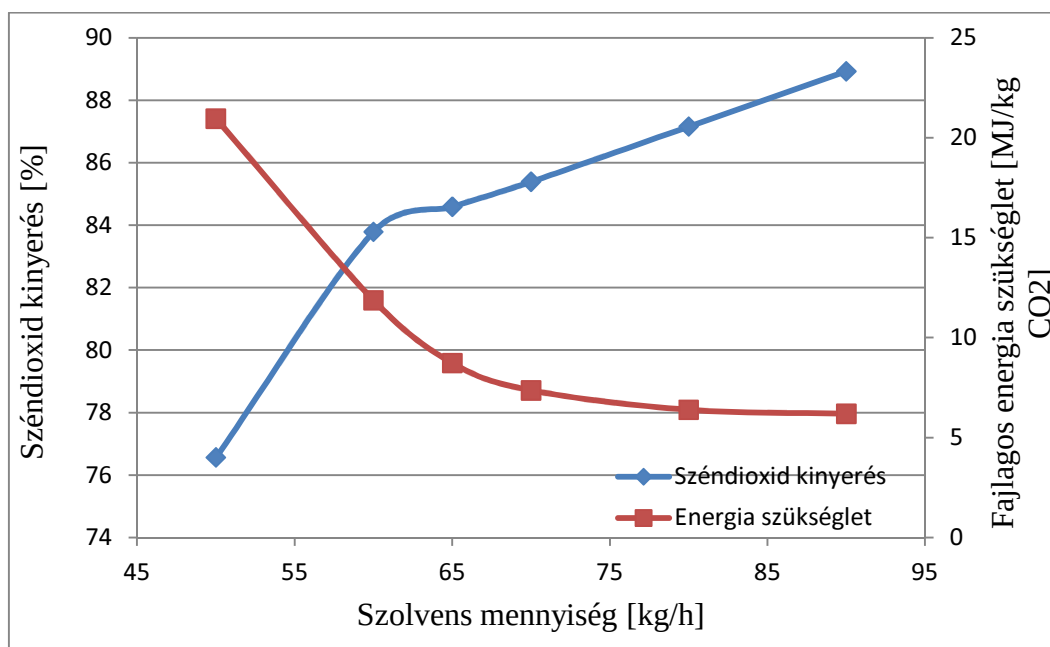
3.13. ábra. Az sztripper nyomásának hatása a rendszerre.

A mind két oszlop fej nyomását 5 barra növelve (3.13. ábra) a szén-dioxid kinyerés 95% fölé megy, ami 12%-al több, mintha csak a sztripperben alkalmaztuk volna ezt a nyomást, viszont a fajlagos energiaigény 4-szeresére emelkedik.



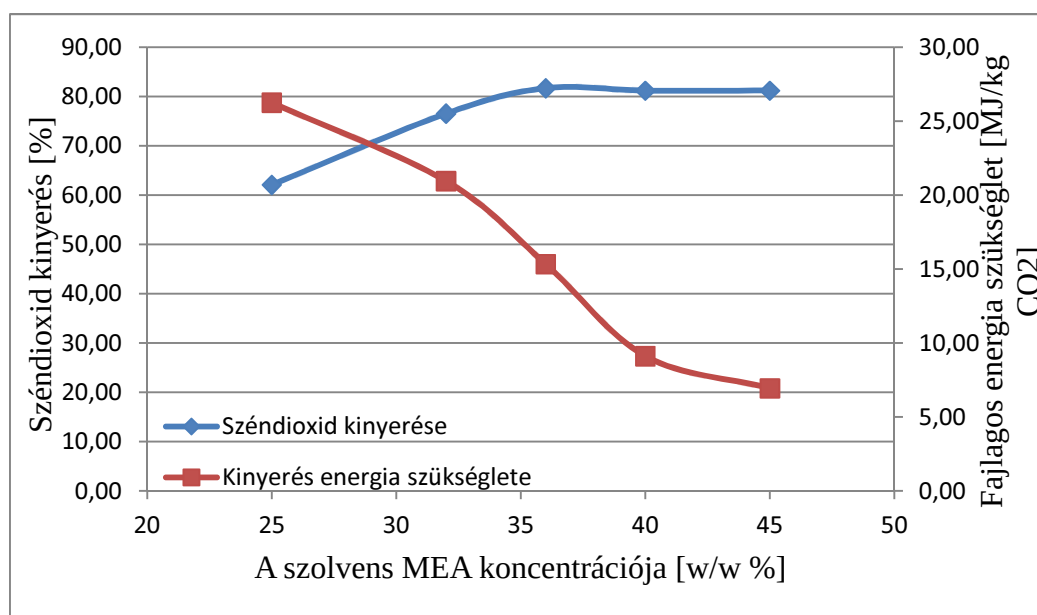
3.14. ábra. A rendszer nyomásának hatása.

A szolvens mennyiséget növelve a kinyert szén-dioxid mennyiségének növekedésével együtt (nő az L/G az abszorberben és kisebb lesz a G/L a sztripperben) csökken az energiaigény is (3.14. ábra). Ennek az oka az, hogy a gazdag szolvens CO_2 koncentrációja csökken, így egységnyi oldószerből kevesebb CO_2 -t kell kihajtani.



3.15. ábra. A rendszerben keringő szolvens mennyiségének hatása.

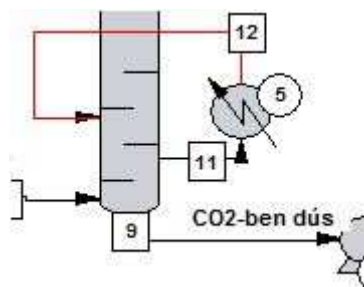
A MEA koncentráció növelésével a CO_2 kinyerés nem megy 82% fölé (3.16 ábra). Ennek oka az, hogy az abszorbernél és a sztrippnernél tapasztalt hatások kiegyenlítik egymást. Az elnyelés javul, de a deszorpció hatásfoka csökken.



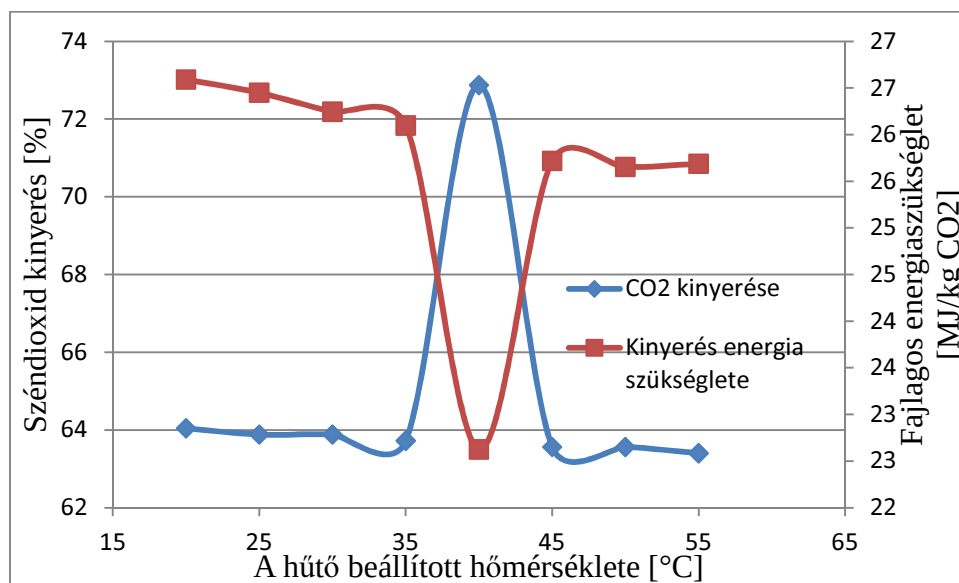
3.16. ábra. A szolvens MEA koncentrációjának hatása.

3.4 Tányérok közötti hűtés

A tányérok közötti hűtés azt jelenti, hogy az abszorber egyik tányérjáról kivezetik a folyadékot egy hőcserélőbe, majd visszavezetik az abszorberbe. (Esetleg nem az egész folyadékmennyiséget vezetik ki, csak egy részét.) Ezzel megnövelhető a hajtóerő, ebből következően ezt az oszlop alján érdemes megcsinálni, mivel itt a MEA-oldat már telítettebb, a hajtóerő lecsökken, míg az oszlop tetején a hajtóerő további növelése nem hoz nagy hasznot, mivel az amúgy is nagy, a szolvens a telítettől távol van. A 3.17. ábrán a beépített hűtő látható az abszorber metszetén. A 16. tányérról vezettem ki a folyadék 30%-át és a 15.-re vezettem vissza. (A folyadék kisebb mennyiségének kivezetésével javult a konvergencia.) A hűtőn beállított hőmérséklet függvényében közlöm a CO₂ kinyerést és a fajlagos energiaszükségletet (3.18. ábra).



3.17. ábra. A tányérok közötti hűtés figyelembe vétele a CC modellben.



3.18. ábra. A tányérok közötti hűtés hatása.

Ha nem hűtjük vissza az elegyet, akkor a kinyerés 76%, a fajlagos energia szükséglet 21 MJ/kg CO₂. Jelen konstrukcióban nem érdemes használni a tányérok közötti hűtést.

4. Összefoglalás

Munkám során CO_2 füstgázból reaktív abszorpcióval történő kinyerését modelleztem a ChemCAD professzionális folyamatszimulátorral.

Elkészítettem egy két oszlopos (abszorber-sztripper) CO_2 mentesítő rendszer modelljét. A modellt félüzemi mérési adatokkal validáltam. Megállapítottam, hogy a mért és számított eredmények megfelelő egyezést mutatnak, tehát a modell adekvát.

Elsődleges célom az volt, hogy a műveleti paraméterek vizsgálatával megállapítsam, hogy a rendszer működése mely paraméterekre érzékeny, melyek változtatásával érhetünk el –ha ez lehetséges– egyidejű CO_2 kinyerés javulást és fajlagos energiaigény csökkenést.

Megvizsgáltam a legfontosabb műveleti paraméterek hatását előbb az egyes oszlopok, majd az egész rendszer működésére.

A szimuláció eredményei alapján az abszorberben kis elméleti tányérszám is elég (6-7), míg a sztripper hatékonyabban használ több elméleti tányért (20 fölött) is. Kész rendszerek esetén az áttelepítés jöhet szóba.

Az L/G viszony növelése mind az abszorberben, mind rendszer szinten kinyerésbeli és fajlagos energiaigénybeli javulást jelent. Az 1,2 [kg/kg] körüli L/G érték optimális.

A nyomást növelhetjük az abszorberben, a sztripperben, vagy mind a két oszlopban. Ezen lehetőségek közül a sztripper nyomásának növelésével javíthatunk mind a CO_2 kinyerésen, mind az energia hatékonyságon (5-6 bar körüli érték felett már nem növekszik a kinyerés).

A szolvens MEA koncentrációjának növelése javítja a kinyerést és az energia hatékonyságot. (Az egyes oszlopoknál nézve az abszorpció hatékonyságát növeli, a sztrippelését pedig kisebb mértékben rontja.) E paraméter változtatásánál konvergencia problémák jelentkeztek, 45 m/m% felett nem sikerült konvergáló számítást létrehozni.

Ezek alapján állítható, hogy a megfelelő üzemvitel nagyon fontos mind a kinyerés, mind az energia hatékonyság szempontjából.

Kipróbáltam a tányérok közötti hűtést, mint olyan folyamatmódosítási lehetőséget, amellyel a fajlagos energia igény csökkenthető. Jelen konstrukciónál mind a hűtés, mind a melegítés esetén csökken a kinyerés és nő a fajlagos energia igény, így további vizsgálatokra van szükség.

5. Irodalom jegyzék

Aroonwilas & Veawab, „Heat recovery gas absorption process”, Patent No. WO 2007/07004 A1 (2007).

Benson & McRea, „Removal of acid gases from hot gas mixtures” Patent No. US 4160810 A1, (1979).

Chemstations, “CHEMCAD User Guide”, Chemstations (2000).

Cousins et al., „Preliminary analysis of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture flue gases using chemical absorption”, Chemical Engineering Research and Design 89, 1237-1251, (2011).

Eisenberg & Johnson, „Amine regeneration process”, Patent No. US 4152217 A1, (1979).

Mangalapally & Hasse, „Pilot plant study of post-combustion carbon-dioxide capture by reactive absorption...”, Chemical Engineering Research and Design 89, 1216-1228, (2011).

Shoeld, „Purification and separation of gaseous mixtures”. Patent No. US 1971798, (1934).