

**CARBON DIOXIDE REMOVAL FROM FLUE GAS USING AMINE-BASED
HYBRID SOLVENT ABSORPTION**

Supitcha Rinprasertmeechai

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2012


I 2837 4113

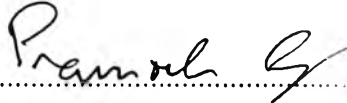
Thesis Title: Carbon Dioxide Removal from Flue Gas Using Amine-Based Hybrid Solvent Absorption
By: Supitcha Rinprasertmeechai
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej
Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Dr. Santi Kulprathipanja


Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

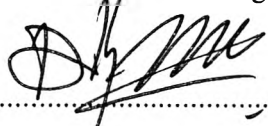

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

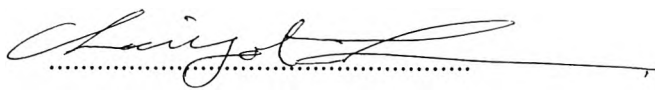
Thesis Committee:


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)


.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


.....
(Prof. Chaiyot Tangsathitkulchai)

ABSTRACT

5373024063: Petroleum Technology Program

Supitcha Rinprasertmeechai: Carbon Dioxide Removal from Flue Gas
Using Amine-Based Hybrid Solvent Absorption

Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej, Assoc. Prof. Pramoch
Rangsunvigit, and Dr. Santi Kulprathipanja 38 pp.

Keywords: Carbon dioxide/ Monoethanolamine/ Regeneration efficiency/
Piperazine/ Flue gas

Flue gas released from most industries through the combustion of fossil fuels contained approximately 80 % N₂, 15 % CO₂, 5 % O₂. It is considered to contribute greatly to the global warming. The objective of this study was to investigate the performance of hybrid solvents blended between primary, secondary, or tertiary amines [monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), or triethanolamine (TEA), respectively] and piperazine (PZ) for CO₂ removal from flue gas in terms of CO₂ absorption capacity and regeneration efficiency at different regeneration temperatures. The CO₂ absorption was examined at atmospheric pressure and room temperature. The results showed that MEA blend with PZ provided a maximum CO₂ absorption capacity of 0.50 mol CO₂/mol amine while TEA gave the minimum CO₂ absorption capacity of 0.30 mol CO₂/mol amine. The regeneration of TEA at 100 °C gave the highest regeneration efficiency in both the first cycle (97.7%) and second cycle (95.2%) with less loss of absorption capacity.

บทคัดย่อ

สุพิชฌาย์ รินประเสริฐมีชัย : การแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สเผาไหม้โดยใช้กระบวนการดูดซับด้วยตัวทำละลายเอมีนผสม (Carbon Dioxide Removal from Flue Gas Using Amine-Based Hybrid Solvent Absorption) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สุเมธ ชวเวช ปร. ดร.ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 38 หน้า

แก๊สเผาไหม้ที่ถูกปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรมตลอดจนการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลจะประกอบด้วยก๊าซไนโตรเจนประมาณร้อยละ 80, ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 15, และก๊าซออกซิเจนประมาณร้อยละ 5 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก ในการลดปริมาณการปล่อยก๊าซเรือนกระจก กระบวนการดูดซับด้วยตัวทำละลายของเหลวถือเป็นเทคโนโลยีทางการค้าที่สำคัญที่สุดในการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง วัตถุประสงค์ของงานนี้คือเพื่อศึกษาพฤติกรรมของสารละลายผสมระหว่างโมโนเอทานอลเอมีน, ไดเอทานอลเอมีน, ไตรเอทานอลเอมีน และ เพปเพอราซีน ตามลำดับ เพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สเผาไหม้โดยพิจารณาถึงความจุในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และประสิทธิภาพของการนำกลับมาใช้ใหม่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ทำที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสารผสมระหว่างโมโนเอทานอลเอมีนกับเพปเพอราซีนมีความจุในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดคือ 0.50 โมลก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อโมลเอมีน ในขณะที่ไตรเอทานอลเอมีนมีความจุในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้อยที่สุดคือ 0.30 โมลก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อโมลเอมีน การนำกลับมาใช้ใหม่ของไตรเอทานอลเอมีนที่ 100 องศาเซลเซียสมีประสิทธิภาพสูงที่สุดทั้งวัฏจักรที่หนึ่ง (ร้อยละ 97.7) และวัฏจักรที่สอง (ร้อยละ 95.2) และสูญเสียประสิทธิภาพของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้อย

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work would have never been possible without the assistance of the following persons and organizations.

First of all, I would like to express my deepest appreciation to Prof. Sumaeth Chavadej, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Santi Kulprathipanja for all of their excellent guidance, useful recommendations, creative comments, intensive attention, and encouragement throughout the course of my work.

I would like to express special thanks to Asst. Prof. Pomthong Malakul and Prof. Chaiyot Tangsathikulchai for kindly serving on my thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing my thesis.

Furthermore, I would like to express my sincere thank to the Petroleum and Petrochemical College, the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand and National Research University Project of CHE for providing the financial support for this thesis work.

Finally, I would like to take this opportunity to thank all of my PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, and encouragement. Also, I am greatly indebted to my parents and my family for their support, love, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 Global Warming	3
2.2 CO ₂ Generation	3
2.2.1 Source of CO ₂	3
2.2.2 Flue Gas Characteristics	5
2.3 CO ₂ Removal Processes	6
2.3.1 Adsorption Processes	6
2.3.2 Membrane Processes	7
2.3.3 Cryogenic Liquefaction Processes	7
2.3.4 Physical and Chemical Absorption Processes	8
2.4 Chemical Absorption with Alkanolamines	9
2.4.1 Alkanolamine Solution	9
2.4.1.1 Monoethanolamine (MEA)	12
2.4.1.2 Diethanolamine (DEA)	13
2.4.1.3 Methyldiethanolamine (MDEA)	13
2.4.1.4 Other Amines	14
2.4.1.5 Mixed Amines	15

CHAPTER	PAGE
2.5 Amine Degradation	16
2.6 Related Works	18
III EXPERIMENTAL	20
3.1 Materials	20
3.2 Equipments	20
3.3 Methodology	21
3.3.1 Feed Gas Section	21
3.3.2 Reactor Section	22
3.3.3 Analytical Section	22
3.4 Studied Conditions	23
IV RESULTS AND DISCUSSION	24
4.1 CO ₂ Absorption by Amine-Based Solvent	24
4.1.1 Effect of Absorption Time	24
4.1.2 Effect of Types of Alkanolamines	27
4.1.3 Effect of Types of Alkanolamines Blended with Piperazine	28
4.2 Regeneration Temperature of Amine-Based Solvent	31
4.2.1 Effect of regeneration temperature on regeneration efficiency	31
4.2.2 Effect of regeneration temperature on CO ₂ absorption capacity	33
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	35
5.1 Conclusions	35
5.2 Recommendations	35

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	36
CURRICULUM VITAE	38

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Structural formulas of common alkanolamines	10
2.2	Typical operating conditions and data for amines	12
4.1	Effect of regeneration temperature on the regeneration time of amine-based solvent	33

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Sources of CO ₂ emissions in the U.S. in 2006, where y axis units are teragrams of CO ₂ equivalent	5
2.2 Structural formular of piperazine (PZ)	15
3.1 Schematic of CO ₂ absorption system	21
4.1 Effect of absorption time on concentration in the outlet gas of (a) CO ₂ , (b) O ₂ , and (c) N ₂ using the alkanolamines aqueous solutions with alkanolamines concentration of 30 wt.%. (Flue gas flow rate of 50 cm ³ /min, inlet CO ₂ concentration of 15 vol%, inlet O ₂ concentration of 5 vol%, inlet N ₂ concentration of 80 vol%,and initial absorption temperature of 25 °C).	25
4.2 Effect of absorption time on concentration in the outlet gas of (a) CO ₂ , (b) O ₂ and (c) N ₂ using the alkanolamine aqueous solutions containing 5 wt.% of PZ in total amine concentration of 30 wt.%. (Flue gas flow rate of 50 cm ³ /min, inlet CO ₂ concentration of 15 vol%, inlet O ₂ concentration of 5 vol%, inlet N ₂ concentration of 80 vol% and initial temperature of 25 °C).	26
4.3 Effect of types of alkanolamines on the total CO ₂ absorption and time by using the alkanolamines aqueous solutions with alkanolamines concentration of 30 wt.%. (Flue gas flow rate of 50 cm ³ /min, inlet CO ₂ concentrationof 15 vol%, inlet O ₂ concentration of 5 vol%, inlet N ₂ concentration of 80 vol%and initial temperature of 25 °C).	27

FIGURE	PAGE
4.4 Effect of types of alkanolamines on the CO ₂ absorption capacity by using the alkanolamines aqueous solutions with alkanolamines concentration of 30 wt.%. (Flue gas flow rate of 50 cm ³ /min, inlet CO ₂ concentration of 15 vol%, inlet O ₂ concentration of 5 vol%, inlet N ₂ concentration of 80 vol% and initial temperature of 25 °C).	28
4.5 Effect of types of alkanolamines on the total CO ₂ absorption and time by using containing 5 wt.% of PZ in total amine concentration of 30 wt.%. (Flue gas flow rate of 50 cm ³ /min, inlet CO ₂ concentration of 15 vol%, inlet O ₂ concentration of 5 vol%, inlet N ₂ concentration of 80 vol% and initial temperature of 25 °C).	29
4.6 The comparison between the CO ₂ absorption capacity of different sole alkanolamines and alkanolamines blended with piperazine. (Flue gas flow rate of 50 cm ³ /min, inlet CO ₂ concentration of 15 vol%, inlet O ₂ concentration of 5 vol%, inlet N ₂ concentration of 80 vol% and initial temperature of 25 °C).	30
4.7 Molecular structures of MEA, DEA, TEA and PZ	32
4.8 The comparison of amine-based solvent regeneration efficiency in various regeneration temperature. (regeneration temperature of (a) 80 °C (b) 90 °C and (c) 100 °C).	
4.9 The comparison between the CO ₂ absorption capacity of different sole alkanolamines and alkanolamines blended with piperazine in various regeneration temperature. (Flue gas flow rate of 50 cm ³ /min, inlet CO ₂ concentration of 15 vol%, inlet O ₂ concentration of 5 vol%, inlet N ₂ concentration of 80 vol% and initial temperature of 25 °C, regeneration temperature of (a) 80 °C (b) 90 °C and (c) 100 °C).	34