



基于有机胺吸收碳捕集技术的本科创新实验

田 文, 吉俊懿, 岳海荣

(四川大学 化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 创新实验的主要目的是结合科学前沿培养学生的创新思维能力, 基于热点科学研究技术开设创新训练课题是创新实验的主要源泉之一。依托现有的重大和热点的科学研究设定的创新实验, 基于碳中和的国家重大需求和低碳化工的学科背景, 以碳捕集技术中的新型溶剂吸收法为实验内容开设本科生创新实验, 重点围绕新型吸收剂中不同醇和水配比对吸收剂粘度和 CO_2 吸收速率的影响进行探索。在实验过程中提高学生实验动手能力及数据处理能力, 在结果分析中通过结合化工原理、反应工程等专业知识的分析吸收剂粘度对气液传质过程的影响, 全方位培养学生的独立思考和创新能力。

关键词: 碳捕集; 有机胺; 吸收剂粘度; 创新实验

中图分类号: G642

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20210470

Undergraduate Innovative Experiment of Carbon Capture Technology Based on the Organic Amine Absorption Method

TIAN Wen, JI Junyi, YUE Hairong

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The main purpose of innovation experiment is to cultivate students' innovative thinking ability, so the research content of popular scientific research field is one of the main sources of innovation experiment. Based on the existing hot scientific research, which allows students to use their professional knowledge to understand the scientific problems and technical difficulties, trains their scientific awareness to find solutions, is conducive to increase students' sense of professional identity and sense of pride. Therefore, based on the major national demand for carbon emission reduction, the undergraduate innovation experiment is conducted with the absorption method of organic amine in carbon capture technology as the content, mainly focusing on the influence of different proportions of alcohol and water as solvents on the absorbent viscosity and CO_2 absorption rate in the development of non-aqueous absorbent. In the process of the experiment, the students' practical ability and data processing ability are improved. In the result analysis, the influence of absorbent viscosity on the gas-liquid mass transfer process is analyzed by combining the chemical principle and reaction engineering professional knowledge, so as to cultivate the students' independent thinking ability and innovative thinking ability in an all-round way.

Key words: carbon capture; organic amine; absorbent viscosity; innovation experiment

CO_2 作为温室气体的主要成分引起全球气温变暖已成为最为显著的环境问题之一^[1-2]。我国是能源生产和消费大国, 近年来年均 CO_2 排放量约占世界总量的 1/3^[3]。目前, 我国正积极落实各项政策促进碳减排, 提出“二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值, 努力争取 2060 年前实现碳中和”^[4]。针对我国特定的能源结构, CO_2 捕集封存利用(CCUS)成为解决碳排放问题的关键技术, 而高效的碳捕集手段是实现该技术的关键。吸收法

作为常用的捕集方法, 其常用的有机胺水溶液存在高能耗、高腐蚀等问题^[5], 因此, 吸收剂的改进及开发成为相关领域研究工作者的主要关注点。

这种具有重要意义的技术开发工作不应仅限于科研或企业技术领域, 应深入扎根到化学化工专业本科生的学习及科研创新思维中^[6]。如何将科教结合, 提高本科生教学质量, 为培养科技创新人才奠定基础是目前值得思考的问题^[7-9]。本科生创新实验是以锻炼学生的创新思维能力为目标,

收稿日期: 2021-09-18; 修回日期: 2021-11-23

基金项目: 国家自然科学基金(22008157)。

作者简介: 田文(1987-), 女, 博士, 高级实验师, 主要从事化工基础实验教学与实验室管理方面的研究。E-mail: tianwen591@scu.edu.cn

可以为科教结合提供有效平台。现阶段大学生创新实验的主要来源是基于重大和热点的科学研究问题^[8-10],并在实验设计中融入相关专业知识,从而实现对学生创新科研能力的锻炼。基于以上理念,依托碳捕集技术中吸收剂的改进为背景,以非水吸收剂的开发为着眼点设定创新实验。以MEA为溶质,甘油和水为溶剂,对比不同溶剂配比对吸收剂粘性和CO₂吸收速率的影响,让学生理解吸收剂物性对气液传质-反应过程的影响,引导学生通过所学专业知识认识问题的关键,强化学生的动手能力的同时锻炼创新思维能力,达到创新实验的教学目的。

1 实验部分

1.1 实验药品

乙醇胺(分析纯)、丙三醇(分析纯)、盐酸(35%~38%)、酚酞(分析纯)、去离子水、CO₂气体(99.99%)、N₂气体(99.99%)。

1.2 实验装置及仪器

CO₂吸收装置的仪器:三口烧瓶、球形冷凝管、干燥管、恒温水浴锅、低温恒温槽、质量流量计(D07-19B,北京七星华创流量计有限公司)、红外线气体分析仪(FN316B、陕西菲恩特仪器科

技有限公司)。

液相中CO₂载荷滴定的仪器:磁力搅拌器、锥形瓶、酸式滴定管、分液漏斗、玻璃刻度管。

液体粘度测定的仪器:旋转粘度计(NDJ-8S、上海昌吉地质仪器有限公司)。

1.3 实验步骤

本实验主要包含配液、原液粘度测定、CO₂吸收、负载液粘度测定4个步骤。

1) 配液

采用天平按比例称量乙醇胺(MEA)、甘油和水,配置MEA为30 wt.%,不同甘油和水配比的吸收剂。

2) 原液粘度测定

通过外循环水浴维持溶液温度恒定在20℃~40℃,采用旋转粘度计对溶液的粘度进行测试。

3) CO₂吸收

如图1所示的实验流程,取100 mL吸收液放置于三角烧瓶中,磁力搅拌转速200 r/min,通过水浴保证吸收液恒定在30℃。气体通过质量流量计控制进气量为400 mL/min,其中CO₂进气浓度约15%,经吸收液吸收后的气体通过冷凝管、干燥器后进入红外CO₂分析仪,通过计算机实时检测出口气中CO₂的含量,吸收6 h后停止实验。

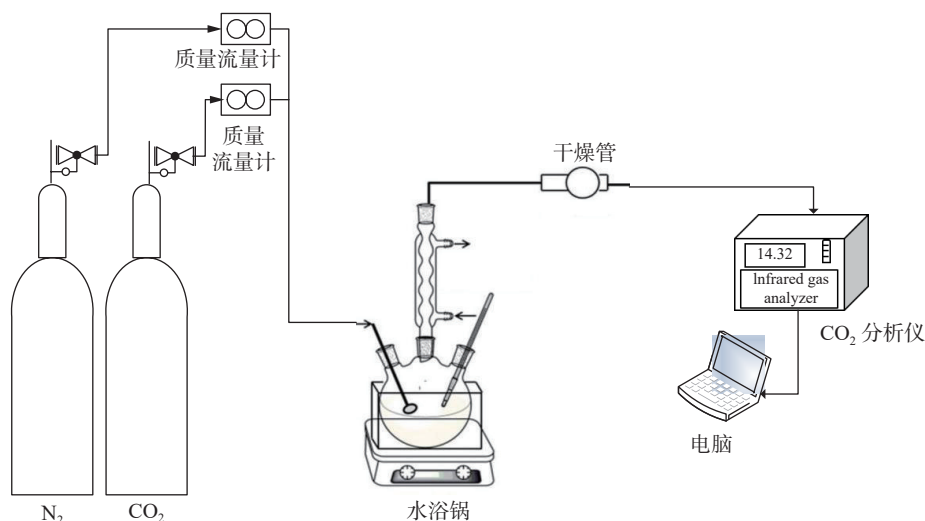


图1 CO₂吸收流程图

4) 负载液粘度测定

如图2所示,保证吸收剂充分吸收CO₂配置吸收饱和液,滴定饱和液中CO₂的含量,按比例取新鲜吸收剂和饱和吸收剂配置液相中CO₂载荷分别为0.1~0.5 molCO₂/molMEA的吸收液,通过外循

环水浴维持溶液温度30℃,采用旋转粘度计测定不同载荷时溶液的粘度。

1.4 结果计算与分析

1.4.1 吸收速率计算

混合气体由N₂和CO₂组成,N₂作为惰性气

体不和 MEA 反应, 在常温常压下, 假设 N_2 不会溶解于溶剂, 根据质量守恒定律, 以 N_2 为基准计算任意时刻 CO_2 的吸收速率为:

$$r_{abs} = \frac{V_{SFG}(y_{CO_2}^{in} - y_{CO_2}^{out})}{(1 - y_{CO_2}^{out}) \times 22.4} \times \frac{P}{101.3} \times \frac{273.15}{T} \quad (1)$$

式中, r_{abs} 为 CO_2 吸收速率 (mol/min); V_{SFG} 为进气总量 (L/min); $y_{CO_2}^{in}$ 为进口气体中 CO_2 含量; $y_{CO_2}^{out}$ 为出口气体中 CO_2 含量; P 为大气压 (kPa); T 为吸收温度 (K)。

1.4.2 CO_2 液相载荷滴定分析

取吸收饱和液 2 mL, 放入 250 mL 锥形瓶中加入甲基橙指示剂, 放置如图 2 所示的装置中, 采用 1 mol/L 的盐酸滴定。滴定过程待敞口玻璃瓶和玻璃管中指示液液面相平后, 关闭三通阀门, 使得整个滴定系统保持密闭状态。当敞口玻璃瓶和玻璃管中指示液液面再次稳定相平后读取并记录此时玻璃管液面所在的刻度 V_1 。开始滴定排出 CO_2 , 当溶液变红且不褪色时, 为滴定终点, 记录盐酸体积记为 V_{HCl} , 滴加稍过量的盐酸保证 CO_2 全部被解吸。使敞口玻璃瓶液面与玻璃管液面相平, 记录液面刻度 V_2 和盐酸消耗总量 V'_{HCl} 。

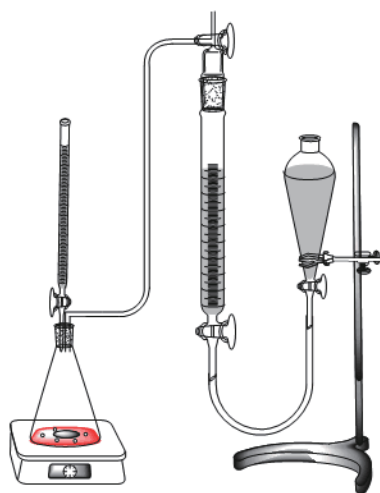


图 2 CO_2 负载量滴定装置图

通过滴定分析数据计算 CO_2 , 液相中 CO_2 的含量为:

$$V_{CO_2} = V_2 - V_1 - V'_{HCl} \quad (2)$$

$$\delta_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{V \times C_{MEA}} \quad (3)$$

式中, δ_{CO_2} 为液相中 CO_2 的载荷 (mol $_{CO_2}$ /mol $_{MEA}$); n_{CO_2} 为液相中 CO_2 的物质的量 (mol); V 为样品体积 (L); C_{MEA} 为溶液中 MEA 的摩尔含量 (mol/L)。

2 实验结果与分析

2.1 吸收剂粘度测定

吸收剂的粘度是选取吸收剂的关键因素, 因为会影响吸收剂的流动及分散行为从而影响气液接触和传质过程, 为了解吸收液的粘度随溶剂中甘油和水配比的变化, 且锻炼学生掌握旋转粘度计的使用, 首先测定不同温度时吸收剂的粘度。选选了 MEA:甘油:水从 3:7:0 至 3:0:7 的 8 组实验数据进行对比, 实验结果如图 3 和表 1 所示。从图中可知, 溶液粘度与溶液中甘油浓度和溶液温度密切相关, 随着甘油占比的增大溶液粘度不断增大, 而随着温度升高溶液粘度降低。当溶液处于无水情况时, 溶液粘度较有水存在时增加更显著, MEA:甘油:水从 3:6:1 至 3:7:0 时, 每个温度下粘度均增长 3 倍以上, 如从 160.3 mPa·s 增至 540 mPa·s (20 °C), 55.3 mPa·s 增至 177 mPa·s (40 °C); 而随着溶液中水继续增大, 溶液粘度数量级下降, 当溶液比例为 3:4:3 时, 溶液粘度维持在 19.0 mPa·s (20 °C) 和 8.9 mPa·s (40 °C) 之间, 继续增大溶液中水的配比, 粘度维持在 10 mPa·s 以下, 当溶液中无甘油时 (MEA:甘油:水=3:0:7) 时, 溶液粘度维持在 2.8 mPa·s (20 °C) 和 1.7 mPa·s (40 °C) 之间。

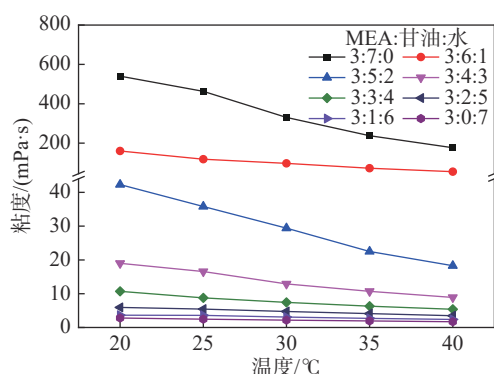


图 3 不同配比的吸收剂粘度随温度变化

表 1 不同温度时不同配比 MEA:甘油:H₂O 溶液的粘度

MEA:甘油:水	粘度/mPa·s (温度)				
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
3:7:0	540	463	331	238	177
3:6:1	160	118	97.4	72.7	55.3
3:5:2	42.3	35.8	29.4	22.5	18.3
3:4:3	19.0	16.6	12.9	10.7	8.9
3:3:4	10.7	8.8	7.4	6.3	5.4
3:2:5	5.9	5.4	4.7	4.1	3.9
3:1:6	3.6	3.9	3.1	2.7	2.4
3:0:7	2.8	2.5	2.2	1.9	1.7

2.2 CO₂ 吸收速率

2.2.1 吸收剂粘度对 CO₂ 吸收速率的影响

CO₂ 的吸收速率是评价吸收剂性质的关键因素,因此根据图1所示的实验流程对比不同溶剂配比时吸收剂对 CO₂ 的吸收速率。从图4中可以看出,CO₂ 的初始吸收速率随着吸收溶剂中甘油含量的增加逐渐减小。如当吸收剂为 MEA/H₂O 时,CO₂ 的初始吸收速率为 0.0024 mol/min,当 MEA:甘油:水=3:3:4 时,CO₂ 的初始吸收速率为 0.0022 mol/min,当溶液中甘油含量继续增大至 MEA:甘油:水=3:6:1 时,初始吸收速率仅为 0.0008 mol/min,相比于无甘油的吸收剂下降了 30 倍,而无水吸收剂 MEA/甘油的初始吸收速率仅为 0.0005 mol/min,在相同的 MEA 含量下,CO₂ 的吸收速率下降主要是由于溶剂中甘油含量增大,吸收剂粘度增大导致气液间传质阻力增大,结合图3中溶剂粘度测试结果进行分析,当溶剂中甘油含量小于 30% 时,CO₂ 初始速率下降不明显,是因为溶剂的起始粘度维持在 10 mPa·s(30 ℃)以下;而当吸收剂中甘油浓度超过 40% 后,CO₂ 的初始吸收速率下降显著,因为随着甘油继续增加,吸收剂粘度成倍增加,当无水时溶液粘度可高达 331 mPa·s(30 ℃),吸收剂的粘度过高形成较大的气液传质阻力,因此不利于 CO₂ 的吸收。此外,当吸收剂中甘油含量小于 30% 时,CO₂ 的吸收速率基本在 200 min 时趋于平稳,即吸收剂的容量基本趋于饱和,而甘油含量为 40% 和 50% 时,CO₂ 的吸收速率先维持在 0.001 mol/min 以上后迅速下降至较低水平。而 60% 以上甘油含量的吸收剂的 CO₂ 吸收速率一直维持在较低值。

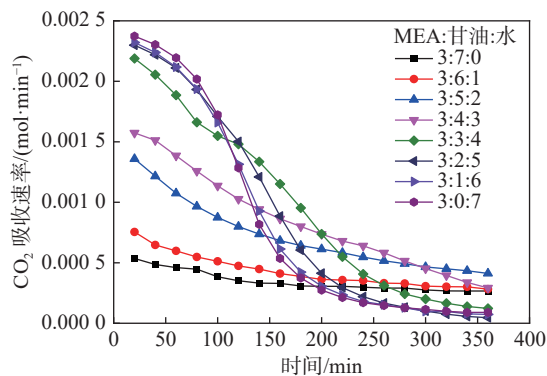


图4 不同溶剂配比对 CO₂ 吸收速率的影响

2.2.2 气体量对 CO₂ 吸收速率的影响

固定 MEA:甘油:水为 3:4:3, 进气 CO₂ 浓度为

15%, 分别在气体流量为 100~500 mL/min 时测定气体量对 CO₂ 吸收速率的影响, 实验结果如图5所示。从图中可知进气量是影响 CO₂ 吸收速率的主要因素, 当进气量为 500 mL/min 时, CO₂ 的初始吸收速率可以达到 0.0015 mol/min, 且随着时间快速下降至较低的吸收速率, 即吸收液能较快地达到饱和状态。随着进气量降低, CO₂ 的初始吸收速率逐渐下降, 当进气量为 100 mL/min 时, CO₂ 的初始速率为 0.0006 mol/min, 且该吸收速率维持较长时间, 说明在此状态下, 吸收液达到吸收饱和状态需要更长的时间。

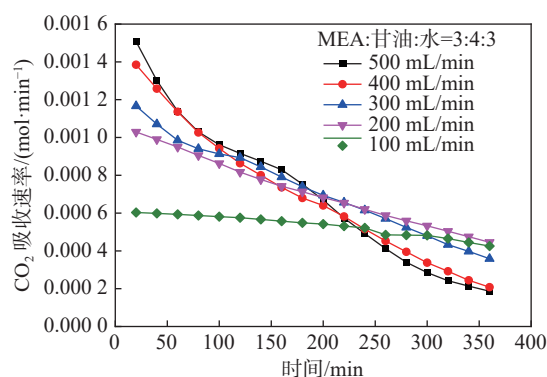


图5 不同气体量对 CO₂ 吸收速率的影响

2.3 CO₂ 载荷对吸收剂粘度的影响

随着吸收过程的进行, 观察到吸收剂不断地变粘稠, 这可能是导致吸收速率变慢的主要因素, 因此测定了不同 CO₂ 载荷时液体的粘性。首先依据 1.4 节实验步骤 4 所述按照一定比例配置不同液相载荷的吸收剂, 并通过粘度测定方法测定不同 CO₂ 载荷时溶液的粘度, 实验结果如表2和图6所示。从图中可知, 随着 CO₂ 载荷的增加, 体系粘度增大。而随着甘油质量分数的增大, 体系的粘度随 CO₂ 载荷的增大幅度也越明显, 即甘油质量分数越大, 该体系粘度受到 CO₂ 载荷的影响越大。如吸收剂为 MEA/甘油时, 溶液粘度从 331 mPa·s($\alpha=0$, 30 ℃)增至 1630 mPa·s($\alpha=0.4$, 30 ℃); 而当溶液中含有水时, 溶液粘度迅速下降, 当 MEA:甘油:水=3:6:1 时, 溶液粘度从 97.4 mPa·s($\alpha=0$, 30 ℃)增至 462 mPa·s($\alpha=0.4$, 30 ℃), 但还是处于较高的水平, 只有继续增加水的含量才能使吸收剂粘度维持在较低的水平。结合 CO₂ 负载值对粘度的影响结果和图4中对 CO₂ 的吸收速率的影响分析可知, CO₂ 吸收速率的降低和吸收剂粘度密切相关, 由此可见, 当改良吸收剂采用

醇溶液代替水做溶剂降低解吸能耗时, 需要综合考虑吸收剂物性对吸收速率的影响, 从而优化配比。

表 2 不同配比不同 CO₂ 载荷的

MEA:甘油:H₂O 溶液的粘度

MEA:甘油:水	粘度/mPa·s (CO ₂ 载荷 (molCO ₂ /molMEA))					
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
3:7:0	331	398	674	1230	1630	/
3:6:1	97.4	145	209	309	462	/
3:5:2	29.4	32.2	37.3	43.3	49.1	56.3
3:4:3	12.9	15.6	19.2	21.7	25.6	33.8
3:3:4	7.4	10.3	11.6	13.0	14.6	16.4
3:2:5	4.7	5.8	5.9	6.6	7.1	7.9
3:1:6	3.1	3.8	3.9	4.3	4.5	5.2
3:0:7	2.0	2.4	2.6	2.9	3.1	3.4

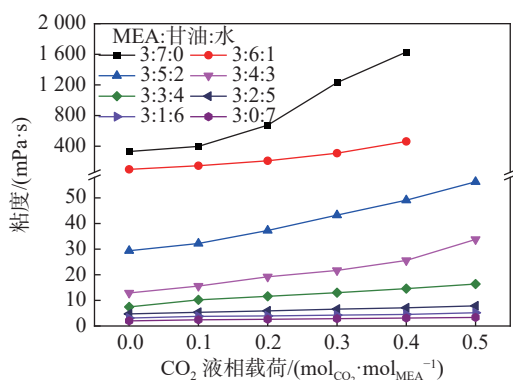


图 6 液相 CO₂ 负载量对溶液粘度的影响

3 结束语

有机胺吸收 CO₂ 实验是依托碳捕集技术为背景开设的创新实验, 在实验内容上结合了化工原理、化学反应工程、分析化学等基本理论知识, 实验内容丰富强化学生实验动手能力。在数据分析方面, 由于吸收数据采用实时记录方式, 数据处理量大, 锻炼了学生的数据处理能力。结果分析方面, 横向对比不同配比时吸收剂对 CO₂ 吸收速率的影响, 从物质物性入手进行结果分析, 全方位锻炼了学生的思维能力、动手力能, 强化学生的科研意识。同时, 希望在后期实验中引入更

先进的仪器分析手段:

1) 滴定时可以采用自动滴定仪进行液相中 CO₂ 的滴定分析, 降低人为滴定误差, 促使学生掌握更多仪器分析手段;

2) 针对 MEA 在碳捕集过程中易降解的问题^[11], 引导学生查阅文献寻找解决方案, 进一步强化学生的科研创新思维。

参考文献

- [1] ROGELJ J, LUDERER G, PIETZCKER R C, et al. Energy system transformations for limiting end-of-century warming to below 1.5 degrees C[J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5(6): 519–538.
- [2] 姜克隽, 冯升波. 走向《巴黎协定》温升目标: 已经在路上[J]. *气候变化研究进展*, 2021, 17(2): 1–6.
- [3] 丁洪涛, 凡培红, 戚仁广. 能源消费和碳排放国际比较研究[J]. *建设科技*, 2021(11): 44–48.
- [4] 习近平. 在第七十五届联合国大会一般性辩论上的讲话[N]. *人民日报*, 2020–9–23(3).
- [5] REYNOLDS A J, VERHEYEN T V, ADELOJU S B, et al. Evaluation of methods for monitoring MEA degradation during pilot scale post-combustion capture of CO₂[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015(39): 407–419.
- [6] 田文, 吉俊懿. 磷矿尾矿资源化利用综合性实验[J]. *实验技术与管理*, 2017, 34(11): 182–186.
- [7] 沈利荣, 蓉沈, 李小平. 将科研成果向本科生实验教学转换的具体实践[J]. *实验技术与管理*, 2020, 37(12): 199–204.
- [8] 王应强, 赵红霞. 以科研平台为依托的应用型地方本科院校大学生创新能力提升路径探析[J]. *大学教育*, 2018(7): 155–158.
- [9] 吴金星, 王晓, 王保东, 等. 教师科研项目是强化实践教学和培养创新能力的良好平台[J]. *大学教育*, 2014(1): 97–100.
- [10] 沈剑英, 黄凤立. 依托科研项目开发综合性实验的实践与探索[J]. *实验技术与管理*, 2014, 31(3): 163–165.
- [11] VEGA F, SANNA A, NAVARRETE B, et al. Degradation of amine-based solvents in CO₂ capture process by chemical absorption[J]. *Greenhouse Gases-Science and Technology*, 2014, 4(6): 707–733.

编辑 钟晓