

MEA-DETA 混合胺溶液吸收烟气中二氧化碳的研究

陆诗建¹, 刘晓东², 李清方¹, 张 建¹, 袁 琴³

(1. 胜利油田勘察设计研究院, 山东 东营 257026; 2. 塔里木油田公司塔西南勘探开发公司, 新疆 泽普 844804;
3. 东营华业新材料有限公司, 山东 东营 257000)

摘 要:采用搅拌实验装置对 MEA 为主体的二元混合胺溶液 MEA-DETA 体系吸收和解吸模拟烟道气中二氧化碳特性进行研究, 揭示了该体系吸收速率、吸收容量和酸碱度与时间之间的内在联系, 并与目前工业应用较广的 MEA、DEA 溶液进行了对比分析; 对 CO₂ 初始逸出温度, 试液再生温度, 试液再生率, 再生 pH 值下降率进行了细致记录与分析. 实验结果表明: 0.7 mol/L MEA-0.3 mol/L DETA 是 MEA-DETA 混合胺体系中较佳的配比溶液, 混合胺二种组分之间存在显著的负交互作用.

关键词:二氧化碳; 混合胺溶液; 乙醇胺 (MEA); 二乙醇胺 (DEA); 二乙烯三胺 (DETA)

中图分类号: TQ413

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.09.001

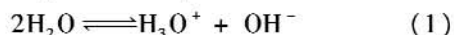
0 引 言

近十几年来, 地球表层的气温不停升高, 自然灾害不断加强, 由此产生的一系列气候问题, 使人们的环境意识不断加强^[1]. 经过认真研究发现, CO₂ 等温室气体的大量排放是导致这一问题的最主要原因^[2]. 为减缓地球温度上升的趋势, CO₂ 的回收再利用已得到了世界范围的重视^[3]. 化学吸收法具有脱除效果好, 技术成熟等特点, 是脱除、回收 CO₂ 的主要方法, 得到了广泛应用^[4].

新型混合胺吸收液的筛选又成为化学吸收法的研究热点^[5]. 本研究以工业应用最多的 MEA 试液为主体, 加入定量的烯胺 DETA 试液配成混合胺, 研究此混合胺液对 CO₂ 吸收和再生性能, 并与同摩尔浓度的 MEA、DEA 溶液进行分析比较, 筛选 MEA-DETA 体系中最佳吸收液.

1 反应原理分析

MEA (一乙醇胺) 和 DEA (二乙醇胺) 溶液中存在下列平衡^[6]: 当 R₁ = CH₃, R₂ = H 时为 MEA; 当 R₁ = R₂ = CH₃ 时为 DEA;

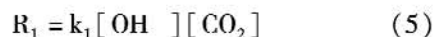


当吸收 CO₂ 时, 液相中存在着下列平行反应^[7]:

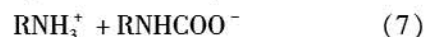
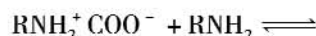
CO₂ 与 OH⁻ 的反应



此反应进行地非常迅速, 反应情况被研究得很透彻.



CO₂ 与 MEA 的反应, 现在公认是两性离子机理^[8].

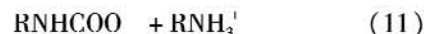


总反应式可写成



DEA 和 CO₂ 的反应原理与 MEA 相同, 不过反应速度不如 MEA 快^[9].

而 DETA (二乙烯三胺) 含有两个伯胺氮原子, 一个仲胺氮原子, 伯胺、仲胺易与 CO₂ 生成稳定的氨基甲酸盐^[10]:



2 实验部分

2.1 实验仪器及试剂

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

收稿日期: 2010-07-12

基金项目: 国家科技支撑计划 (No. 2008BAE65B00)

作者简介: 陆诗建 (1984-), 男, 山东聊城人, 硕士, 助理工程师. 研究方向: 烟道气脱碳和脱硫技术.

计/MV 仪;乙醇胺(MEA,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);二乙醇胺(DEA,分析纯,莱阳市双双化工有限公司);二乙烯三胺(DETA,分析纯,国

药集团化学试剂有限公司);医用蒸馏水(胜利油田中心医院)。

2.2 实验装置与方法

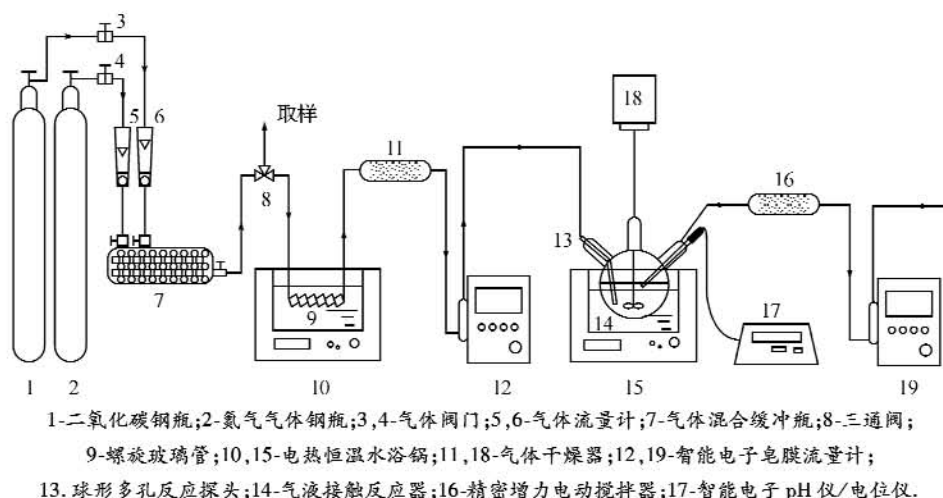


图 1 吸收实验装置图

Fig. 1 Absorption experiment equipment chart

采用模拟烟道气进行试验(其中 CO_2 体积分数为 15%, N_2 85%)。打开氮气及二氧化碳减压阀,反应温度设定为 40 $^{\circ}\text{C}$,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(进出口流量和 pH 值、MV 值)。当反应达饱和时,停止试验。吸收速率应用 $p\Delta v = nRT$ 进行计算,为溶液每秒吸收 CO_2 的物质的量;用 matlab 语言编程,计算测定的吸收速率对时间的积分,即为 CO_2 摩尔吸收容量。

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,再生试验结束。再生实验中,吸收饱和和富液通过加热再生解吸出 CO_2 ,重新成为贫液。加热再生得到贫液的饱和吸收量与新制胺溶液饱和吸收量的比值为再生效率。

3 实验内容

对 0.90 mol/L MEA-0.10 mol/L DETA- H_2O 体系、0.80 mol/L MEA-0.20 mol/L DETA- H_2O 体系、0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA- H_2O 体系三种复配溶液进行了实验研究,做出吸收速率—时间曲线、吸收容量—时间曲线、PH—时间曲线、电位—时间曲线及再生率条状图等进行分析。

4 实验结果和分析讨论

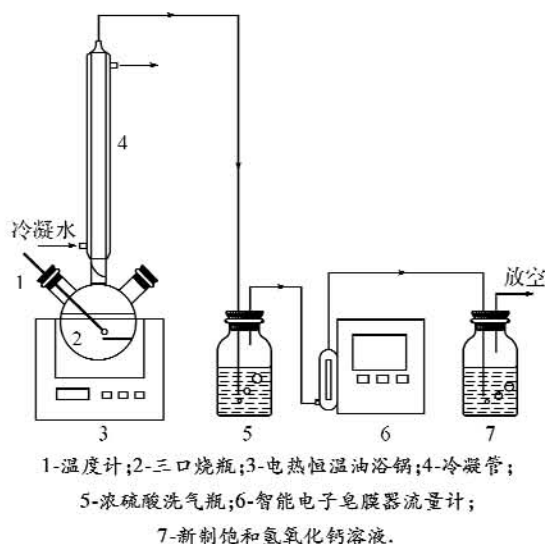


图 2 再生实验装置图

Fig. 2 Desorption experiment equipment chart

吸收试验结束后,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

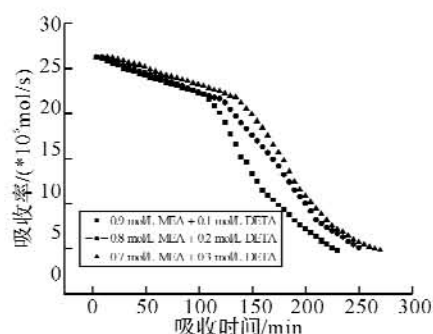


图 3 吸收速率与吸收时间曲线

Fig. 3 Relation curve between absorption rate and absorption time

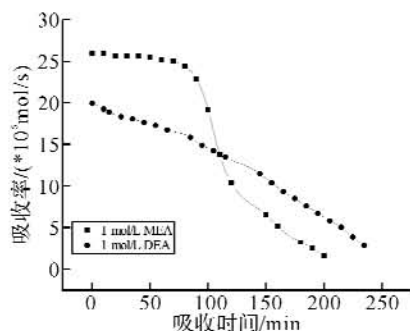


图4 吸收速率与吸收时间曲线

Fig. 4 Relation curve between absorption rate and absorption time

4.1 吸收实验研究

由图3可知,对总浓度为1 mol/L的MEA-DETA复配溶液,吸收速率随时间变化曲线形状各异,但总体下降趋势类似.可以观察到:三条吸收速率曲线均有一明显转折点,在转折点之前,吸收曲线与纯DETA吸收二氧化碳曲线类似;在转折点之后,吸收曲线与纯MEA溶液吸收二氧化碳类似.在吸收反应前100 min,混合气中 CO_2 被快速吸收,吸收速率维持较高水平,此阶段DETA起主导作用;随着反应进行, OH^- 浓度快速下降,吸收速率也较快下降,曲线出现转折点,此阶段MEA起主导作用;反应时间达到220 min后,吸收速率趋于平稳,逐渐达到饱和.

可以得出,在三种混合溶液中,0.70 mol/L MEA—0.30 mol/L DETA混合溶液吸收速率曲线位于其它三条之上,吸收速率维持在较高水平.这与DETA及MEA分子结构有密切关系,DETA分子结构里面含有两个伯胺基一个仲胺基,而MEA分子机构里面仅含有一个伯胺基,显然DETA碱性及吸收容量均比MEA要高,在竞争吸收中DETA占据绝对优势,在DETA与 CO_2 反应基本完全后MEA才参与吸收.

另外,对比图3和图4,可以得出:三种MEA-DETA的复配溶液吸收速率要比同浓度的传统吸收液MEA、DEA高出很多,吸收时间显著增长.

由吸收量—时间曲线图5可知,三条吸收曲线具有相似规律,吸收容量随吸收时间快速增长,最终趋于平缓,达到吸收饱和.由于DETA与MEA分子结构不同,DETA对的理论吸收量为1 mol DETA/1.5 mol CO_2 ,MEA对的理论吸收量为1 mol MEA/0.5 mol CO_2 ,在反应的前半部分DETA占主导地位,因此吸收量增长较快;反应后半部分MEA起主要作用,吸收量增加逐渐趋于平缓.

由上可知,在三种复配溶液中,0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA混合溶液吸收容量要高于另

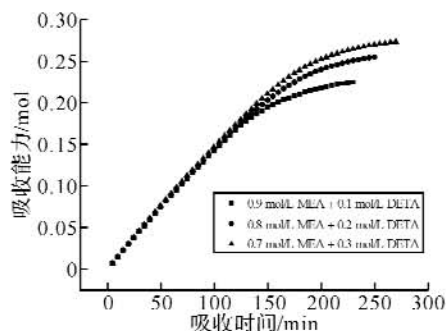


图5 吸收量与吸收时间关系图

Fig. 5 Relation curve between absorption capacity and absorption time

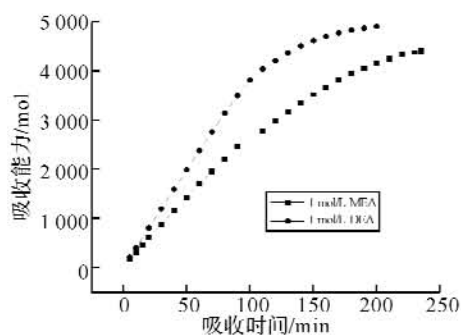


图6 吸收量与吸收时间关系图

Fig. 6 Relation curve between absorption capacity and absorption time

外两种,说明此混合溶液是较优秀的吸收剂.对比图7和图8,三种混合胺溶液对 CO_2 吸收量远远高于同摩尔的MEA和DEA溶液.

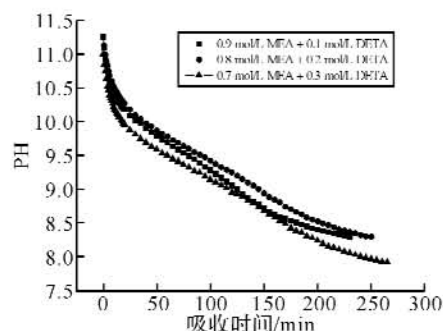


图7 pH值与吸收时间关系图

Fig. 7 Relation curve between pH and absorption time

pH—时间变化曲线如图7所示.对三种复配溶液,变化规律一致.反应起始时溶液中氢氧根与 CO_2 快速中和反应,溶液酸碱度几乎呈垂直快速下降.随着反应进行,DETA和MEA在水中电解不断释放出 OH^- ,抑制酸碱度的下降,使下降趋势趋于平缓.当pH下降到8.0以后, CO_2 吸收基本达到饱和.

由图可知,0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA混合溶液pH随时间下降较其它两种溶液更为缓慢,达到吸收饱和时间更长.

在同一图中做0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L

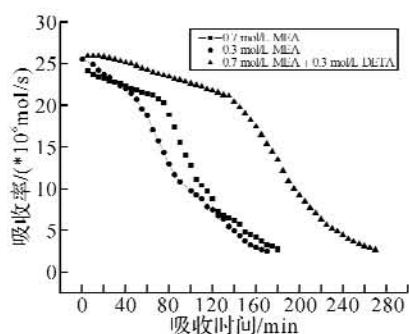


图8 吸收速率与吸收时间关系曲线

Fig. 8 Relation curve between absorption rate and absorption time

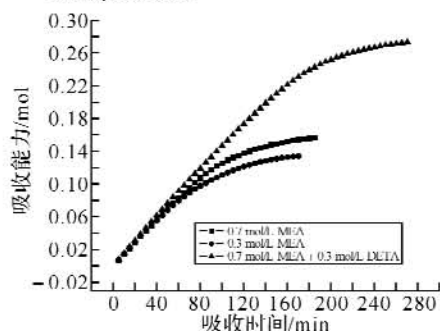


图9 吸收量与吸收时间关系曲线

Fig. 9 Relation curve between absorption capacity and absorption time

DETA 复配液、0.7 mol/L MEA 溶液、0.3 mol/L DETA 溶液吸收速率与吸收时间曲线、吸收量与吸收时间曲线,如图8和图9所示.由吸收速率—时间曲线可知,在初始吸收阶段,复配液吸收速率曲线与0.3 mol/L DETA 吸收曲线呈平行状态;当复配液反应时间大于140 min后,速率曲线与0.7 mol/L MEA呈相似状态.这说明对复配液吸

收速率曲线,前半部分 DETA 起主导作用,后半部分 MEA 起主导作用,中间吸收阶段还有两者的弱交互作用.

对吸收量—时间曲线,可以得出达到吸收饱和后,0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA 复配液对 CO_2 吸收量为0.272 mol;而0.70 mol/L MEA 溶液对 CO_2 吸收量为0.156 mol,0.30 mol/L DETA 溶液对 CO_2 吸收量为0.134 mol,两者之和为0.290 mol,稍大于0.272 mol.这说明 MEA-DETA 之间存在较弱的负交互作用,两者复配的结果使得吸收容量低于两者单独吸收时的数值之和.

4.2 MEA-DETA 再生实验

由表1知,三种复配溶液中,0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA 混合溶液开始再生释放 CO_2 的温度最低,为71.5 $^{\circ}\text{C}$;同时再生温度也最低,为103 $^{\circ}\text{C}$.这说明在混合溶液中 DETA 含量越高形成的氨基甲酸盐络合物越不稳定,越易再生,再生所需热量也越小.

表1 MEA-DETA 混合溶液再生温度表

Table 1 Regeneration temperature of MEA-DETA solutions

类别	石灰水变浑温度/ $^{\circ}\text{C}$	再生温度/ $^{\circ}\text{C}$
0.90 mol/L MEA + 0.10 mol/L DETA	80.5	104
0.80 mol/L MEA + 0.20 mol/L DETA	77	103.5
0.70 mol/L MEA + 0.30 mol/L DETA	71.5	103
1.0 mol/L MEA	80.5	104
1.0 mol/L DEA	87	104

表2 再生前后 MEA-DETA 混合溶液对应 pH 值

Table 2 pH of MEA-DETA solutions

类别	再生前 pH	再生后 pH	再生差值	下降率
0.90 mol/L MEA + 0.10 mol/L DETA	11.26	10.23	1.03	9.15%
0.80 mol/L MEA + 0.20 mol/L DETA	11.20	10.19	1.01	9.02%
0.70 mol/L MEA + 0.30 mol/L DETA	11.11	10.12	0.99	8.91%
1.0 mol/L MEA	11.82	10.51	1.31	11.08%
1.0 mol/L DEA	11.21	9.85	1.36	12.13%

由表2可知,三种复配溶液中,0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA 混合溶液再生前后 pH 差值最小,下降率最小,为8.91%.此下降率与前面 MEA-DETA 及 MEA-AMP 复配液相比下降值较大,这说明再生前后溶液产生了一定降解,有少量杂质产生.三种混合溶液 pH 下降率均低于同浓度 MEA、DEA 溶液.

由图10可知,三种复配溶液的一次再生率十分接近,都在91%左右.对比图10与图11,可以得出 MEA-DETA 混合溶液在再生率要高于同浓度的 MEA、DEA 溶液.

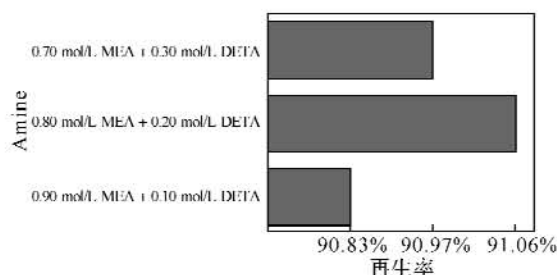


图10 MEA-DETA 再生率条形图

Fig. 10 MEA and DETA compounded solutions regeneration efficiency bar chart

5 结 语

a. 在 MEA-DETA 三种混合溶液中,

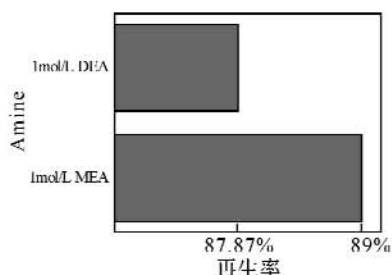


图 11 MEA 和 DEA 溶液再生率条形图

Fig. 11 MEA and DEA solutions regeneration efficiency bar chart

0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA 混合溶液吸收速率曲线位于其它三条之上,吸收速率最高,吸收容量最大.三种复配溶液吸收速率及吸收量远高于同浓度的 MEA 和 DEA 溶液.

b. 0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA 混合溶液开始再生释放 CO_2 的温度最低,为 71.5°C ;同时再生温度也最低,为 103°C ;混合溶液再生前后 pH 差值最小,下降率最小,为 8.91%.三种复配溶液再生温度远低于同浓度的 MEA 和 DEA 溶液,一次再生率均高于同浓度的 MEA 和 DEA 溶液.

c. MEA-DETA 之间存在较弱的负交互作用,两者复配的结果使得吸收容量低于两者单独吸收时的数值之和.

d. 综合考虑,可以得出 0.70 mol/L MEA-0.30 mol/L DETA 是最佳的 MEA - DETA 二元

体系混合溶液.

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.
- [2] Gerald Parkinson. Solid adsorbent scrubs CO_2 from flue-gas[J]. Chemical Engineering,2000,107(2):21-24.
- [3] 晏水平,方梦祥,张卫凤,等. 烟气中 CO_2 化学吸收法脱除技术分析进展[J]. 化工进展,2006,25(9):1018-1024.
- [4] 杨向平,陆诗建. 回收烟气中二氧化碳用于强化采油技术进展及可行性分析[J]. 现代化工,2009,29(11):24-27
- [5] GERALD O. Carbon dioxide gets grounded [J]. Chemical Engineering,2000,107(3):41-45.
- [6] 费维扬,艾宁,陈健. 温室气体 CO_2 的捕集和分离[J]. 化工进展,2005,24(1):1-4.
- [7] 杨向平,陆诗建,高仲峰,等. 基于电位法和酸碱度法的醇胺溶液吸收二氧化碳[J]. 中国石油大学学报,2010,34(2):140-144.
- [8] 陆诗建,杨向平,李清方,等. 烟道气二氧化碳分离回收技术进展[J]. 应用化工,2009,38(8):1207-1209.
- [9] 李清方,陆诗建,张建,等. 搅拌法对 TEA 溶液吸收和解吸 CO_2 的实验研究[J]. 陕西科技大学学报,2009,27(4):48-51.
- [10] 陆诗建,李清方,张建,等. 烯胺溶液吸收和解吸模拟烟气中二氧化碳实验研究[J]. 应用化工. 2009,38(9):1245-1248.

Experimental research of absorbing carbon dioxide from flue gas by MEA-DETA mixed amine solutions

LU Shi-jian¹, LIU Xiao-dong², LI Qing-fang¹, ZHANG Jian¹, YUAN Qin³

(1. Shengli Engineering & Consulting co. ltd, Dongying 257026, China;

2. Tower Southwest Exploration and Development Branch, Tarim Oilfield Company limited, CNPC, Zepu 844804, China;

3. DongYing Huaye New Materials co. ltd, Dongying 257000, China)

Abstract: The absorption and desorption characteristic of simulated flue gas carbon dioxide was studied by different MEA and DETA proportion solutions in stirring experiment equipment. The relation among absorption rate, absorption capacity, desorption rate, pH and time was obtained. And the MEA-DETA system contrast analysis is conducted to MEA and DEA. Some data, such as start-emission-temperature of carbon dioxide, amine solutions regeneration temperature, amine solutions regeneration rate and pH decline rate in regeneration, were carefully recorded and analyzed. It is shown that 0.7 mol/L MEA-0.3 mol/L DETA is a better proportion solution of MEA-DETA mixed system. Also the result of experiment indicated that there is negative the mutual action with each other among two-amine components.

Key words: carbon dioxide; mixed amine solution; MEA; DEA; DETA

本文编辑:张瑞