基于MEA的CO₂相变化吸收剂的开发

涂巍巍¹, 方佳伟¹, 李竹石², 毛梦琳¹, 金显杭³, 刘晓阳³, 张卫东^{1*}

1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

2. 中国天辰工程有限公司, 天津 300400

3. 四川天一科技股份有限公司, 成都 610225

*通讯作者, E-mail: zhangwd@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-12-04; 接受日期: 2018-03-20; 网络版发表日期: 2018-05-23

国家自然科学基金(编号: 21076012)、北京市自然科学基金(编号: 3121003)、国家高技术研究发展计划(编号: 2008AA062301-04)和国家能源应用技术与工程示范项目(编号: NY20111102-1)资助

摘要 化学吸收法是碳捕集技术中最为成熟的技术之一, 单乙醇胺(MEA)是最常用的化学吸收剂. 然而由于MEA的解吸能耗较高, 造成CO₂捕集成本居高不下. 本文提出了一种利用盐析效应开发新型CO₂相变化吸收剂的方法, 并开发了吸收剂组成为“MEA+叔丁醇+水”的新型CO₂相变化吸收剂. 实验考察了不同配比下吸收剂的分相情况、循环负载量以及吸收剂的物理性质, 并用气相容积法测定了40℃、0~0.5 MPa下, CO₂在相变化吸收剂中的溶解度. 研究表明, MEA/叔丁醇相变化吸收剂的循环负载量最高为2.84 mol CO₂/kg, 相比于30% MEA水溶液提高了40%, 进入解吸塔的吸收剂体积降低了65%, 有望大幅降低CO₂捕集能耗.

关键词 相变化吸收剂, CO₂, 乙醇胺, 叔丁醇

1 引言

CO₂是最主要的温室气体, 减少CO₂排放从而减缓全球气候变暖是全世界共同面临的挑战. CO₂捕集封存技术是减缓全球气候变化行之有效的手段之一. 目前碳捕集技术主要有化学吸收法、物理吸附法、富氧燃烧法和膜分离法等^[1]. 其中, 基于单乙醇胺(MEA)等醇胺类吸收剂的化学吸收法是目前最为成熟且广泛运用的技术手段^[2].

MEA是一种一级胺, 其吸收速率快、吸收容量较高、化学性质稳定, 备受研究者青睐. 然而, MEA再生能耗高限制了碳捕集的大规模应用^[3,4]. 为了进一步降低化学吸收法碳捕集的能耗, 研究者开发了大量的新

型吸收剂, 其中混合胺吸收剂、无水吸收剂和相变化吸收剂展示出巨大的优势, 而自2009年出现的相变化吸收剂因其可降低进入解吸单元液量、循环负载量大、节能潜力大等特点, 迅速成为近年来的研究热点之一.

2009年, Hu^[5]提出相变化吸收剂的概念: 相变化吸收剂在吸收前表现为均相, 吸收CO₂后分成CO₂负载相差很大的液-液两相. 仅有CO₂负载较大的下液相进入解吸单元, 因进入解吸单元的液量大大减少从而降低解吸能耗. 其后法国石油研究院(Institut Francais du Petrole, IFP)提出了一种应用相变化吸收剂的DMXTM工艺流程, 在一定条件下可将再生能耗降至2.1 GJ/t CO₂以下^[6]. 徐志成等^[7]开发了1,4-丁二胺/二乙醇

引用格式: Tu W, Fang J, Li Z, Mao M, Jin X, Liu X, Zhang W. Development of MEA phase change absorbent. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 641–647, doi: 10.1360/N032017-00203

胺(BDA/DEEA)相变化吸收剂, 其循环负载较5 M MEA提高了46%。Svendsen等^[8-11]研究了3-氨基丙胺/二乙基乙醇胺(MAPA/DEEA)相变化吸收剂并进行了中试实验, 结果表明该相变化吸收剂的再生能耗可降至2.2~2.4 GJ/t CO₂。然而目前与相变化吸收剂有关的研究中所选用的吸收剂普遍存在结构复杂、价格昂贵等问题, 难以进入实际应用, 而且关于吸收剂相变化机理的研究很少, 其原理尚未明确, 针对不同的胺开发相变化吸收剂缺乏理论指导。此外, 这些有机胺类吸收剂的再生温度通常在100℃~120℃, 能耗较高。因此, 基于工业常用胺MEA开发兼具良好的吸收-解吸性能和低再生能耗的相变化吸收剂具有极大的应用意义。

盐析(salting-out)是一种常用的促进溶液发生相分离从而实现物质高效分离的技术手段之一, 其原理是向非电解质-电解质体系中加入盐析剂, 使得非电解质的溶解度降低, 出现过饱和而析出。发生盐析的主要原因是去水化。以无机盐为盐析剂分离有机物为例, 无机盐阳离子的水合作用使水溶液中“自由水”减少, 导致溶液中有机物的有效浓度增大。同时, 无机盐的加入使得溶液极性增强、介电常数降低, 有利于极性较弱的有机物相互缔合而析出。

本文基于盐析理论, 设计了“MEA+有机溶剂+水”三元体系吸收剂, 在吸收过程中, MEA和CO₂反应后生成氨基甲酸盐^[12], 利用其所产生的盐析效应, 通过调整吸收剂配比使之在氨基甲酸盐的盐析作用下发生分相。叔丁醇价格低廉、黏度小且对CO₂吸收速率具有明显的促进作用。本文选择叔丁醇为有机溶剂, 验证了盐析效应在指导相变化吸收剂开发上的可行性, 考察了吸收剂配比对吸收剂物理性质和循环负载的影响; 采用气液平衡反应釜装置测定了CO₂在相变化吸收剂中的溶解度, 从而为相变化吸收剂的应用奠定了基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

MEA, 分析纯, 购自天津市福晨化学试剂厂(中国); 叔丁醇, 分析纯, 购自天津市光复精细化工研究所(中国); CO₂, 99.99%, 购自北京市华能特气有限公司(中国); N₂, 99.99%, 购自北京市华能特气有限公司(中国); 数显黏度计, 上海群昶科学仪器有限公司(中国);

磁力搅拌器(85-1A), 巩义市予华有限责任公司(中国); 油浴锅(DF-II), 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司(中国); 转子流量计(LZB-3), 常州双环热工仪表有限公司(中国); 气液平衡反应釜, 0~4 MPa, 天周海泰北京科技有限公司(中国)。所有试剂均未进行进一步纯化。

2.2 实验流程

图1为吸收与解吸装置图。MEA质量浓度为30%, 叔丁醇浓度从0%、10%、20%、30%、40%、50%、70%依次递增。快速筛选实验中吸收与解吸的温度分别为30℃和100℃; 吸收实验中采用纯CO₂以减少吸收时间达到快速筛选的目的。

吸收实验: 将配制好的80 g吸收剂置于圆底烧瓶中, 开启搅拌预热至30℃。打开CO₂钢瓶阀门, 通过前侧的质量流量计控制CO₂流量为500 mL/min, 通入圆底烧瓶与吸收剂进行反应, 未反应的CO₂通过冷凝装置除去夹带的吸收剂后进入后侧的质量流量计测得流量。质量流量计的开启、关闭和读数由电脑中的软件实现。约2 h后, 当进出口质量流量计的示数差值小于1%, 认为此时溶液达到饱和状态。若溶液吸收CO₂后发生分相, 则通过分液漏斗进行相分离, 并进行下一步实验。

图1 吸收与解吸实验装置图(1-质量流量计; 2-三颈烧瓶; 3-恒温水浴; 4-磁力搅拌器; 5-冷凝管; 6-电脑) (网络版彩图)

Figure 1 Flowsheet for absorption and desorption experiments (1-mass flowmeter; 2-three-necked flask; 3-water bath; 4-magnetic stirrer; 5-condensing tube; 6-computer) (color online).

解吸实验: 将吸收实验中得到的吸收剂富液(相变化吸收剂的下液相)置于圆底烧瓶中, 开启搅拌加热并保持在100℃. 通入N₂的流量控制在100 mL/min, 及时吹走吸收剂富液解吸出来的CO₂. 当解吸时间超过2 h后, 每隔一定时间取样测定其CO₂负载, 当CO₂负载不再发生变化时停止实验.

CO₂溶解度测定: 称取40 g吸收剂放入反应釜, 设定水浴温度为40℃, 恒温后用氮气吹扫吸收釜, 并保证其内部压力为一个大气压. 随后向储槽中通入一定量的CO₂, 记录温度压力后, 打开储槽和反应釜之间的阀门, 当储槽内压力高于反应釜压力约100 kPa时关闭阀门, 开始吸收实验. 吸收过程中反应釜压力低于10 kPa时需再次进气, 进气时遵循“少量多次”的原则, 每次进气均确保储槽压力始终略高于吸收釜压力. 当吸收时间超过2 h并且压力值固定不变时, 记录下此时反应釜和储槽内的温度和压力, 即为一个平衡点(图2).

黏度测定：取20 mL待测液体置于黏度计配套的容器中，装入黏度计，使转子浸入待测液体，选择适宜的量程后开启黏度计，于室温25℃下测定待测液体的黏度。

2.3 参数定义及计算方法

CO₂负载的定义为单位质量吸收剂负荷的CO₂的物质的量,其测定方法与Wang等^[13]一致,其上下液相体积比计算公式如下:

$$\varphi = \frac{V_{\text{upper}}}{V_{\text{lower}}}, \quad (1)$$

其中, φ 为上下液相体积比, V_{upper} 为上液相体积, 单位为

mL; V_{lower} 为下液相体积, 单位为mL.

相变化吸收剂循环负载由式(2)计算得到:

$$\Delta R = R_{\text{bd}} - R_{\text{ad}}, \quad (2)$$

其中, ΔR 为相变化吸收剂的循环负载, 单位为mol/kg;
 R_{bd} 为吸收剂第二次吸收后的CO₂负载, 单位为mol/kg;
 R_{d1} 为第一次解吸后吸收剂的CO₂负载, 单位为mol/kg.

CO₂溶解度由压差法计算得到, 其计算方法与李骏^[14]一致: 用CO₂储槽减少的CO₂摩尔数减去平衡时反应釜气相中的CO₂摩尔数, 得到反应釜液相吸收的CO₂摩尔数, 除以液相中的MEA摩尔数, 即得到CO₂溶解度, mol CO₂/mol MEA.

3 结果与讨论

3.1 相变化吸收剂的开发

MEA与CO₂的反应式见式(3), 其反应产物可视为一种MEA盐. 在MEA-叔丁醇-水体系中, 随着吸收反应进行, MEA盐浓度逐渐升高, 盐析效应增强导致体系中“自由水”减少, 叔丁醇的有效浓度随之增大直至达到饱和溶解度而析出, 最终形成液-液相分.

本文固定MEA的浓度为30%，采用叔丁醇作为有机溶剂，其配比从0%~70%逐次递增，其余组分为水，其吸收CO₂饱和后的分相情况如表1所示.

如表1所示,当叔丁醇浓度为20%~60%时,吸收剂吸收CO₂后会发 生液-液分相。当叔丁醇浓度增加到

图2 CO₂气液相平衡实验装置图(1-恒温水浴锅; 2-CO₂储槽; 3-CO₂吸收反应釜)

Figure 2 The CO₂ gas-liquid equilibrium experimental set-up (1-water bath; 2-CO₂ container; 3-CO₂ absorption reactor).

表 1 不同配比的吸收剂吸收CO₂后的分相情况^{a)}

Table 1 Phase separation of absorbents with different concentration after absorption^{a)}

叔丁醇质量浓度 (%)	分相情况
0	×
10	×
20	√
30	√
40	√
50	√
60	√
70	√

a) √: 分相; ×: 不分相

70%时, 该吸收剂变为无水吸收剂, 实验中发现该吸收剂吸收饱和后, 溶液析出黏稠状物质, 这与郑书东等^[15]的结论一致. 此时下液相黏度极大, 难以进行解吸, 因此后续实验只考察20%~60%的配比.

物质溶解于水中分为两个过程: 一种是溶质微粒在水中扩散的物理变化过程, 另一种是溶质微粒与水形成水合分子或水合离子的化学变化过程. 因此溶液中水分子主要以两种形式存在, 一种是自由水分子, 另一种是与溶质微粒结合的结合水分子^[16]. 吸收CO₂前, 吸收剂溶液中水分子存在形式为自由水分子和与叔丁醇或MEA以氢键等分子间作用力结合的结合水分子. 在吸收CO₂过程中, MEA与CO₂反应生成盐, 随着MEA盐的去水化作用增强, 溶液中自由水分子越来越少. 由于盐和水的静电作用强于叔丁醇和水的相互作用, 氢键被打破, 叔丁醇的结合水分子转变为自由

水分子后与MEA盐水合. 随着反应的进行, 溶液中叔丁醇相对浓度逐渐增大直至达到饱和溶解度而析出, 最终与MEA盐-水形成互不相溶的液-液两相. 其中, 叔丁醇富集在上液相、MEA盐富集在下液相. 叔丁醇质量浓度为10%的吸收剂没有出现分相, 其原因在于吸收剂中叔丁醇浓度较低, 溶液中有大量的自由水分子足以使得MEA盐溶解, 因此不会出现分相现象.

不同配比的吸收剂的分相照片如图3所示.

3.2 CO₂在MEA/叔丁醇/水吸收剂中的溶解度

图4为40℃下CO₂在不同配比的MEA/叔丁醇/水吸收剂中的溶解度随CO₂分压的变化. 可以看出, CO₂溶解度随CO₂的分压增大而增大; 在相同CO₂分压下, 与30% MEA水溶液相比, 加入叔丁醇后, CO₂溶解度有所下降, 叔丁醇浓度在10%~40%时, CO₂溶解度的下降幅度在2.5%~7.5%; 当叔丁醇浓度增加至50%~60%时, CO₂溶解度的下降幅度较为明显, 大约为11%. 其原因在于, 叔丁醇的加入使得溶液的极性减弱, 而且随着叔丁醇浓度增加, 溶液介电常数大幅下降, 影响了氨基甲酸盐的形成, 因此CO₂溶解度下降^[17]. 由此可见, 从CO₂溶解度来看, 叔丁醇的添加量在10%~40%比较合适.

3.3 相变化吸收剂上下两相的溶液性质

吸收剂溶液性质对解吸过程具有较大的影响, 本研究从相变化吸收剂两相中CO₂的分布、黏度和体积比等性质入手, 对相变化吸收剂的性能进行评估.

吸收剂的CO₂负载定义为单位质量吸收剂负载的CO₂的物质的量, 表示为溶液中MEA盐的含量. 图5显示了不同吸收剂配比下相变化吸收剂上下两相中的

图 3 不同配比的吸收剂吸收CO₂饱和后的分相照片(从左至右依次为MEA:叔丁醇:水=3:2:5, 3:3:4, 3:4:3, 3:5:2, 3:6:1) (网络版彩图)

Figure 3 Photograph of phase separation of absorbents with different concentration after CO₂ absorption (MEA: tertiary butanol: water=3:2:5, 3:3:4, 3:4:3, 3:5:2, 3:6:1 from left to right, representatively) (color online).

图 4 40℃下, CO₂在MEA/叔丁醇吸收剂中的溶解度随CO₂分压变化图(网络版彩图)

Figure 4 Solubility of CO₂ in phase change absorbents versus CO₂ partial pressure at 40°C (color online).

图 5 不同配比的吸收剂的饱和容量和富液负载

Figure 5 CO₂ capacity and loading of absorbents with different concentration after absorption.

CO₂负载. 可以看出, 相变化吸收剂中CO₂富集在下液相, 而且随着吸收剂初始叔丁醇浓度的增大, 上液相的CO₂负载略微下降, 但上液相负载仅占总负载的4%~8%; 下液相的CO₂负载逐渐增大, 最高可达4.65 mol/kg. 其原因在于发生分相后, MEA盐和大部分水以及极少量叔丁醇(约占下液相的5%)组成下液相, 随着吸收剂中初始叔丁醇加入量的增大, 水的含量逐渐减小, 造成分相后下液相质量和体积减小, 导致下液相负载增大.

如图6所示, 随着初始叔丁醇浓度增加, 上液相体

积逐渐增大, 下液相的体积逐渐减少, 导致吸收饱和后上下液相体积比增大. 相变化吸收剂的体积比最大能达到1.88, 这意味着与MEA水溶液相比, 仅有约1/3的下液相需要进入解吸单元, 而且此时相变化吸收剂的下液相负载大大提高, 解吸过程的传质推动力增大, 有望缩短解吸时间并大幅降低解吸能耗.

如图7所示, 随着初始叔丁醇浓度增加, 吸收剂富液相黏度呈现增大趋势, 这是由于富液相CO₂负载增大, 造成MEA的CO₂盐浓度过高所导致. 在研究中, 随着初始叔丁醇浓度增加, 吸收剂富液相的CO₂负载从2.5 mol/kg大幅增加到4.56 mol/kg, 溶液黏度从5.5 mPa s增大到127.0 mPa s. 过高的黏度使得吸收剂再生过程的能耗增加, 高黏问题是相变化吸收剂工业化应用所面临的挑战.

图 6 相变化吸收剂的体积比随初始叔丁醇浓度的变化图

Figure 6 The volume ratio of the phase change absorbents versus the initial tertiary butanol concentration.

图 7 吸收剂富液相黏度随初始叔丁醇浓度的变化图

Figure 7 Changes in viscosity of the CO₂-rich phase versus the initial tertiary butanol concentration.

3.4 相变化吸收剂的吸收解吸性能

相变化吸收剂CO₂循环负载量(mol/kg)是评价吸收剂优劣的重要指标之一, 表示再生后的吸收剂的CO₂负载与其再次吸收后达到的CO₂负载间的差值. 实验过程中, 仅对相变化吸收剂下液相进行解吸.

如图8所示, 所有MEA/叔丁醇相变化吸收剂的循环负载量都大于30% MEA水溶液的循环负载量. 在吸收剂配比为3:2:5~3:5:2的实验中, 随着初始叔丁醇浓度增大, 吸收剂的循环负载量增大, 而吸收剂配比为3:6:1的循环负载量减小, 吸收剂的循环负载量最高达到了2.84 mol/kg, 相对30% MEA水溶液提高了40%.

CO₂循环负载量受MEA浓度和叔丁醇两方面因素的影响. Galindo等^[18]研究表明, CO₂循环负载量随MEA浓度增大而增大. 本研究中, 随着初始叔丁醇浓度增大, 相变化吸收剂下液相的MEA浓度增大, 导致CO₂循环负载量增大. 另一方面, 叔丁醇作为一种低介电常数的有机溶剂, 有利于解吸过程, 从而使解吸贫液中CO₂浓度进一步降低, 因而提高了CO₂循环负载^[15]. 因此在两者的共同作用下, 相变化吸收剂的循环负载量相比于30% MEA水溶液有所提高.

4 结论

为了降低化学吸收法碳捕集的能耗, 本文以MEA为研究对象, 提出了基于盐析效应设计相变化吸收剂的方法, 开发了一系列不同组成的MEA/叔丁醇/水相变化吸收剂, 并从吸收剂物理性质、CO₂溶解度和吸收解吸性能对其进行综合评价. 主要结论如下.

(1) 固定MEA质量浓度为30%, 当初始叔丁醇浓度

图8 不同配比的吸收剂的CO₂循环负载量

Figure 8 CO₂ cyclic capacity of different absorbents.

为20%~60%时, MEA/叔丁醇/水吸收剂在吸收CO₂后会形成液-液分相. CO₂在MEA/叔丁醇/水相变化吸收剂中的溶解度随叔丁醇浓度的增大而减小, 因此叔丁醇浓度在20%~40%较为适合.

(2) 随着吸收剂中初始叔丁醇浓度增大, 相变化吸收剂的下液相体积减小, 黏度和CO₂负载增大. 相变化吸收剂的富液负载和循环负载量都高于30% MEA水溶液, 且随着吸收剂中初始叔丁醇浓度的增大而增大; 相变化吸收剂的循环负载最高为2.84 mol CO₂/kg, 相比于30% MEA水溶液提高了40%, 进入解吸塔的吸收剂体积降低了65%.

(3) 相比于30% MEA水溶液, 相变化吸收剂的优势体现在更高的循环负载和更少的解吸液量, 因此, 应用此类相变化吸收剂的解吸能耗将大大降低.

参考文献

- 1 D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6058–6082
- 2 Rochelle GT. *Science*, 2009, 325: 1652–1654
- 3 Li J, You C, Chen L, Ye Y, Qi Z, Sundmacher K. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 12081–12088
- 4 Zheng C, Tan J, Wang YJ, Luo GS. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 12247–12252
- 5 Hu L. Phase transitional absorption method. US Patent, 7541011, 2009
- 6 Raynal L, Alix P, Bouillon PA, Gomez A, de Nailly MF, Jacquin M, Kittel J, di Lella A, Mougin P, Trapy J. *Energy Proc*, 2011, 4: 779–786
- 7 Xu Z, Wang S, Chen C. *Int J Greenh Gas Control*, 2013, 16: 107–115
- 8 Arshad MW, Fosbøl PL, von Solms N, Svendsen HF, Thomsen K. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 1974–1988
- 9 Ciftja AF, Hartono A, Svendsen HF. *Chem Eng Sci*, 2013, 102: 378–386
- 10 Pinto DDD, Zaidy SAH, Hartono A, Svendsen HF. *Int J Greenh Gas Control*, 2014, 28: 318–327

- 11 Pinto DDD, Knuutila H, Fytianos G, Haugen G, Mejdell T, Svendsen HF. *Int J Greenh Gas Control*, 2014, 31: 153–164
- 12 Fan G, Wee AGH, Idem R, Tontiwachwuthikul P. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 2717–2720
- 13 Wang Z, Fang M, Pan Y, Yan S, Luo Z. *Chem Eng Sci*, 2013, 93: 238–249
- 14 Li J. Intensification of CO₂ capture by mixed solvent systems based on alkanolamines or ionic liquids with polyethylene glycols as co-solvent. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015 (in Chinese) [李骏. 以聚乙二醇为助溶剂的醇胺和离子液体混合体系吸收CO₂性能研究. 博士学位论文. 上海: 华东理工大学, 2015]
- 15 Zheng S, Tao M, Liu Q, Ning L, He Y, Shi Y. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 8905–8910
- 16 Finney JL, Bowron DT. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2004, 9: 59–63
- 17 Archane A, Gicquel L, Provost E, Fürst W. *Chem Eng Res Des*, 2008, 86: 592–599
- 18 Galindo P, Schäffer A, Brechtel K, Unterberger S, Scheffknecht G. *Fuel*, 2012, 101: 2–8

Development of MEA phase change absorbent

Weiwei Tu¹, Jiawei Fang¹, Zhushi Li², Menglin Mao¹, Xianhang Jin³, Xiaoyang Liu³, Weidong Zhang^{1*}

¹ College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² China Tianchen Engineering Corporation (TCC), Tianjin 300400, China

³ Sichuan Tianyi Science & Technology Co., Ltd., Chengdu 610225, China

* Corresponding author (email: zhangwd@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Chemical absorption using MEA is one of the most mature technologies for carbon capture. However, the huge energy consumption of MEA results in high CO₂ capture costs. In this article, for the purpose of reducing the energy consumption, a new type of CO₂ phase change absorbent was developed based on salting-out effect, which composed of MEA/tertiary butanol/H₂O. The phase separation behavior, cyclic loading and the physical properties of this phase changing absorbent were investigated by rapid screening experiment, as well as the CO₂ solubility under 40 °C and 0–0.5 MPa. The results show that the optimal cyclic loading of the phase change absorbent is up to 2.84 mol CO₂/kg, which is 40% higher than that of the 30% MEA aqueous solution. The volume of the absorbent into desorber is reduced by 65%. Application of such phase change absorbers will be beneficial to reduce CO₂ capture energy consumption.

Keywords: phase change absorbent, CO₂, MEA, tertiary butanol

doi: [10.1360/N032017-00203](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00203)