

新型有机胺溶液捕集 CO₂ 的实验研究

刘彦钊¹, 张瑞波², 宋昭峥¹

(1. 中国石油大学(北京), 北京市 102249;

2. 中国石化集团洛阳石油化工工程公司, 河南省洛阳市 471003)

摘要: 在温度 333K、压力 0.1MPa 下, 研究了溶质总量一定的位阻胺(CHA)溶液在不同浓度下 CO₂ 的吸收性能, 考察了吸收过程中吸收速率、吸收量及吸收时间的相互关系, 并将其与 MEA 溶液的吸收性能进行了对比。控制解吸温度为 373K, 考察了两种吸收液的 CO₂ 解吸量和解吸时间的关系。对两种吸收富液进行腐蚀实验。实验表明, CHA 较适用于捕集低分压下的 CO₂; 适当降低有机胺吸收液的浓度有利于充分发挥其对 CO₂ 的吸收性能; 单位物质的量的 CHA 对 CO₂ 的吸收量高于在相同条件下的 MEA 对 CO₂ 的吸收量。CHA 的腐蚀率明显低于 MEA 的腐蚀率。从循环利用和降低能耗的角度出发, CHA 具有较高的研究价值和广泛应用前景。

关键词: CO₂; 吸收; 解吸; 一乙醇胺; 位阻胺

中图分类号: TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)03-0019-05

EXPERIMENTAL STUDY OF TRAPPING CO₂ IN NEW ORGANIC AMINE SOLUTION

LIU Yan-zhao¹, ZHANG Rui-bo², SONG Zhao-zheng¹

(1. *China University of Petroleum, Beijing, 102249, China*; 2. *SINOPEC Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, Luoyang, Henan 471003, China*)

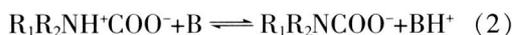
Abstract: A study of carbon dioxide (CO₂) absorption performance has been carried out in different concentration of a resistance amine compound (CHA) solution under a certain weighted CHA. The absorption process estimated the interrelation absorption rate, absorption capacity and absorption time and compared the absorption performance of MEA and CHA solution. The absorption temperature is controlled at 333K. The desorption temperature is controlled at 373K and this process estimated the interrelation of desorption capacity and desorption time. Carrying on the corrosion experiment to two rich liquid. This experiment indicates that CHA is suitable for trapping CO₂ under low pressure; Reducing the content of Amine properly, can help the solution make the most of its absorption function; In the same conditions, the absorption capacity of unit amount of substance CHA is more than that of MEA. CHA corrosion rate significantly below the rate of corrosion of MEA. From the perspective of recycling and reduce energy consumption, CHA has high research value and broad application prospect.

Keywords: CO₂; absorption; desorption; MEA; CHA

随着现代工业的迅猛发展,人类对煤、石油、天然气等含碳化合物燃料的大规模使用^[1],以及大面积森林火灾和绿色植物的破坏,致使大气中 CO₂ 的浓度逐年增加^[2,3],由此导致的温室效应对全球气候的影响日渐明显(冰川融化,海岛消失,海平面上升,土地沙漠化面积增大等),因此,出于对人类生存环境的考虑,对排放的 CO₂ 进行回收和利用已成为世界各国十分关注的问题。目前,众多的 CO₂ 捕集方法中,化学吸收法中的醇胺溶液吸收 CO₂ 应用最为广泛。陈晏杰^[4]等研究了一乙醇胺 MEA 吸收 CO₂ 的特点,指出其价格低廉、吸收速率快、单位质量的吸收剂吸收 CO₂ 量大,但其对设备腐蚀严重和再生能耗高。翟彦青^[5]等研究了 MDEA 吸收 CO₂ 的特点,指出 MDEA 对设备的腐蚀程度和再生能耗都相对较低,但其对 CO₂ 的吸收速率慢。刘炳成^[6]等研究了 AMP 吸收 CO₂ 的性能,指出 AMP 腐蚀性小,再生能耗低,但其沸点低,再生过程中容易挥发损失。不少研究者为使吸收液具备再生能耗低和吸收速率快等优点,都是将两种或多种吸收液进行混合,而对同时具备以上优点的单一吸收剂的研究却鲜有报道。笔者选用 CHA 为吸收剂,它克服了 MEA 对设备腐蚀严重、再生能耗高等缺点,且其还具备对 CO₂ 的吸收速率快,沸点高不易挥发损失等优点。故本文着重研究其对 CO₂ 的吸收、解吸性能及腐蚀实验,并与工业化应用的 MEA 进行对比,以体现 CHA 的优越性。

1 吸收机理

MEA 属于伯胺,其与 CO₂ 的反应机理是由 Caplow^[7]于 1968 年提出并由 Danckwerts^[8]在 1979 年补充完整的“两性离子机理”

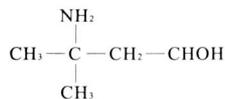


其中 B 表示溶液中存在的碱性物质,可以是醇胺、H₂O 或 OH⁻。

总反应式为:



CHA 是一种空间位阻胺,结构式为,空间位



阻胺由于其空间位阻效应阻碍醇胺与 CO₂ 键结,使其生成的氨基甲酸盐阴离

子不稳定,容易水解成醇胺和碳酸根离子,CHA 与 CO₂ 的反应机理为:



由此反应式可以看出,空间位阻胺 CHA 吸收 CO₂ 的量理论上可以达到 1 mol CO₂/mol CHA。

2 实验

2.1 实验装置

吸收反应装置见图 1 所示。

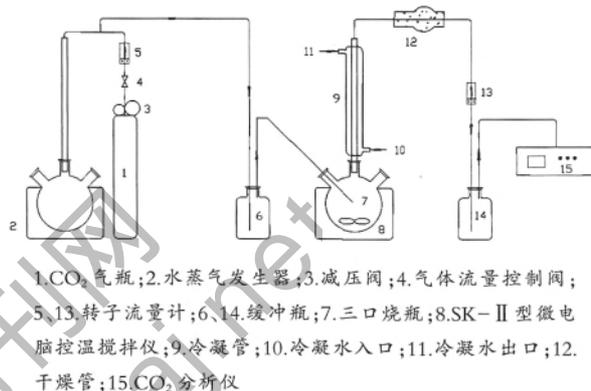


图 1 CO₂ 吸收反应装置

实验准备阶段将预先配好的吸收液倒入三口烧瓶 7 中,并将三口烧瓶置于 SK- 型微电脑控温搅拌仪 8 内,调节 SK- 型微电脑控温搅拌仪的温度为 333K,并调节磁子转速使其能够稳定旋转,同时在 10 处开始通入循环冷凝水。打开气瓶 1 减压阀,调节气体流量控制阀 4 和转子流量计 5,将气体流量调节为预定值,将调节好流量的气体通入缓冲瓶 6 内 10min,使缓冲瓶内的空气被

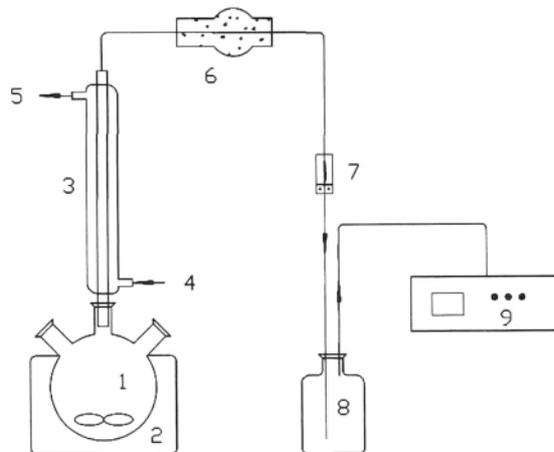


图 2 CO₂ 解析反应装置

完全置换,待三口烧瓶内吸收液的温度与设定温度相同后,再将气体通入三口烧瓶内。2 为水蒸气发生器以补充吸收过程中吸收液损失的水。未被吸收的气体经过冷凝管 9 冷凝回流后,通过干燥管 12 和转子流量计 13 进入缓冲瓶 14,最后进入 CO₂ 分析仪。解吸反应装置见图 2 所示。

将盛有 CO₂ 饱和吸收富液的三口烧瓶 1 放入 SK- 型微电脑控温搅拌仪 2 中,设定控温搅拌仪温度为解吸温度,调节磁子转速,4 处通入冷凝水,用秒表记录解析时间,待 CO₂ 分析仪 9 中读数为零时,停止实验。

2.2 实验试剂

腐蚀实验采用的仪器为 CMB-2510A 腐蚀速度测量仪,缓蚀剂为钒酸盐、钼酸盐和亚硫酸盐。其它试剂及气体见表 1。

表 1 实验中用到的化学试剂及气体

化学试剂/气体	简称	纯度/%	备注
一乙醇胺	MEA	>99.0	无锡太湖化工有限公司
位阻胺	CHA	>95.0	美国陶氏化学
二氧化碳	CO ₂	>99.5	洛阳华普气体科技有限公司

3 结果与讨论

3.1 CHA 对 CO₂ 的吸收

控制 CHA 溶质的总量一定,分别取一定量的 CHA 配制成质量分数为 20%、40%、60% 的吸收液,在 333K 和 0.1 MPa 下进行实验。图 3 至图 5 显示了不同浓度 CHA 溶液对 CO₂ 的吸收量、吸收速率、吸收时间之间的相互关系。

由反应式(4)可以看出,CHA 吸收 CO₂ 理论上可以达到 1mol CO₂/mol CHA,但由图 3 可知。

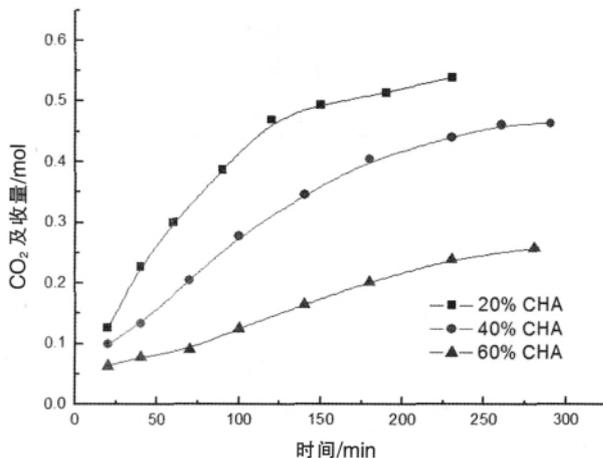


图 3 CO₂ 吸收量与吸收时间的关系

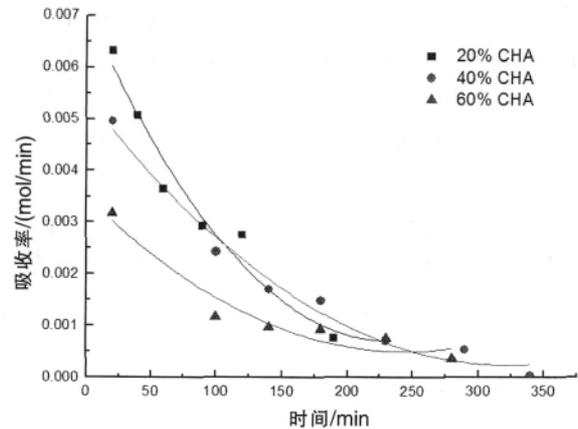


图 4 CO₂ 吸收速率与吸收时间的关系

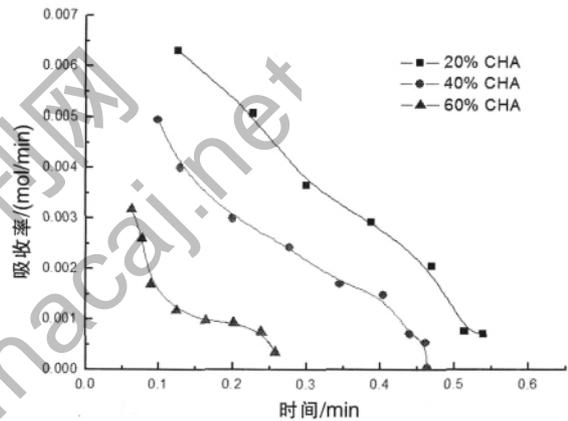


图 5 CO₂ 吸收速率与吸收量的关系

单位物质的量的 CHA 实际吸收 CO₂ 的量最大只能达到 0.54 mol 左右,而 60%CHA 溶液的最大吸收量只有 0.25 mol 左右,分析其原因,由于 CHA 吸收 CO₂ 的反应是一个平衡反应,反应物不可能完全转化为产物,再加上反应生成的碳酸盐十分不稳定,易分解重新生成 CO₂,所以其实际吸收 CO₂ 的最大量约为理论吸收量的 50%左右。而增大吸收液的浓度,溶液的粘度增大使 CO₂ 的传质速率降低,同时 CHA 的空间位阻效应愈加明显,所以,60%CHA 溶液的吸收效率更低,单位物质的量 CHA 的吸收量更小。

由图 4 和图 5 可以看出,CHA 溶液对 CO₂ 的吸收速率随吸收时间的延长和吸收负荷的增大均呈下降趋势,溶液浓度的变化对吸收速率的影响比较明显,两图中 CO₂ 的初始吸收速率均为: $v(20\% \text{ CHA}) > v(40\% \text{ CHA}) > v(60\% \text{ CHA})$,这同样是由于低浓度吸收体系,溶液的粘度低、CO₂ 的传质速率快,且反应产物能迅速扩散,导致低浓度溶液的吸收速率比高浓度溶液的快。随着反应的进行

低浓度溶液的溶质迅速消耗,故其吸收速率迅速下降,在反应至 110min 左右时,其吸收速率开始低于高浓度体系。而由图 5,我们可以明显看出,在相同的吸收负荷下,整个吸收过程溶液的吸收速率始终为: $v(20\%CHA) > v(40\%CHA) > v(60\%CHA)$,可见,适当的降低 CHA 吸收液的浓度,会明显提高 CO₂ 的吸收效率。权衡吸收量和吸收速率等因素,在吸收液体积一定时,20%~40%的 CHA 溶液具有较好的吸收性能。

3.2 MEA 与 CHA 吸收效果对比

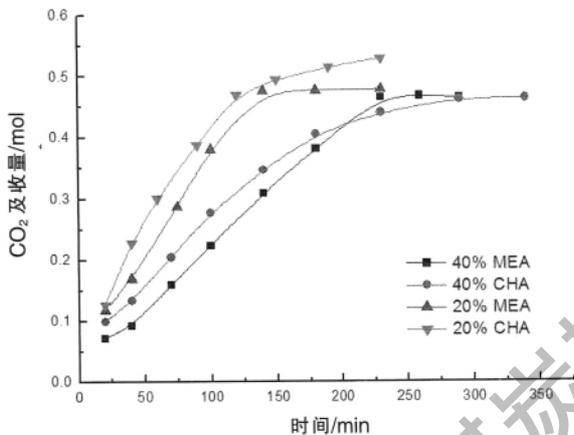


图 6 CO₂ 吸收量与吸收时间的关系

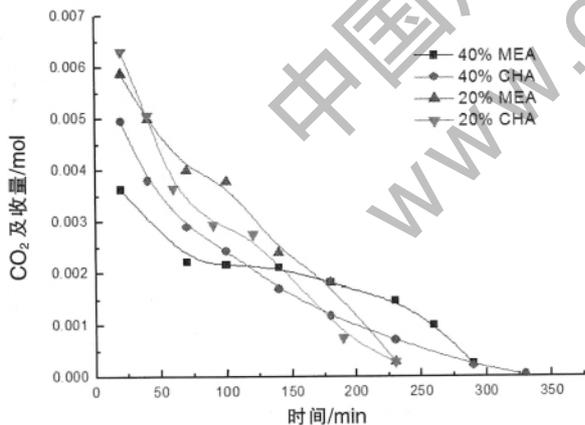


图 7 CO₂ 吸收速率与吸收时间的关系

分别取质量分数为 20%和 40%的 MEA 和 CHA 单一组分体系溶液,在 333K、0.1MPa 下进行实验,研究其吸收量与吸收时间及吸收速率之间的变化关系。

由图 6 可知,在高浓度时,两种吸收剂的吸收总量几乎相等,在低浓度时,CHA 的最大吸收量比 MEA 的略高 0.05 mol 左右。由图 7 可知,反应的初始吸收速率 $v(CHA) > v(MEA)$,随着反应的

进行,两种浓度的 MEA 溶液分别在约 50min 和 110min 时,吸收速率开始超过 CHA。前已分析,虽然 CHA 在理论上能达到 1mol CO₂/mol CHA,但实际吸收量只有理论值的 50%左右,所以,其饱和和吸收量跟 MEA 差别不大,CHA 达到吸收饱和的时间要比 MEA 长 50~80min。在吸收反应初期,CHA 比 MEA 的吸收速率快,由于 CHA 本身属于伯胺具有伯胺吸收 CO₂ 速率快的特性,又由于在反应初期,单位质量的 CHA 和 MEA 的吸收量相当,而 CHA 的分子量大于 MEA,这样单位物质的量吸收剂的 CO₂ 吸收量 $CHA > MEA$,这在图 7 中可以明显看出,所以,在相同时间内 CHA 的吸收速率要比 MEA 的快,但随着吸收反应的进行,CHA 的空间位阻效应开始起主导作用,影响 CO₂ 吸收反应的进行,故在约 50min 和 110min 时,两种浓度的 MEA 溶液的吸收速率开始大于 CHA,直到速率降至很低。

3.3 CO₂ 的解吸性能

分别取质量分数为 20%、40%的 MEA 及 CHA 饱和吸收液各 200g 进行 CO₂ 解吸实验,控制解吸温度在 373K,结果见图 8 所示。

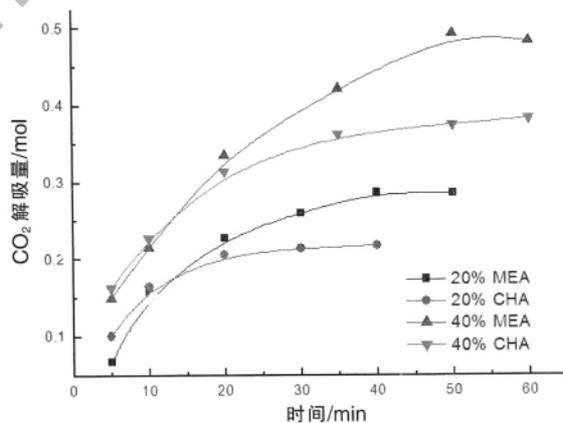


图 11 CO₂ 解吸量与解吸时间的关系

表 2 MEA、CHA 再生情况

吸收液	吸收量/mol	解吸温度/K	解吸量/mol	解吸率/%
20%MEA	0.37	373	0.27	72.97
20%CHA	0.24	373	0.22	91.67
40%MEA	0.70	373	0.48	68.57
40%CHA	0.42	373	0.38	90.48

一种好的吸收剂不仅要具有优良的吸收性能,同时也应具备良好的解吸能力。工业应用的有机胺吸收剂,均采用回收再生的方法循环使用,因此研究不同 CO₂ 吸收液的解吸性能,可以全面了

解 CO₂ 吸收剂在工业上的应用价值。由图 8 可知,相同浓度的 MEA 和 CHA 吸收液解吸时间相差不大,在解吸开始时,两种浓度 CHA 吸收液的 CO₂ 解吸量均高于 MEA 溶液,是由于 CO₂ 与 CHA 反应生成的碳酸盐十分不稳定,当温度升高时很容易受热分解重新生成 CO₂,随着解吸的进行,MEA 溶液中的氨基甲酸盐受热分解,在约 15 分钟时,其 CO₂ 解吸量开始超过 CHA 溶液,直到最后的解吸平衡。从图 10 可以明显看出,达到解吸平衡时,MEA 溶液的 CO₂ 解吸量明显高于 CHA 溶液,但由表 2 可见,MEA 溶液的 CO₂ 解吸率却低于 CHA 溶液约 20%,所以,研究吸收剂的解吸性能应对其解吸量和解吸率两方面因素进行考量。

3.4 腐蚀实验

分别取一定量的 20% 的两种吸收富液进行腐蚀实验,实验仪器为 CMB-2510A 腐蚀速度测量仪,该仪器采用线性极化、弱极化与交流阻抗技术相结合的方法进行腐蚀速度测量,测量结果与美国 398 电化学测量系统相比,误差小于 10%;与挂片方法相比误差小于 10%。测量仪电极材质为 20# 钢。

实验结果如表 3 和表 4 所示。

表 3 CHA 腐蚀实验结果

吸收剂	缓蚀剂种类	缓蚀剂加入量/%	腐蚀速率/mm/a
20%CHA+CO ₂	钒酸盐	0	0.00136
		0.3	0.00126
		0.5	0.00130
		1	0.00134
		0	0.00136
	钼酸盐	0.3	0.00199
		0.5	0.00386
		1	0.00315

由表 3 和表 4 可知,CHA 的腐蚀速率为 0.00136mm/a,加入合适缓蚀剂后的腐蚀速率为 0.00126mm/a;而对 MEA,其富液的腐蚀速率为 0.00325 mm/a,加入合适缓蚀剂后的腐蚀速率为 0.00151 mm/a,这即意味着 CHA 即使不加缓蚀剂,其腐蚀速率仍低于添加缓蚀剂后的 MEA 的腐蚀速率。

4 结论

(1)CHA 在常压下对 CO₂ 的吸收速率快、吸收量大,适用于低分压下的 CO₂ 的捕集。

表 4 MEA 腐蚀实验结果

吸收剂	缓蚀剂种类	缓蚀剂加入量/%	腐蚀速率 mm/a
20%MEA+CO ₂	钒酸盐	0	0.00325
		0.3	0.00151
		0.5	0.00223
		1	0.00237
		0	0.00325
	钼酸盐	0.1	0.00281
		0.3	0.00190
		0.5	0.00215
		1	0.00179
		0	0.00325
亚硫酸盐	0.1	0.00399	
	0.3	0.00256	

(2)高浓度的 CHA 溶液的粘度大,传质速率相对较慢,适当降低有机胺吸收液的浓度有利于充分发挥其对 CO₂ 的吸收性能。在相同的吸收温度下,单位物质的量吸收剂对 CO₂ 的吸收量 CHA>MEA。从循环利用和降低能耗的角度出发,CHA 是一种具有较高的研究价值和广泛应用前景的有机胺吸收剂。

(3)对两种吸收剂进行了腐蚀实验研究,结果表明 CHA 在不加缓蚀剂情况下的腐蚀速率仍低于添加了缓蚀剂的 MEA 的腐蚀速率。

参考文献

- [1] Donald J. Wuebbles, Atul K. Jain. Concerns about climate change and the role of fossil fuel use. *Fuel Process Technol.* 2001, 71 (1-3): 99-119.
- [2] 马一太,魏东,吕灿仁.温室气体减排与 CO₂ 资源化宏观研究与探讨[J].大连理工大学学报,2001,11(41):9-14.
- [3] 陈长虹,鲍仙华.全球能源消费与 CO₂ 排放量[J].上海环境科学,1999,18(2):62-64.
- [4] 陈晏杰,姚月华,江振西.MEA-AMP 混合醇胺捕集烟气二氧化碳过程分析[J].计算机与应用化学,2012,29(1):113-116
- [5] 翟彦青,徐新,蒋力培.醇胺溶液吸收二氧化碳的实验研究[J].化学通报,2009(7):660-664
- [6] 刘炳成,吴海超,张煜.AMP 吸收电厂烟气性能的实验[J].化工进展,2010,29:439-442
- [7] Michael Caplow. Kinetics of carbamate formation and breakdown. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90(24):6795-6803.
- [8] P.V. Danckwerts. The reactions of CO₂ with ethanolamines. *Chem. Eng. Sci.* 1979, 34(4):443-446