

文章编号:1673-5005(2010)02-0140-05

基于电位法和酸碱度法的醇胺溶液 吸收二氧化碳

杨向平¹, 陆诗建^{1,2}, 高仲峰³, 李清方², 张 建²

(1. 中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061; 2. 胜利工程设计咨询公司, 山东 东营 257026;
3. 新汶矿业集团有限责任公司, 山东 新泰 271233)

摘要:醇胺溶液具有对二氧化碳吸收速率快、吸收容量大及再生简单的特点,采用电位法和酸碱度法对一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)吸收二氧化碳特性进行研究,揭示电位、酸碱度与吸收速率、吸收容量之间的内在联系,并考察醇胺溶液再生二氧化碳的特性,提出测定溶液中醇胺浓度和 CO₂ 体积分数的新方法。结果表明:MEA 和 DEA 是优良的醇胺吸收剂;做出速率-电位曲线或速率-酸碱度曲线,就可以利用电位法或酸碱度法对醇胺溶液吸收二氧化碳的反应程度进行估测。

关键词:二氧化碳; 醇胺溶液; 电位法; pH 法

中图分类号:TE 992.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2010.02.028

Amine solutions absorbing carbon dioxide based on methods of potentiometry and pH

YANG Xiang-ping¹, LU Shi-jian^{1,2}, GAO Zhong-feng³, LI Qing-fang², ZHANG Jian²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Dongying 257061, China;
2. Shengli Engineering & Consulting Company Limited, Dongying 257026, China;
3. Xinwen Mining Group Company Limited, Xintai 271233, China)

Abstract: The amine solution is characterized by quick absorption, large absorption capacity and simple regeneration. The potentiometry method and pH method were used to study carbon dioxide absorption characteristics in MEA, DEA and TEA solution. The relations among electric potential, pH, absorption rate, absorption capacity were studied. The new measurement methods about amine solution concentration and carbon dioxide concentration were presented. The results show that MEA and DEA are good amine solutions. Also after drawing the relation curve between absorption rate and potentiometry or absorption rate and pH, the potentiometry method (or pH method) can be used to analyze the absorption extent of CO₂ in amine solutions.

Key words: carbon dioxide; amine solution; potentiometry method; pH method

随着世界各国对地球温室效应问题的关注, CO₂ 减排和回收利用日益引起全世界的重视^[1-4]。化学吸收法^[5]具有脱除效果好、技术成熟等特点,是脱除和回收 CO₂ 的主要方法。在化学试剂中,一乙醇胺有吸收速度快、溶液成本低、容易回收的特点而得到最广泛应用^[6]。酸碱度和电位是溶液的一种属性,在吸收 CO₂ 的过程中,溶液中的 pH 值和电

位由醇胺和 CO₂ 的体积分数共同决定,因此在溶液中胺浓度已知的情况下,测定溶液的 pH 值和电位,就可以确定溶液中 CO₂ 的体积分数^[7]。此外,溶液的温度发生变化时,溶液的酸碱度和电位值也会发生变化,不同溶液对温度的敏感程度不同。利用这些特点可以方便、快速地测定溶液中 CO₂ 的体积分数和醇胺的浓度。

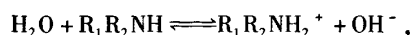
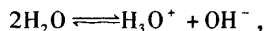
收稿日期:2009-10-03

基金项目:国家科技支撑计划基金项目(2008BAE65B00)

作者简介:杨向平(1960-),男(汉族),山东昌乐人,教授,博士,主要从事化学工程方面的研究。

1 反应原理分析

一乙醇胺 (MEA) 和二乙醇胺 (DEA) 溶液中存在下列平衡^[8]:

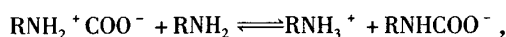
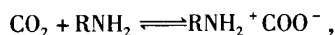


式中,当 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$ 时为 MEA; 当 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ 时为 DEA。

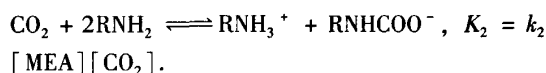
当吸收 CO_2 时,液相中存在下列平行反应:

(1) CO_2 与 OH^- 的反应。 $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$, 反应迅速很快, $K_1 = k_1[\text{OH}^-][\text{CO}_2]$ 。

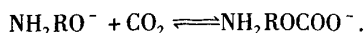
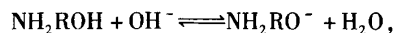
(2) CO_2 与 MEA 的反应。该反应符合两性离子机制^[9]



总反应式可写成



DEA 和 CO_2 的反应原理与 MEA 相同,不过反应速度不如 MEA 快。TEA 是水溶液仲弱基质, CO_2 和胺质子化生成的 OH^- 直接结合,当 R 是一分子乙醇时,在高 pH 值下生成单一烷基碳酸盐^[10],即



此反应是速率控制步骤。

2 实验

2.1 实验仪器及试剂

主要仪器有智能电子皂膜流量计、单孔电热恒温水浴锅、氮气钢瓶、二氧化碳钢瓶、雷磁 PHS-3C 精密 pH 计/MV 仪;试剂包括乙醇胺(分析纯 AR, 500 mL, 国药集团化学试剂有限公司生产)、三乙醇胺(分析纯 AR, 淄博市临淄天德精细化工研究所提供)、二乙醇胺(分析纯 AR, 莱阳市双双化工有限公司生产)、医用蒸馏水(东营市胜利油田中心医院提供)。

2.2 实验装置与实验方法

采用模拟烟道气进行实验(其中 CO_2 体积分数为 15%, N_2 的体积分数为 85%)。打开氮气及二氧化碳减压阀,反应温度设定为 40 °C,用转子流量计和皂膜流量计对混合气进行标定, CO_2 和 N_2 总流量稳定在 4 mL/s。将混合气反应探头放入反应器中,同时开始计时,设定搅拌转速。每隔 5 min 记录一次数据(进出口流量、pH 值和电位值)。当反应达饱和时,停止实验。吸收速率为溶液单位时间吸收 CO_2 的物质的量,应用 $p\Delta V = nRT$ 进行计算;将吸收速率对时间积分,即为 CO_2 吸收容量(mol)。

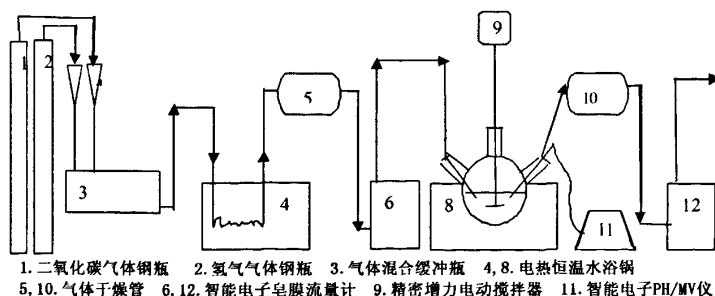


图1 吸收实验装置图

Fig.1 Absorption experiment equipment chart

吸收实验结束后,取下富液吸收瓶,将其放入油浴再生反应器中,设定温度,连接好仪器进行再生。利用皂膜流量计测定再生气速率,用饱和氢氧化钙溶液吸收再生气。当皂膜流量计气体流量小于 5 mL/min 时,再生实验结束。

3 实验结果分析

从图3可以看出,1 mol/L 的醇胺溶液和 0.6

mol/L 的醇胺溶液变化趋势相同,故只对 1 mol/L 醇胺溶液进行分析。在起初的 1 h 内,MEA 对二氧化碳吸收速率变化平缓,处于全吸收阶段,DEA 和 TEA 对 CO_2 吸收速率随时间下降较快;反应时间过 1 h 后,MEA 对 CO_2 吸收速率发生突降,降到 DEA 下方,此时 TEA 对 CO_2 的吸收已接近饱和。可以得到的结论是 MEA 对 CO_2 吸收最强,但持续时间短些;DEA 对 CO_2 吸收次强,但持续时间长。

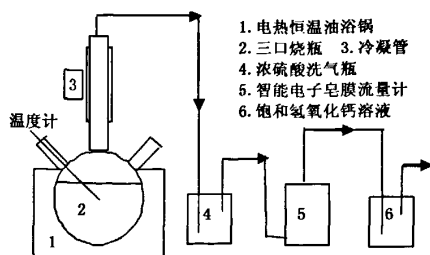


图 2 再生实验装置图

Fig. 2 Regeneration experiment equipment chart

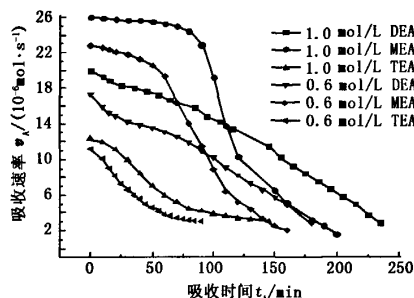


图 3 吸收速率与吸收时间关系

Fig. 3 Relation between absorption rate and absorption time

CO_2 吸收速率随酸碱度的变化如图 4 所示。反应开始时,溶液中 OH^- 的浓度较高,吸收 CO_2 以 OH^- 为主, OH^- 迅速与 CO_2 反应生成 HCO_3^- ,速率维持在较高的水平,变化不大,但液相的 pH 值下降很快。此后,溶液中 OH^- 的浓度降低很多,对 CO_2 吸收速度的影响较大,此时 CO_2 吸收速率随酸碱度降低明显降低;醇胺与 CO_2 的反应是吸收的主要部分, OH^- 的存在抑制 MEA,DEA,TEA 的电离吸收 CO_2 ,随着溶液碱度降低,醇胺分子会逐渐释放出来,对 pH 值的下降起到缓冲作用,使 pH 值下降速度放慢。当 pH 值降到 8.2 左右时, CO_2 吸收量基本达到饱和。由图 4 可以看出,MEA 碱性最强,DEA 次之,TEA 碱性最弱。

综合考虑,对 3 种醇胺溶液,DEA 酸碱度维持时间较长, CO_2 吸收速率随其变化最平缓;MEA 碱性最强, CO_2 吸收速率随其变化最快。在工业生产中,用 pH 探头测定醇胺溶液酸碱度,即可用速率~pH 曲线确定相应的反应速率,同时确定反应进行的程度。

CO_2 吸收速率随电位的变化见图 5。这与速率~pH 值变化趋势相同:起初溶液中 OH^- 的浓度较高,反应速率高,对应的溶液电位值较低;随着反应进行, OH^- 不断消耗,溶液电位值上升,反应速率不

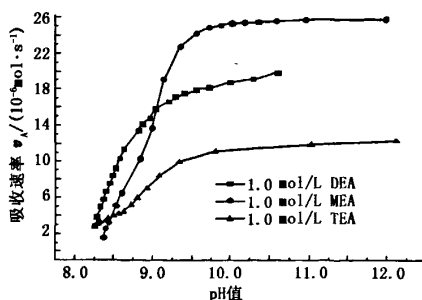


图 4 吸收速率与 pH 值关系

Fig. 4 Relation between absorption rate and pH
断下降。当电位值上升到 0 时,反应基本达到饱和。

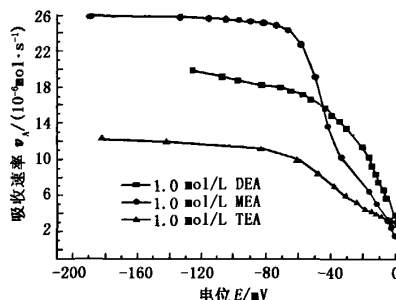


图 5 吸收速率与电位值关系

Fig. 5 Relation between absorption rate and potentiometry

可以看出,用电位探头测定醇胺溶液电位值,即可用速率~电位曲线确定相应的 CO_2 吸收速率值,同时确定反应进行的程度。

相同物质的量的 MEA,DEA,TEA 溶液,MEA 对 CO_2 吸收速率最快,吸收容量最大;DEA 次之,TEA 最小。三者对 CO_2 吸收容量随时间的变化如图 6 所示。

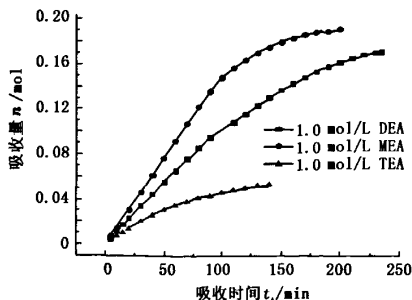


图 6 吸收量与吸收时间关系

Fig. 6 Relation between absorption capacity and absorption time

MEA,DEA,TEA 溶液对 CO_2 的吸收总量随 pH 值的降低而增大,随电位值的升高而增大,见图 7 和

图 8。反应开始时 3 种醇胺溶液酸碱度强,电位值低,反应速率大,CO₂ 吸收总量增加较快,呈内凹型;随着反应进行,OH⁻ 不断消耗,溶液电位值上升,反应速率不断下降,单位时间内 CO₂ 吸收量逐渐降低,因而 CO₂ 吸收总量增加越来越缓慢,最后趋于平行线。可以看出,MEA 和 DEA 对 CO₂ 吸收总量随 pH 值、电位变化增高较快,而 TEA 增加缓慢。这也说明 MEA 和 DEA 是两种优良的醇胺吸收剂。

从较强的规律性可以看出,用电位探头测定醇胺溶液电位值,或用 pH 探头测定醇胺溶液酸碱度值,即可用吸收总量-电位曲线或吸收总量-pH 值曲线确定相应的吸收总量,同时确定反应进行的程度。

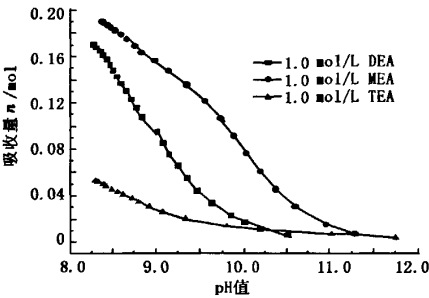


图 7 吸收量与 pH 值关系

Fig. 7 Relation between absorption capacity and pH

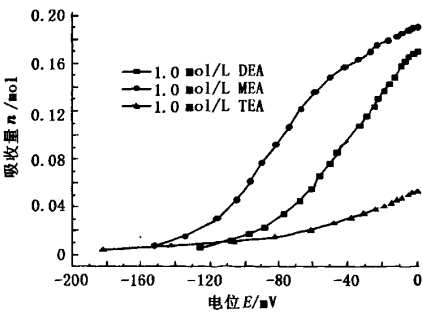


图 8 吸收量与电位值关系

Fig. 8 Relation between absorption capacity and potentiometry

吸收实验结束后,利用再生装置对富胺溶液进行再生,得到再生气量随时间人变化曲线,如图 9 所示。

可以看出:在相同的油浴条件下,DEA 和 TEA 再生较容易,在 35 min 时达到再生最大气量;MEA 再生较慢,在 40 min 达到最大气量。对照实验结果,DEA 和 TEA 在 101.5 ℃ 达到最大气量,MEA 在 103 ℃ 达到最大气量,3 种醇胺溶液都在 104 ℃ 达到共沸。

再生结束,冷却到室温,3 种醇胺溶液酸碱度和

电位如表 1 所示。

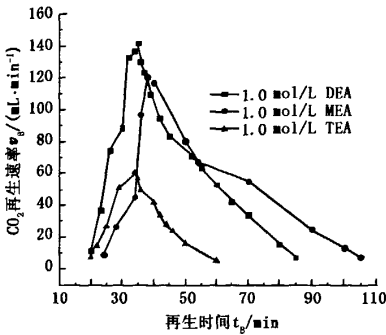


图 9 再生气体流量与再生时间的关系

Fig. 9 Relation between regeneration flow rate and time

表 1 再生后醇胺贫液对应的 pH 值和电位

Table 1 pH and potentiometry of regenerated amine solution

名称	pH 值	电位 E/mV
MEA	10.53	-128
DEA	9.85	-89
TEA	10.36	-110

对照速率-pH 值和速率-电位图可知,3 种醇胺溶液再生后都没有恢复到初始状态,均有少量 CO₂ 残留。

4 结 论

- (1) MEA 和 DEA 是优良的醇胺吸收剂,适于烟气 CO₂ 回收。
- (2) 利用电位法或酸碱度法可以对醇胺溶液吸收 CO₂ 的程度进行估测分析。
- (3) 利用吸收量-pH 曲线或吸收量-电位曲线,可以确定某一时刻溶液对 CO₂ 的吸收量值及吸收程度。

参考文献:

[1] 夏明珠,严荷莲. 二氧化碳的分离回收技术与综合利用[J]. 现代化工,1999,19(5):46-48.
XIA Ming-zhu, YAN He-lian. Recovery technologies of carbon dioxide from flue gas and complex utilization[J]. Modern Chemical Industry, 1999,19(5):46-48.

[2] Gerald Parkinson. Solid adsorbent scrubs CO₂ from flue-gas[J]. Chemical Engineering,2000,107(2):21-24.

[3] 晏水平,方梦祥,张卫风,等. 烟气中 CO₂ 化学吸收法脱除技术分析进展[J]. 化工进展, 2006,25(9): 1018-1024.
YAN Shui-ping, FANG Meng-xiang, ZHANG Wei-feng,

- et al. Technique analyses and research progress of CO₂ separation from flue gas by chemical absorption [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25 (9):1018-1024.
- [4] GERALD O. Carbon dioxide gets grounded[J]. Chemical Engineering, 2000, 107(3):41-45.
- [5] 费维扬, 艾宁, 陈健. 温室气体 CO₂ 的捕集和分离 [J]. 化工进展, 2005, 24(1):14.
FEI Wei-yang, AI Ning, CHEN Jian. Capture and separation of greenhouse gases CO₂ [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(1):1-4.
- [6] 肖九高. 烟道气中二氧化碳回收技术的研究[J]. 现代化工, 2004, 24(5):47-49.
XIAO Jiu-gao. Recovery of carbon dioxide from flue gas [J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(5):47-49.
- [7] CHAKRABORTY A K, ASTARITA G, BISCHOFF K B. CO₂ asorption in aqueous of hindered amines[J]. Chemical Engineering Seienty, 1986, 41(4):997-1003.
- [8] 雷怀彦, 龚承林, 官宝聪. 注 CO₂ 混相驱油藏筛选新方法[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2008, 32(1):16-17.
LEI Huai-yan, GONG Cheng-lin, GUAN Bao-cong. New screening method for reservoir by CO₂ injection miscible flooding[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008, 32(1):16-17.
- [9] AKANKSHA, PANT K K, SRIVASTAVA V K. Mass transport correlation for CO₂ absorption in aqueous monoethanolamine in a continuous film contactor [J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 133(1):229-237.
- [10] XU G W, ZHANG C F. Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated methyl-diethanolamine[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1992, 31:921-927.

(编辑 刘为清)

(上接第 139 页)

- [5] 张在龙, 任永宏, 闫忠良, 等. 天然矿物低温催化脂肪酸酯生烃反应动力学研究[J]. 地球化学, 2005, 34(3):263-268.
ZHANG Zai-long, REN Yong-hong, YAN Zhong-liang. Kinetics on hydrocarbon generation from fatty acid ester in the presence of natural minerals at low temperature[J]. Geochemistry, 2005, 34(3):263-268.
- [6] 张在龙, 王广利, 劳永新, 等. 未熟烃源岩中矿物低温催化脂肪酸脱羧生烃动力学模拟实验研究[J]. 地球化学, 2000, 29(4):322-326.
ZHANG Zai-long, WANG Guang-li, LAO Yong-xin. Kinetics simulation experiment on hydrocarbon generation from fatty acid decarboxylation low temperature[J]. Geochemistry, 2000, 29(4):322-326.
- [7] 妥进才, 黄杏珍, 马万怡, 等. 碳酸盐岩中石油形成的滞后现象[J]. 石油勘探与开发, 1994, 21(6):1-5.
TUO Jin-cai, HUANG Xing-zhen, MA Wan-yi, et al. The delaying phenomenon of oil generation in carbonate source rocks [J]. Petroleum Expolration and Decelopment, 1994, 21(6):1-5.
- [8] 解启来, 周中毅, 陆明勇. 碳酸盐矿物结合有机质: 一种重要的成烃物质[J]. 矿物学报, 2000, 20(1):59-62.
XIE Qi-lai, ZHOU Zhong-yi, LU Ming-yong. Organic matter enclosed in carbonate minerals: a kind of important hydrocarbon producing matter [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2000, 20(1):59-62.
- [9] 曹慧缙, 张义纲, 徐翔, 等. 碳酸盐岩生烃机制的新认识[J]. 石油实验地质, 1991, 13(1):223-237.
CAO Hui-ti, ZHANG Yi-gang, XU Xiang, et al. A new understanding of hydrocarbon generation mechanism of carbonate rocks [J]. Petroleum Geology & Expeximent. 1991, 13(1):223-237.
- [10] 张枝焕, 高先志, 方朝亮. 粘土矿物对干酪根热解产物的影响及其作用机理[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1995, 19(5):11-17.
ZHANG Zhi-huan, GAO Xian-zhi, FANG Zhao-liang. Effect of clay minerals on kerogen pyrolysis and the reaction mechanism [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 1995, 19(5):11-17.

(编辑 刘为清)