

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以混合醇胺溶液 (MEA/AMP) 去除二氧化碳溫室氣體之可行性研究 Removal of CO₂ Greenhouse Gas Using Mixtures of MEA/AMP Solutions

計畫編號：NSC 88-2621-Z-009 -001

執行期限：87/08/01 ~ 88/07/31

主持人：白曠綾 國立交通大學環境工程研究所

研究助理：潘守保、葉安晉、陳詩叢

E-mail : hlbai@green.ev.nctu.edu.tw

一、中文摘要

本研究之實驗分為半連續流實驗與連續流實驗。在半連續流實驗中，主要探討之實驗參數包括有：CO₂ 進流濃度、進流氣體流量、操作溫度與混合醇胺比例對吸收容量及去除率之影響，最佳之 MEA/AMP 混合比亦可據此求得。而在連續流實驗中，則更進一步探討混合醇胺液氣比之影響；在完成連續流實驗後，並將其結果進行多變量回歸分析，以求得質傳係數之經驗公式，作為設計吸收塔高之依據。

關鍵字：溫室效應、二氧化碳、混合醇胺、單乙醇胺、立體障礙醇胺

Abstract

In this project semi-continuous as well as continuous experiments were conducted using MEA/AMP mixtures to remove CO₂ greenhouse gas. In the semi-continuous experiment, the operation parameters which may affect the absorption capacity and the CO₂ removing efficiency were discussed. These included inlet CO₂ concentration, inlet gas flow rate, operation temperature and amines mixing ratio. The best composition of MEA/AMP mixing ratios was then determined. In the continuous flow reactor, the effect of liquid-gas ratio on the absorption capacity and the CO₂ removing rate was further discussed. The correlation equation for the mass transfer coefficient in the absorber was obtained by a multi-variate regression analysis and was used to design the full scale absorber.

Keywords : Greenhouse Effect, Carbon Dioxide, Mixed Amines, Monoethanolamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol

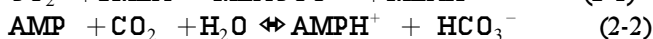
二、實驗原理

醇胺溶液可以分為一級醇胺 (primary amines)、二級醇胺 (secondary amines)、三級醇胺 (tertiary amines) 以及具有立體障礙的醇胺 (sterically hindered amines)。這些醇胺的差異主要表現在它們的反應性。一級醇胺和二級醇胺與二

氧化碳氣體反應具有較快反應速率。但是由於反應所形成的產物為 carbamate，使得它在均衡狀態時的吸收容量限制為 0.5(mol-CO₂/mol-醇胺)[1-3]。而三級醇胺或立體障礙醇胺與二氧化碳氣體反應，其反應速率較慢，可是在均衡狀態時，它的吸收容量可達 1.0(mol-CO₂/mol-醇胺)[1-3]，主要是不形成 carbamate，而且其反應焓(enthalpy)較低，意味溶液再生時，可降低能量消耗。

本研究所採用混合醇胺為 MEA+AMP，主要是 MEA 在化工界已被廣泛地使用，具有高吸收速率、溶劑單位成本低、容易再生使用及對碳氫化合物吸收率低等特性，但是卻有吸收容量低、具腐蝕性及易被煙道氣中 SO₂ 毒化等缺點。而在三級醇胺、立體障礙醇胺中之所以選 AMP，主要是它在此類醇胺中與二氧化碳氣體反應之速率常數較高，在溫度為 28.5°C 時達到 681 m³/(kmol·s)[4]。

MEA 屬一級醇胺，AMP 屬立體障礙醇胺，其與二氧化碳氣體之總反應如下[4]：



本研究在設計吸收塔高方面，引用傳輸單元的觀念

$$Z_T = [N_{tu}][H_y] \quad (2-3)$$

其中

Z_T = 吸收塔高

$$N_{tu} = \frac{\ln\left[\left(1 - \frac{mG_m}{L_m}\right)\left(\frac{y_1 - mX_2}{y_2 - mX_2}\right) + \frac{mG_m}{L_m}\right]}{1 - (mG_m/L_m)} = \text{物質傳輸}$$

時，所需之傳輸單元 (HTU) 數目。

m: 氣液平衡圖之斜率

x₂: 進入填充塔頂溶液中溶質所佔莫耳比例

y₁: 進入填充塔底氣體中溶質所佔莫耳比例

y₂: 離開填充塔頂氣體中溶質所佔莫耳比例

G_m: 進流氣體之莫耳質量速度(kmol/m²h)

L_m: 進流液體之莫耳質量速度(kmol/m²h)

$$H_y = \left(\frac{G_m}{K_y a}\right)_{avg} = \text{每一傳輸單元的高度。}$$

K_ya: 總質傳係數，kmol/m³ hr kPa

針對 N_{tu} 值而言，一旦氣液系統確定後，其值是固定的，而只要決定總質傳係數值，即可求得 H_y 值。

另外，根據 Sherwood 等人提出質傳係數之類似經驗式[5]：

$$K_y a = b G_{my}^r G_{mx}^s \quad (2-4)$$

其中

G_{my} ：氣體流量， $\text{kmol/m}^2 \text{ hr}$

G_{mx} ：液體流量， $\text{kmol/m}^2 \text{ hr}$

b 、 r 及 s 為常數

故本研究探討吸收塔設計之方向是 N_{tu} 值及總質傳係數的求取。

三、研究方法與設備

本實驗分成兩部份，第一部份為半連續流實驗，求得最佳實驗參數，包括反應溫度及混和醇胺(MEA+AMP)組成比例。

在連續流中，吸收塔(packed tower) (如圖一所示)的材質採用 Pyrax 玻璃製成以便檢視，共分成四層，每層長為 20cm，內徑為 14.3cm 之圓柱體，其內裝填填充物(packing)。填充物的形式為拉西環(Rashing rings)，材質為陶瓷製品，排列方式為隨機堆置，每層填充物高度為 15 cm。在每層間有重配盤(redistributor)，以利液體重新分佈，避免發生短流現象與氣液混合不均的缺點。每層間都有氣體、液體採樣口與溫度偵測器。整個反應器置於大型恆溫控制箱內，其溫度控制範圍在 0~70°C 之間。本實驗採用 California Analytic Instruments 公司製造的連續式二氧化碳氣體分析儀(ZRH model)，其二氧化碳氣體量測的濃度範圍在 0~40% 之間，精確度在 ±1% 以內。每次實驗前，都用 N_2 與 CO_2 混合氣體歸零校正。二氧化碳之吸收負載(loading)則利用滴定方法求出。

四、成果與討論

4.1 混合醇胺組成比例對去除效率之影響

圖二是在不同的混合醇胺組成比例下，半連續流之二氧化碳去除率與操作時間的關係圖(CO_2 進流濃度 16%; 氣體流量 2 lpm); 在這些實驗中分別改變混合醇胺 (MEA/AMP) 溶劑比例操作時間在 1 小時左右。

從圖二中可知二氧化碳去除率隨(MEA/AMP) 比值增加而增加，此可看出 MEA 確是比 AMP 有較快的反應速率。但是隨著時間的增長，很明顯可看出在 $MEA \geq 12\%$ 而 $AMP \leq 18\%$ 狀況下之去除率能維持較久，但在 11~15 分鐘之後開始陡降，曲線斜率變得較斜，這意味溶劑中 MEA 部份已逐漸用完，而只剩下 AMP 部份仍在繼續反應。超過 15 分鐘後，二氧化碳去除率反而是 $MEA \leq 6\%$ 及 $AMP \geq 24\%$ 者較高，但其去除率低於 40%，這歸因於 AMP 反應速率較 MEA 慢的結

果，使 AMP 具有較佳持久性。

4.2 混合醇胺與二氧化碳反應之溫度變化

圖三是在不同的混合醇胺組成比例下，反應器內溫度變化與操作時間的關係圖(CO_2 進流濃度 16%; 氣體流量 2 lpm)。由圖中可以發現，每組都具有相同的趨勢，溫度先上升至最高點，超過 11 分鐘後，然後逐漸下降。而且這些曲線都有一個規律，亦即 MEA 濃度愈高者其最高溫度即愈高，由這規律可以得知，當混合醇胺中 MEA 比重愈大，放出的熱量愈多，而每單位 MEA 所放出的熱量大於 AMP 所放出之熱量，使得之後溶劑加熱再生時，每單位 MEA 所需的熱量也大於每單位 AMP，故為節約能源起見，混合醇胺中之 AMP 比例愈大愈好。

由上述討論中，就二氧化碳去除率而言，當 $MEA > 18\%$ 時，在不同溫度下具有不錯去除率。另外，就吸收容量而言，則 AMP 濃度愈高愈好，而且 AMP 比重愈大，再生時能源消耗就愈少，腐蝕性問題也可減輕。因此採用重量組成為 $MEA=18\%$ ， $AMP=12\%$ 作為後續連續流實驗之混合醇胺組成比例。

4.3 混合醇胺與二氧化碳反應之吸收容量

圖四是在不同的反應溫度下，吸收容量與不同的混合醇胺組成比例的關係圖(CO_2 進流濃度 16%; 氣體流量 2 lpm)。不論反應在 15°C、25°C、35°C 下進行，吸收容量依大小排列均為 $(MEA=0\%, AMP=30\% \text{ w/w}) > (MEA=6\%, AMP=24\% \text{ w/w}) > (MEA=12\%, AMP=18\% \text{ w/w}) > (MEA=18\%, AMP=12\% \text{ w/w}) > (MEA=24\%, AMP=6\% \text{ w/w}) > (MEA=30\%, AMP=0\% \text{ w/w})$ ，即混合醇胺中 AMP 比例愈大，吸收容量也愈大。另外，從圖四中，也可以發現各組吸收容量隨溫度變化的情形。當溫度從 15°C 變化成 25°C 時， $(MEA=0\%, AMP=30\% \text{ w/w})$ 與 $(MEA=6\%, AMP=24\% \text{ w/w})$ 這兩組的吸收容量變化量超過 10%，具有明顯的下降趨勢，但其餘各組雖然也降低卻呈現緩慢下降現象，吸收容量變化量不超過 4%；而當溫度從 25°C 變化成 35°C 時，各組的吸收容量變化量均不超過 4%，其呈現緩慢下降趨勢。這意味混合醇胺中 AMP 比例愈大時，在低溫時具有較高的吸收容量，但當提高溫度時，其吸收容量下降很快，影響吸收容量甚大。因此，當使用 AMP 溶劑時，需注意其操作溫度不可太高，以免吸收容量下降，但需注意的是操作溫度若太低，則二氧化碳去除效率亦會降低。

4.4 液/氣比之影響

圖五是混合醇胺與單獨使用 MEA 時，液/氣比與二氧化碳去除率的關係圖(CO_2 進流濃度 16%; 氣體流量 10 lpm; 溫度 25°C)。從圖上可發

現，當液/氣比愈小時，MEA 較混合醇胺具有較高去除率，但隨著液/氣比增加，兩者差距愈小。在液/氣比 ≥ 4.0 ，兩者幾乎重合，表示此時去除率已趨向一極大值，不再隨液/氣比增加而增加，若再提高液/氣比，只會浪費溶劑，並不會提高去除率。另外由表二可知，在液/氣比為 1.5 時，混合醇胺與 MEA 之去除率都不到 80%，乃是因為其吸收容量已趨於飽和(與半連續流相比較)，不能再吸收二氧化碳，而且溶劑之吸收容量隨液/氣比增加而減少。

4.6 總質傳係數、總傳輸單位數與液/氣比關係

圖六是混合醇胺(MEA=18%,AMP=12% w/w)與 MEA(30% w/w)在不同液氣比對總質傳係數之關係比較圖(溫度 25°C；二氧化碳進流濃度 16%；氣體流量 10 lpm)。從圖中可知，混合醇胺溶液之總質傳係數(K_{Ga})隨著液/氣比增加而增加，當液/氣比由 1.5 ml/l 增加到 4.5 ml/l， K_{Ga} 其值從 0.029 (kmol/m³ h kPa)變化到 0.113 (kmol/m³ h kPa)。而單純 MEA 溶液之總質傳係數(K_{Ga})也隨著液/氣比增加而增加，當液/氣比由 1.5 ml/l 增加到 4.5 ml/l， K_{Ga} 其值從 0.053 kmol/m³ h kPa 變化到 0.123 kmol/m³ h kPa。不管是混合醇胺溶液或單純 MEA 溶液，當液/氣比大於 4.0 ml/l 時，總質傳係數變化量甚微，並且逐漸接近一個極大值。另外，在固定液/氣比的情況下，使用單純 MEA 溶液較混合醇胺有較大的總質傳係數，而且兩者變化量在液/氣比大於 4.0 ml/l 時，逐漸縮小。因此，在固定的進流氣體流量下，選擇適當的液體流量速率是很重要的，不然，一味地增加液體流量速率雖然剛開始可以加快總質傳係數，但是增加到某一個數值後即逐漸趨於一個極大值，要是此刻再增加液體流量速率，對於總質傳係數而言不再有顯著的變化，容易造成液體溶劑的二氧化碳吸收容量急遽下降，形成液體溶劑的浪費，不可不慎。

4.5 吸收塔高的設計範例以及總質傳係數求取

吸收塔設計的基本假設：

1. 煙道氣中二氧化碳的濃度是：16%。
2. 操作溫度設為恆定溫度：25°C。
3. 假設目標去除率為：70%。
4. 廢氣流量為：10 m³/min at 25°C。(不考慮 SO_x、NO_x 等酸性氣體之影響)
5. 假設為 1 大氣壓。

由本研究連續流實驗結果之去除率與 L/G 比的關係圖(如圖七)，可以求得：在 70% 的去除率下得到 L/G 比約為 1.85，所以可以得到混合醇胺吸收液的流量為 18.5 l/min。

將連續流實驗結果進行多變量回歸分析，得到總質傳係數之關係式為：

$$K_{Ga} = 0.016 G_{my}^{1.30} G_{mx}^{0.22} \quad R^2 = 0.56 \quad (4-1)$$

再由圖八之 L/G 值可求出總傳輸單位數(N_{Ty})約為 2.01； H_y 為 8.39m，故由(2-3)式可求得設計之塔高為 16.8m。

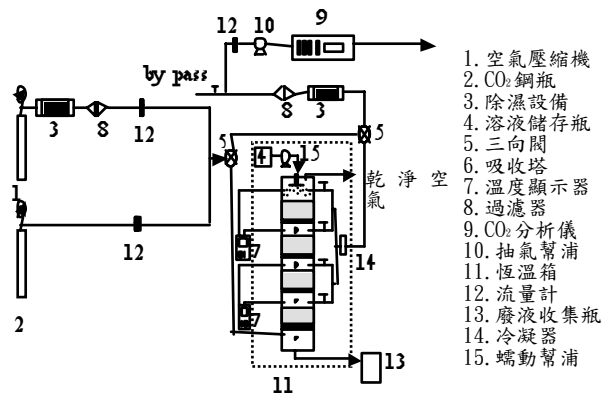
五、結論

由半連續流實驗中得知，吸收容量隨 (AMP/MEA) 增加而增加，而隨反應溫度增加而減少，並且決定連續流實驗中操作溫度為 25°C，混合醇胺組成比例為 MEA=0.18，AMP=0.12。在連續流實驗中，吸收容量隨液/氣比增加而減少。在液/氣比 ≥ 4.0 時，混合醇胺與單獨使用 MEA 之二氧化碳去除率，都達 97% 以上，然前者吸收容量卻較大。

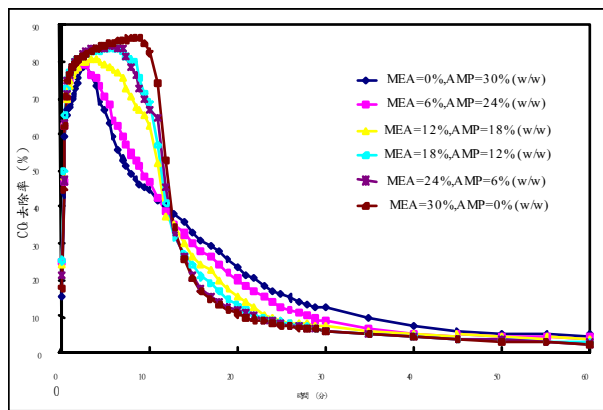
在連續流方面，固定的進流氣體流量下，增加液體流量速率雖然剛開始可以加快總質傳係數，對於總質傳係數而言不再有顯著的變化，容易造成液體溶劑的二氧化碳吸收容量急遽下降，形成液體溶劑的浪費。當吸收塔高度固定時，使用不同溶液當作吸收溶劑，要求達到固定的二氧化碳去除率下，總質傳單位數就可用來表示不同溶液之間吸收能力強弱，亦即每單位驅動力大小程度，此時總質傳單位數愈大表示每單位驅動力愈大。

六、參考文獻

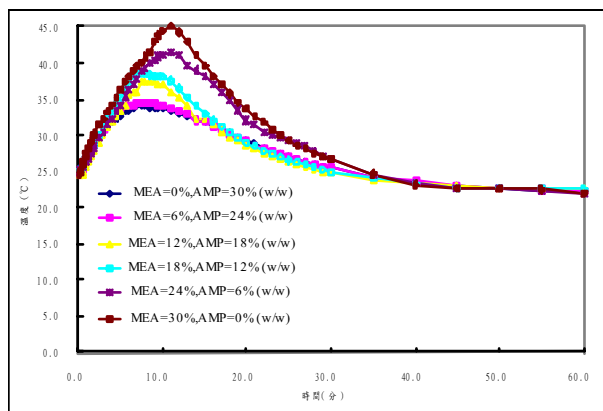
1. Pintola, T., Tontiwachwuthikul, P. and Meison, A., "Simulation of Pilot plant and Industrial CO₂-MEA Absorbers", Gas Separation and Purification, Vol.7, No.1, pp.47-52, 1993.
2. Li, M.H. and Chang, B.C., "Solubility of Carbon Dioxide in Water + Monoethanolamine + 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol", Journal of Chemical and Engineering Data, Vol.39, No.3, pp.448-452, 1994a.
3. Li, M.H. and Chang, B.C., "Solubility of Hydrogen Sulfide in Water + Monoethanolamine + 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol", Journal of Chemical and Engineering Data, Vol.39, No.2, pp.361-365, 1994b.
4. Saha, A.K., Bandtopadhyay, S.S. and Biswas, A.K., "Kinetics of Absorption of CO₂ into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol", Chemical Engineering Science, Vol.50, No.22, pp.3587-3598, 1995.
5. Sherwood, T. K., and Holloway, F. A., "Transactions of the America Institute of Chemical Engineers", 36, p21, 1940.



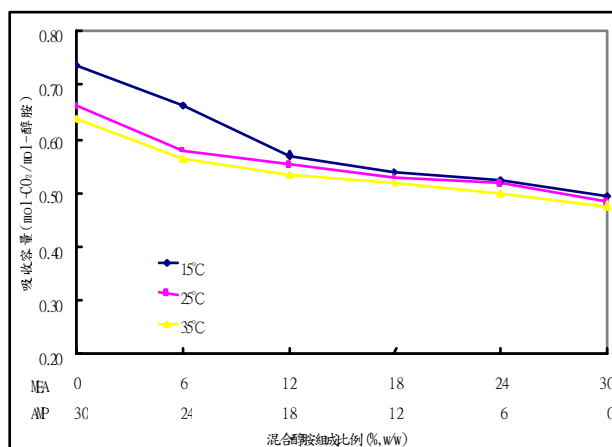
圖一 混合醇胺與二氧化碳氣體反應之連續流實驗流程設備圖



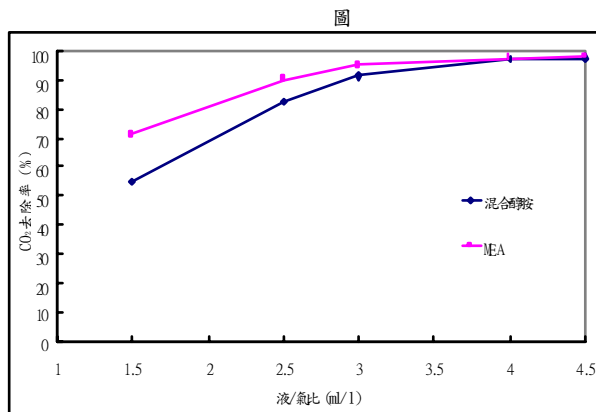
圖二 在溫度 25°C 下，不同的混合醇胺組成比例，二氧化碳去除率與操作時間的關係圖



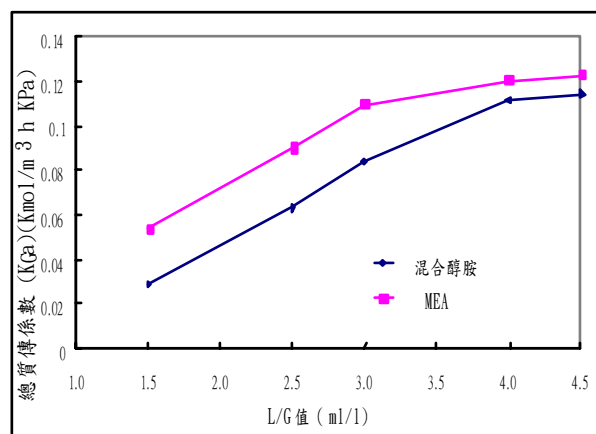
圖三 在溫度 25°C 下，不同的混合醇胺組成比例，反應器內溫度變化與操作時間的關係圖



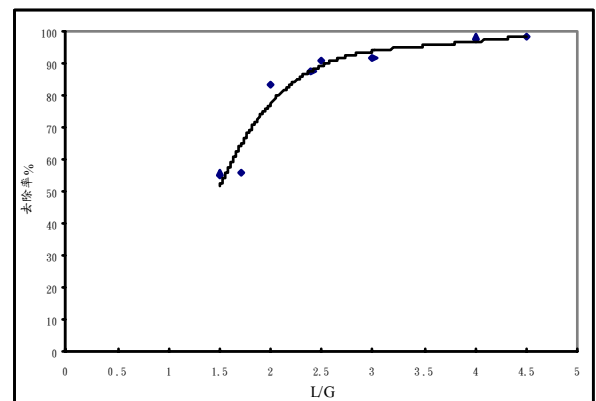
圖四 在不同的反應溫度下，吸收容量與不同的混合醇胺組成比例的關係



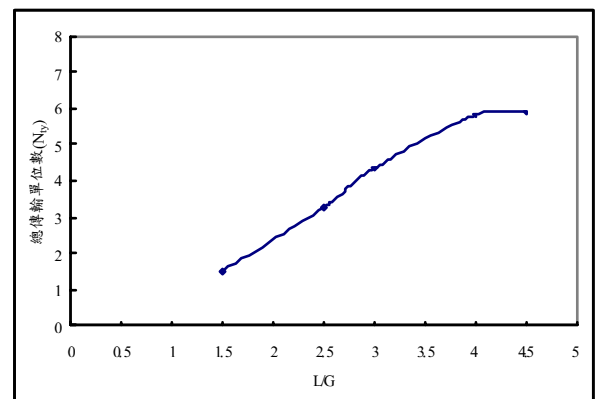
圖五 混合醇胺(MEA=18%, AMP=12% w/w)與 MEA(30% w/w)，在不同液/氣比下之 CO₂ 去除率比較圖



圖六 混合醇胺(MEA=18%, AMP=12% w/w)與 MEA(30% w/w)，不同液氣比對總質傳係數之比較圖



圖七 L/G 比與去除率的關係圖



圖八 L/G 比與總傳輸單位數(N_T)的關係圖