

# 环丁砜-二乙醇胺(DEA)复合溶液吸收烟气中 CO<sub>2</sub>

张 艳<sup>1,2</sup>, 李清方<sup>1</sup>, 陆诗建<sup>1</sup>, 曲 虎<sup>2</sup>, 刘英超<sup>2</sup>, 闫丹丹<sup>2</sup>

(1. 胜利油田勘察设计院, 山东 东营 257026; 2. 中国石油大学(华东), 山东 东营 257061)

**摘 要:**采用搅拌实验装置, 研究不同配比的环丁砜-DEA 复合溶液对烟道气中二氧化碳的吸收和解吸性能, 揭示了吸收速率、吸收容量与酸碱度、时间之间的内在联系, 并对 CO<sub>2</sub> 初始逸出温度、试液再生温度、试液再生率、再生 pH 下降率进行了细致记录分析. 实验结果表明: 环丁砜-DEA 复合溶液配比为 0.1:0.9 时: 吸收效果最佳, 吸收量约为 0.253 mol; 再生温度最低, 约为 102.2 °C, 再生率为 87.17%. 实验结果也说明该复合体系之间存在负的交互作用.

**关键词:**二氧化碳; 环丁砜-二乙醇胺; 吸收; 解吸

**中图分类号:** TQ413.29; TQ426.6

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.002

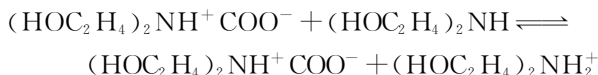
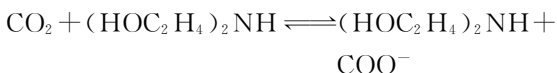
## 0 引 言

近年来, 地球的平均温度逐年上升, 地球变暖的温室效应问题逐渐引起世界各国的关注<sup>[1]</sup>. 现代工业快速发展, 大量化石燃料的使用导致人类往大气中排放的 CO<sub>2</sub> 日益增多, 而 CO<sub>2</sub> 作为主要的温室气体, 直接导致了地球平均温度的升高, 促使地球环境恶化, 灾害性气候显著加强. 不仅影响到了社会的进步, 更威胁到了人类的生存. 温室效应使人类的环境和经济的可持续发展受到了严重挑战, 如何有效控制 CO<sub>2</sub> 的排放, 已经成为了一门全球性的课题. 而电厂作为 CO<sub>2</sub> 最大的排放源之一<sup>[2-4]</sup>, 若能有效的对其排放的烟气当中的 CO<sub>2</sub> 进行捕集, 将会大大减少人类排放 CO<sub>2</sub> 的数量.

1964 年荷兰壳牌公司的 Sulfolane 溶剂问世<sup>[6]</sup>, 因为它具有物理和化学溶剂特点, 不但溶剂酸气负荷高, 而且性质稳定, 对二氧化碳和有机硫又有很强的脱除能力, 故该工艺发展比较迅速. 目前物理化学复合溶剂脱除二氧化碳(或硫化物)的配方主要有 DIPA(二异丙醇胺)+环丁砜的配方、MEA(一乙醇胺)+环丁砜和 MDEA(N-甲基二乙醇胺)+环丁砜的配方. 目前发表的文献中关于环丁砜-DEA 对二氧化碳的吸收和解吸性能的的介绍基本没有, 本文通过其对 CO<sub>2</sub> 吸收和解吸性能进行研究, 为工业提供一定的实验数据<sup>[5,7]</sup>.

环丁砜-DEA 对兼有物理和化学吸收, 其中环丁砜为物理吸收, DEA 为化学吸收. CO<sub>2</sub> 与二

乙醇胺(DEA)的反应(见式(1)和式(2))现在公认的是两性离子机制<sup>[9-12]</sup>:



## 1 实验部分

### 1.1 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 计/MV 仪.

环丁砜, 分析纯 AR; DEA, 分析纯 AR; 医用蒸馏水.

### 1.2 实验装置与实验方法

流程图见图 1. 复合胺液吸收模拟烟道气(N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub> 混合气体, 其中 CO<sub>2</sub> 摩尔分数为 15%)实验. 调节 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的流量使总流量稳定在 260 mL/min, 配置 350 mL 复合胺液并将其倒入反应器中, 用水浴锅加热至反应温度为 40 °C. 打开搅拌, 开始实验, 每隔 3 min 记录一次进出口气体流量和 pH、MV 数据. 当进气流量示数与出气流量示数低于 5 mL/min 时, 反应达饱和, 停止实验. CO<sub>2</sub> 吸收速率采用式(1)计算, 为每秒溶液吸收的 CO<sub>2</sub> 的物质的量; 用 Matlab 语言编程, 计算测定的 CO<sub>2</sub> 吸收速率对时间的积分, 即得 CO<sub>2</sub> 摩尔吸收容量.

$$n=p\Delta v/RT$$
 (1)

式中： $p$  为吸收系统内部压力，为常压，Pa； $\Delta v$  为皂膜流量计进口和出口示数之差，为被吸收的  $\text{CO}_2$

体积，mL； $n$  为吸收速率，mol/s； $T$  为反应温度，K； $R$  为摩尔气体常数， $R=8.314\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。

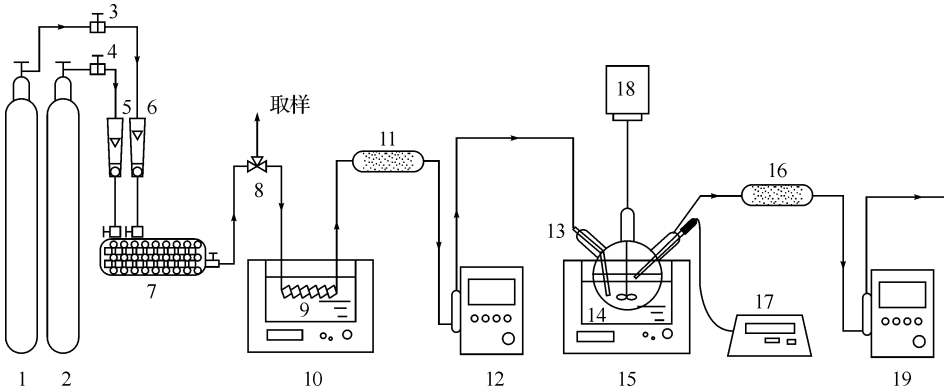


图 1 吸收实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the absorption system

注：1. 二氧化碳钢瓶；2. 氮气气体钢瓶；3,4. 气体阀门；4,5. 气体流量计；7. 气体混合缓冲瓶；8. 三通阀；9. 螺旋玻璃管；10,15. 电热恒温水浴锅；11,18. 气体干燥器；12,19. 智能电子皂膜流量计；13. 球形多孔反应探头；14. 气液接触反应器；16. 精密增力电动搅拌器；17. 智能电子 PH 仪/电位仪。

吸收实验结束后，取下富液吸收瓶，倒入三口烧瓶中，将其放入油浴再生反应器中进行再生实验，其流程图如图 2 所示。设定好油浴温度  $115\text{ }^\circ\text{C}$ ，插上温度计和冷凝管，连接好浓硫酸洗气瓶和流量计，开始再生实验。应该用智能皂膜电子流量计测气体流量并每分钟记录一次，用澄清石灰水检测再生气，注意石灰水变浑浊的温度。当皂膜流量计气体流量小于  $5\text{ mL}/\text{min}$  时，再生试验结束。加热再生得到的贫液的  $\text{CO}_2$  饱和和吸收量与新制三元复合胺溶液的  $\text{CO}_2$  饱和和吸收量之比即为三元复合胺体系的  $\text{CO}_2$  吸收再生效率。

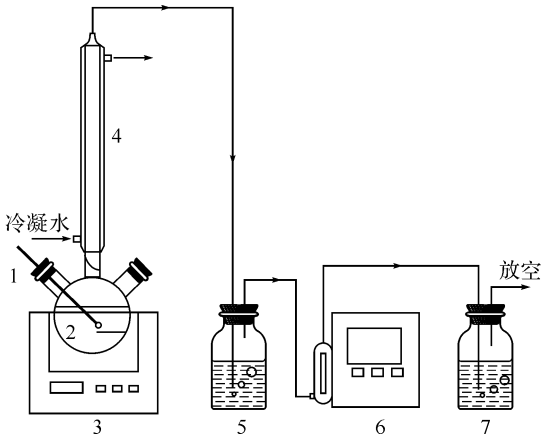


图 2 再生实验装置图

Fig. 2 Schematic diagram of the  $\text{CO}_2$  desorption system

注：1. 温度计；2. 三口烧瓶；3. 电热恒温油浴锅；4. 冷凝管；5. 浓硫酸洗气瓶；6. 智能电子膜流量计；7. 新制饱和氢氧化钙溶液。

## 2 实验结果分析

### 2.1 环丁砜与 DEA 复合溶液

对  $0.9\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.05\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.90\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.10\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.80\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.20\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.70\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.30\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.60\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.40\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.50\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.50\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.40\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.60\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.30\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.70\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.20\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.80\text{ mol/L}$  DEA 体系、 $0.10\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.90\text{ mol/L}$  DEA 体系九种复配溶液进行了实验研究，对吸收速率—时间曲线、吸收容量—时间曲线、pH—时间曲线、电位—时间曲线等进行分析。

2.1.1 吸收速率、吸收量与时间的关系 图 3 表示的是吸收速率与吸收时间的变化曲线。可知环丁砜—DEA 二元复合溶液，随着体系中 DEA 浓度的增加，溶液吸收速率逐渐加快。总体而言， $0.10\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.90\text{ mol/L}$  DEA 的吸收速率最大，吸收时间最长；吸收速率总体呈现下降趋势，且下降速度比较稳定。原因：DEA 是化学溶剂，而环丁砜是物理溶剂。当复合溶液中环丁砜浓度增加时，体系的粘度增加，体系中各组分的扩散系数减小，从而使混合溶剂吸收  $\text{CO}_2$  的速率降低，表现吸收速率变慢。

由图 4 可知， $0.10\text{ mol/L}$  环丁砜— $0.90\text{ mol/L}$  DEA 的吸收容量最大，最大吸收量为  $0.253\text{ mol}$ 。

不同配比的溶液吸收能力相差较大,最高吸收量是最低吸收量的五倍之多.

2.1.2 pH 与时间的关系 不同 DEA 浓度的二元复合胺体系在烟气 CO<sub>2</sub> 的吸收过程中的 pH 变化见图 5. 由图 5 可见,不同 DEA 浓度的二元复合胺体系的 pH 均随着 CO<sub>2</sub> 吸收时间的增加而降低. 在 CO<sub>2</sub> 吸收的起始阶段 DEA 吸收为主;中期阶段 DEA 的化学吸收和环丁砜的物理吸收占主要作用,当 CO<sub>2</sub> 吸收临近饱和时,体系中以环丁砜的物理吸收为主,pH 趋于定值,为 7.7 左右.

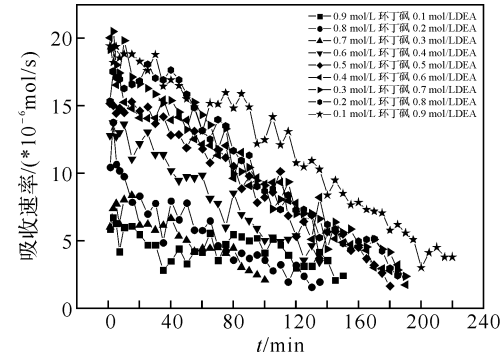


图 3 吸收速率与吸收时间曲线

Fig. 3 Relation curve between absorption rate and absorption time

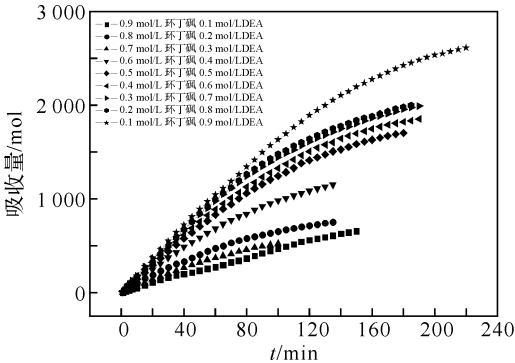


图 4 吸收量与吸收时间关系曲线

Fig. 4 Relation curve between absorption capacity and absorption time

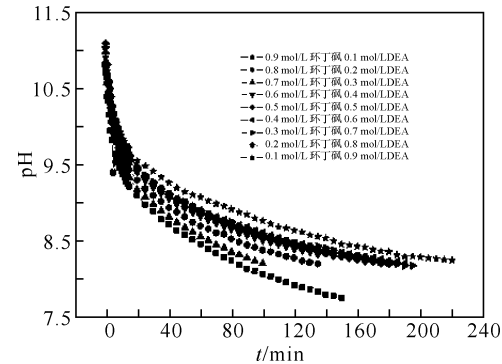


图 5 pH 值与吸收时间关系曲线

Fig. 5 Relation curve between pH and absorption time

2.2 最佳配比讨论

三种不同体系对烟气 CO<sub>2</sub> 的吸收量随吸收时间的变化见图 6. 由图 6 可见,0.9 mol/L 的单组份 DEA 体系的 CO<sub>2</sub> 的饱和吸收量为 0.38 mol, 0.61 mol/L 单组份环丁砜体系的 CO<sub>2</sub> 的饱和吸收量为 0.011 mol,0.1 mol/L 环丁砜-0.9 mol/L DEA 的二元复合体系的 CO<sub>2</sub> 的饱和吸收量为 0.253 mol. 可见,单组份环丁砜体系和单组份 DEA 体系的 CO<sub>2</sub> 的饱和吸收量之和要大于二元复合体系,证实了环丁砜、DEA 这两种组分之间存在负交互作用.

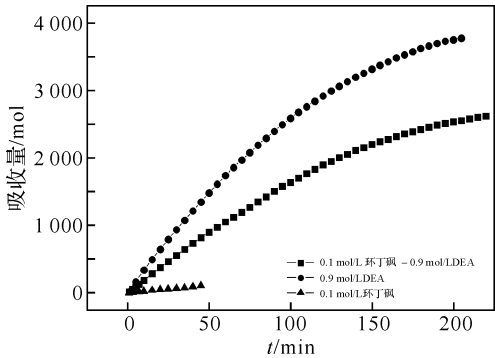


图 6 吸收量与吸收时间关系曲线

Fig. 6 Relation curve between absorption capacity and absorption time

2.3 二元复合体系的再生

由表 1 可知环丁砜-DEA 二元复合体系的浑浊温度都要低于 94 ℃,而再生温度基本都为 103 ℃. 其中 0.40 mol/L 环丁砜-0.60 mol/L DEA 的再生温度最高(103.6 ℃),0.10 mol/L 环丁砜-0.90 mol/L DEA 的再生温度最低(102.2 ℃).

表 1 环丁砜-DEA 复合溶液再生温度表

Table 1 regeneration temperature of Sulfolane - DEA solutions

	石灰水变浑 浊温度/℃	恒沸温 度/℃
0.90mol/L 环丁砜-0.10mol/L DEA	94	103.0
0.80mol/L 环丁砜-0.20mol/L DEA	93	103.1
0.70mol/L 环丁砜-0.30mol/L DEA	94	102.8
0.60mol/L 环丁砜-0.40mol/L DEA	90	103.1
0.50mol/L 环丁砜-0.50mol/L DEA	69	103.1
0.40mol/L 环丁砜-0.60mol/L DEA	74	103.6
0.30mol/L 环丁砜-0.70mol/L DEA	67	103.0
0.20mol/L 环丁砜-0.80mol/L DEA	67	103.0
0.10mol/L 环丁砜-0.90mol/L DEA	66	102.2

表 2 再生前后 环丁砜- DEA 复合溶液对应 pH 值及再生率  
Table 2 pH and regeneration efficiency of Sulfolane- DEA solutions

	再生前 pH	再生后 pH	下降率	再生率
0. 90mol/L 环丁砜-0. 10mol/L DEA	10. 72	9. 63	10. 17%	89. 83%
0. 80mol/L 环丁砜-0. 20mol/L DEA	10. 80	9. 57	11. 39%	88. 61%
0. 70mol/L 环丁砜-0. 30mol/L DEA	10. 99	9. 36	14. 83%	85. 17%
0. 60mol/L 环丁砜-0. 40mol/L DEA	11. 03	9. 99	9. 43%	90. 57%
0. 50mol/L 环丁砜-0. 50mol/L DEA	11. 10	9. 67	12. 88%	87. 12%
0. 40mol/L 环丁砜-0. 60mol/L DEA	10. 83	9. 74	10. 06%	89. 94%
0. 30mol/L 环丁砜-0. 70mol/L DEA	10. 73	9. 49	11. 55%	88. 45%
0. 20mol/L 环丁砜-0. 80mol/L DEA	10. 83	9. 22	14. 87%	85. 13%
0. 10mol/L 环丁砜-0. 90mol/L DEA	10. 91	9. 51	12. 83%	87. 17%

表 2 表明,不同浓度配比的 pH 下降率略有不同,平均值在 15%左右. 再生前后 pH 下降越大的表明再生效果越差,它与再生率是对应的. 再生后 pH 没有恢复到吸收前水平,说明富胺溶液中有少量二氧化碳没有再生出来,溶液发生了少量降解. 0. 40 mol/L 环丁砜-0. 60 mol/L DEA 体系再生率最高 (90. 57%), 0. 20 mol/L 环丁砜-0. 80 mol/L DEA 再生率最低为 85. 13%,而 0. 10 mol/L 环丁砜-0. 90 mol/L DEA 的再生率仅为 87. 17%. 由表 1 和表 2 可知,再生能耗低的再生率不一定最好.

3 结 语

- a. 在环丁砜- DEA 的 9 种配比体系中, 0. 10 mol/L环丁砜-0. 90 mol/L DEA 吸收速率最高,吸收容量最大,其最大吸收量为 0. 253 mol (合计 0. 723 mol/l);
- b. 0. 10 mol/L 环丁砜-0. 90 mol/L DEA 的二元复合体系,其饱和吸收量小于大组分 0. 10 mol/L环丁砜体系和 0. 90 mol/L DEA 体系的饱和吸收量之和,说明环丁砜- DEA 二元组分之间存在正的相互作用.
- c. 再生实验表明,复合溶液再生过程中, 0. 10 mol/L环丁砜-0. 90 mol/L DEA 的再生温度最低(102. 2 ℃),但其再生率不是最高.

参考文献:

[1] 毛玉如,张永刚,张国胜,等. 火电厂 CO<sub>2</sub> 的排放控制

和分离回收技术研究[J]. 锅炉制造,2003(1):20-22.

[2] 晏水平,方梦祥,张卫风,等. 烟气中 CO<sub>2</sub> 化学吸收法脱除技术分析进展[J]. 化工进展,2006,25(9):1018-1024.

[3] 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.

[4] Parkinson G. Solid adsorbent scrubs CO<sub>2</sub> from flue-gas[J]. Chemical Engineering,2000,107(2):21-24.

[5] 李清方,陆诗建,张建,等. 搅拌法对 TEA 溶液吸收和解吸 CO<sub>2</sub> 的实验研究[J]. 陕西科技大学学报,2009,27(4):48-51.

[6] 陈泽焜. 本菲尔脱碳工艺用新型活化剂 ACT-1 的开发与应用[J]. 中氮肥,1994(69):9-13.

[7] 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.

[8] 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.

[9] Gerald O. Carbon dioxide gets grounded[J]. Chemical Engineering,2000,107(3):41-45.

[10] 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.

[11] 彭彼得,朱世勇. 复合催化热钾碱溶液与本菲尔溶液脱除 CO<sub>2</sub> 对比试验[J]. 化肥与催化,1999(2):49-53.

[12] 费维扬,艾宁,陈健. 温室气体 CO<sub>2</sub> 的捕集和分离[J]. 化工进展,2005,24(1):1-4.

Experiment research of Sulfolane – DEA mixed amine solutions  
absorbing carbon dioxide from flue gas

ZHANG Yan<sup>1,2</sup>, LI Qing – fang<sup>1</sup>, LU Shi – jian<sup>1</sup>, QU Hu<sup>2</sup>, LIU Ying –chao<sup>2</sup>, YAN Dan –dan<sup>2</sup>

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

2. College of Chemistry & Chemical Engineering in China University of Petroleum,Dongying 257061,China)

**Abstract:** A set of Stirring experiment was used to study the capability of absorption and desorption of carbon dioxide from flue gas with Sulfolane – DEA complex solution. The study revealed the relationship between absorption rate, absorption capacity, pH and time. Meanwhile, the data was recorded and analyzed, including the initial escape temperature of CO<sub>2</sub>, regeneration temperature, regeneration rate, and pH decline rate in regeneration. Experimental results showed that the absorption effect was the best in which the absorption capacity was 0. 253 mol, when binary complex system Sulfolane: DEA was 0. 6 : 0. 4. The highest regeneration rate was about 87. 17% at the lowest regeneration temperature 106 °C. The results also showed the negative interaction between potassium carbonate and TETA solution existed.

**Key words:** carbon dioxide; sulfolane – DEA; absorption; desorption

本文编辑:张瑞



(上接第 4 页)

Structure and catalytic performance of organotin triflate

DU Zhi – ping<sup>1,2</sup>, CHEN Shi – rui<sup>1</sup>, SHEN Chen<sup>1</sup>, WANG Gong – ying<sup>2</sup>

(1. Hubei Key Laboratory of novel reactor & green Chemical Technology,Key Laboratory for

Green Chemical Process of Ministry of Education,Wuhan 430074,China;

2. Chengdu Institute of Organic Chemistry,Chinese Academy of Science,Chengdu 610041,China)

**Abstract:** The organotin triflate was synthesized by the reflux reaction of *n*-Bu<sub>2</sub>SnO with TfOH in toluene and determined by elemental analysis,IR and X-ray diffraction single crystal structure analysis. The results show that the crystal belongs to triclinic, space group *P* $\bar{1}$  with *a* = 0. 808 3(1) nm, *b* = 0. 868 5(1) nm, *c* = 1. 163 6(2) nm,  $\alpha$  = 90. 45(2)°,  $\beta$  = 94. 24(1)°,  $\gamma$  = 101. 08(1)°, *V* = 0. 799 29(20) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2. The tin atom was six-coordinated in a severely distorted octahedron configuration, and exhibited the strong Lewis acidity under the influence of the strong electron-withdrawing effect of the sulfonic group. When the compound catalyzed the transesterification of dimethyl carbonate(DMC)and phenol to diphenyl carbonate,its strong Lewis acidity was of benefit to the enhancement of the DMC conversion, but the intermediate methyl phenyl carbonate was easily decomposed on the basis of the excessively strong Lewis acidity. Decreasing the concentration of the strong Lewis acid could observably restrain the decomposition of methyl phenyl carbonate, and improve the transesterification selectivity.

**Key words:** triphenyltin sulfonate; crystal structure; transesterification; diphenyl carbonate; dimethyl carbonate

本文编辑:张瑞