

乙醇胺为主体的 CO₂ 吸收剂的复配研究

顾光临 邹海魁* 马 乐 初广文 付纪文 陈建峰

(北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 以改善乙醇胺(MEA)水溶液吸收负荷、吸收速率、再生程度和防腐蚀等性能为目标,对以 MEA 为主体的复配吸收剂的性能进行了研究。结果表明,在 MEA 水溶液中加入哌嗪(PZ)或者 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)能提高 MEA 水溶液吸收 CO₂ 的负荷、平均吸收速率和再生性能。在溶液中加入少量氧化膜型缓蚀剂能有效抑制吸收剂溶液对碳钢的腐蚀,吸收剂溶液对碳钢的腐蚀速率从无缓蚀剂条件下的 1.96 g/(m²·h)可降低到 0.2 g/(m²·h)左右,极大地改善了吸收剂溶液的防腐蚀性能,对碳钢材料起到了较好的保护作用,缓蚀效果为偏钒酸钠 > 铬酸钾 > 重铬酸钾 > 亚硝酸钠 > 硝酸钠 > 磷酸钠 > 亚硫酸钠。

关键词: 二氧化碳; 乙醇胺; 吸收; 再生; 缓蚀剂; 复配

中图分类号: X701.7

引言

近些年,随着工业的迅速发展,石油、煤、天然气等燃料大量使用,造成 CO₂ 排放量越来越大,导致全球变暖进一步加剧^[1]。同时作为潜在的资源,在食品、农业、轻工、机械加工、化工等行业,CO₂ 有着广泛的应用前景^[2]。所以,为了保护环境,同时使 CO₂ 变废为宝,更好的利用 CO₂ 资源,研究一种有效的 CO₂ 吸收方法就显得尤为重要。

通常,吸收 CO₂ 的方法包括物理法、化学法、物理-化学法以及膜吸收法^[3]等。化学吸收法^[4]具有吸收效果好,技术成熟等特点,是吸收低浓度气源中 CO₂ 的主要方法。对于常用的化学吸收剂,氨水^[5]的吸收效率高,但是吸收过程中氨的挥发问题目前尚无合适的解决方法;热钾碱^[6]工艺的热量消耗较低、设备小型化,但是碳酸钾溶液的腐蚀性很强,这是热钾碱工艺的最大缺点;而有机烷醇胺类^[7]作为 CO₂ 吸收剂具有吸收量大、吸收效果好、成本低、吸收剂溶液可再生使用等特点而得到广泛应用。通常,工业上采用乙醇胺(MEA)水溶液作为

吸收剂,MEA 水溶液具有碱性较强、与 CO₂ 反应速度快、成本低等优点,但再生较困难、腐蚀性^[8-9]较强,必然造成能耗增大和设备耗费。已有的研究^[10-12]多数建立了 MEA 和其他烷醇胺类混合水溶液的动力学模型,但没有对溶液的吸收和再生能力进行比较。冯绪文等^[13]比较了几种烷醇胺水溶液对碳钢的腐蚀性大小,但没有对缓蚀剂进行研究。

本文以 MEA 为主体吸收剂,综合考察了其吸收、再生和防腐蚀等方面的性能,通过添加哌嗪(PZ)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)等以改善吸收剂的吸收和再生性能,通过添加缓蚀剂以改善 MEA 溶液的防腐性能,所得结果可为 CO₂ 化学吸收剂的复配提供依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

乙醇胺(MEA)、哌嗪(PZ)、偏钒酸钠、磷酸钠,分析纯,国药集团化学试剂公司;2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP),分析纯,Alfa Aesar 试剂公司;亚硝酸钠,分析纯,天津福晨化学试剂厂;铬酸钾、重铬酸钾、硝酸钠、亚硫酸钠,分析纯,北京化工厂。

1.2 实验仪器

FA1104 型上皿电子天平,上海天平仪器厂;DK-98-II A 型电热恒温水浴锅,98-1-C 型数字控温电热套,天津市泰斯特仪器有限公司;JJ-1 型电动搅拌器,常州国华电器有限公司;S-4700 型扫描电镜,日本日立公司。

收稿日期: 2009-11-20

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2008BAE65B01/2008BAE65B02)

第一作者: 男,1984年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zouhk@mail.buct.edu.cn

1.3 吸收和再生实验

吸收实验在 25 ℃、大气压力下进行,在 500 mL 的烧瓶中加入配制好的 250 mL 吸收剂溶液,使用尖嘴玻璃管鼓泡通入 CO₂ 气体,气流量保持在 200 mL/min,同时,以 1500 r/min 的速率进行搅拌,使反应均一。

再生实验采用 450 W 的电热套作为热源进行直接加热再生,再生过程在沸腾下进行,装置上安装回流冷凝管将蒸发的水分冷凝后返回容器中。

实验中,吸收剂溶液的质量分数控制在 20%,添加剂(PZ 或 AMP)的质量分数分别为 2%、4%和 8%,两者构成主体与添加剂的质量比为 9:1、4:1和 1.5:1。吸收和再生所取样品用酸解法^[14]测试溶液中的 CO₂ 负荷,根据式(1)计算吸收剂溶液对 CO₂ 的平均吸收速率,根据式(2)计算吸收剂溶液的再生程度。

$$\gamma_i = \frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta t} \tag{1}$$

$$\eta_j = \frac{C_0 - C_j}{C_0} \tag{2}$$

式中,*i*、*j* 分别为吸收、再生实验中取样的次数; γ_i 为吸收剂溶液对 CO₂ 的平均吸收速率, mol/(L·s); Δt 为两次取样的时间间隔; η_j 为吸收剂再生程度,% ;*C* 为吸收剂溶液的 CO₂ 体积负荷, mol/L;*C*₀ 为再生初始溶液 CO₂ 体积负荷, mol/L。

1.4 缓蚀实验

吸收剂的腐蚀性及其缓蚀剂的研究主要应用失重法和扫描电镜(SEM)法,失重法实验用尺寸为 30 mm×20 mm×3 mm 试片,SEM 实验用尺寸为 8 mm×6 mm×3 mm 试片,试片均为 Q235A 碳钢。将试片依次用普通砂纸、280#、400#、600#、800#、1000#金相水磨砂纸打磨至均匀光亮,依次用清水、无水乙醇、丙酮清洗,冷风吹干后用滤纸包好,置于真空干燥箱中干燥 5 h 后称重,并测量其表面积。将配制好的吸收剂溶液置于烧瓶中,通入氮气置换体系中的空气,然后通入 CO₂,并将体系的温度升至 90 ℃,将试片悬挂浸没在溶液中,恒温保持 120 h。然后,取出试片,大试片用橡皮和毛刷擦拭表面疏松的腐蚀产物后,进行酸洗(质量分数为 15% 的稀硝酸)、水洗,再先后经过乙醇和丙酮浸泡,冷风吹干后,用滤纸包好,置于真空干燥箱中干燥 5 h 后精确称重。小试片清洗干净、冷风吹干后,迅速放入密封袋,去做 SEM 表面分析。

根据大试片前后的质量对比,计算腐蚀速率和缓蚀剂的缓蚀率,如公式(3)、(4)所示。

$$V = \frac{m_0 - m}{st} \tag{3}$$

$$\eta = \frac{V_0 - V}{V_0} \tag{4}$$

式中,*V* 为试片的腐蚀速率, g/(m²·h);*m*₀、*m* 分别为实验前后试片的质量, g;*s* 为试片的表面积, m²; *t* 为实验时间, h; η 为缓蚀剂的缓蚀率, %; *V*₀、*V* 分别为试片在无、有缓蚀剂条件下的腐蚀速率, g/(m²·h)。

2 结果与讨论

2.1 MEA + PZ 混合吸收剂的吸收/再生效果

实验过程中,吸收液的总胺质量分数控制为 20%,考察了 PZ 的不同加入量对溶液的吸收和再生效果的影响,如表 1,以及图 1 和图 2 所示。

表 1 MEA + PZ 与 MEA 水溶液最大平均吸收速率比较
Table 1 Comparison of maximum average absorption rate for MEA solution and an MEA + PZ solution

吸收剂	最大平均吸收速率/10 ⁵ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
20% MEA	45.48
18% MEA + 2% PZ	48.23
16% MEA + 4% PZ	50.95
12% MEA + 8% PZ	54.17

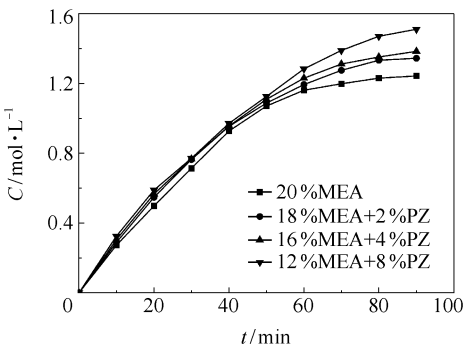


图 1 MEA + PZ 与 MEA 水溶液吸收负荷比较
Fig. 1 Comparison of absorption load for MEA solution and an MEA + PZ solution

由表 1 和图 1 可以看出,在总胺质量分数保持不变的情况下,采用 MEA 和 PZ 复配的吸收剂,可以提高吸收剂溶液的吸收负荷和吸收速率,且随着 PZ 浓度比例的增加而越加明显。由于有机胺溶液吸收 CO₂,主要是取决于胺类分子中含有的氮原子,而 PZ 分子中含有两个 N 原子结构,相比于 MEA 分

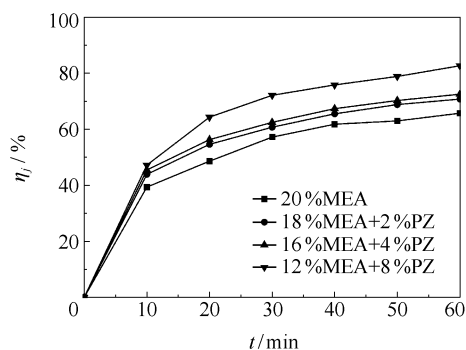


图2 MEA + PZ 与 MEA 水溶液再生程度比较

Fig. 2 Comparison of degree of regeneration for MEA solution and an MEA + PZ solution

子中的一个 N 原子结构,其吸收能力增强。图 2 是 MEA + PZ 与 MEA 水溶液再生程度的比较,再生程度消除了初始吸收液 CO_2 负荷的影响,相同时间内再生程度越低,要达到一定的再生程度所需的富液再生能耗就越大,因此再生程度直接体现着再生能耗。从图中可以看出,在 MEA 水溶液中加入 PZ,能够提高溶液的再生能力,使溶液再生程度由原来的 60% 提高到 70% ~ 80%,其原因在于 MEA 与 CO_2 反应生成稳定的氨基甲酸盐,其分解过程需要大量能量,导致再生能耗增大,而 PZ 与水和 CO_2 反应主要生成 PZCOO^- 的基团化合物,其相比于氨基甲酸盐要活泼得多,所以通过加热即可较容易完成再生过程。

综合来看,随着 PZ 加入量的增多,吸收剂的吸收和再生性能也随之提高,可见 PZ 的性能要好于 MEA。但是由于 PZ 的价格要远远高于 MEA,所以在总胺质量分数为 20% 条件下,PZ 的加入量在 8% 左右较为理想。

2.2 MEA + AMP 混合吸收剂的吸收/再生效果

将 AMP 与 MEA 进行复配,保持溶液内的吸收剂 AMP + MEA 质量分数为 20%,考察 AMP 的不同加入量对溶液的吸收和再生效果的影响,如表 2,图 3 和图 4 所示。

表2 MEA + AMP 与 MEA 水溶液最大平均吸收速率比较

Table 2 Comparison of maximum average absorption rate for MEA solution and an MEA + AMP solution

吸收剂	最大平均吸收速率/ $10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
20% MEA	45.48
18% MEA + 2% AMP	52.47
16% MEA + 4% AMP	56.01
12% MEA + 8% AMP	60.74

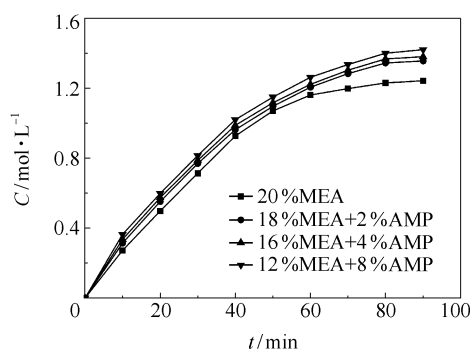


图3 MEA + AMP 与 MEA 水溶液吸收负荷比较

Fig. 3 Comparison of absorption load for MEA solution and an MEA + AMP solution

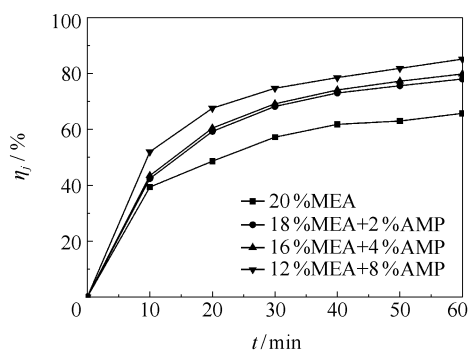


图4 MEA + AMP 与 MEA 水溶液再生程度比较

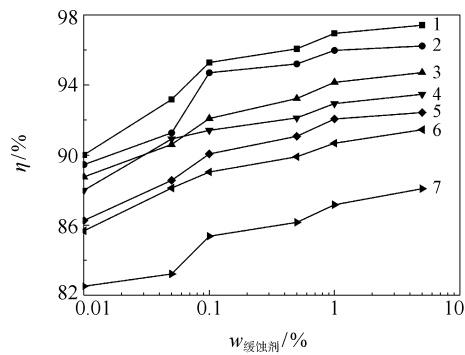
Fig. 4 Comparison of MEA degree of regeneration for solution and an MEA + AMP solution

从图 3 和表 2 中可以看出,在 MEA 水溶液中加入 AMP 可以得到与加入 PZ 相似的结果,能够提高溶液的吸收负荷和吸收速率,且随着 AMP 比例的增大而越加明显。由结果可知,AMP 和 MEA 复配的效果要略好于 PZ。这是因为 AMP 是一种空间位阻胺,分子内部基团因彼此接近而在空间排布造成相互排斥作用。由于这种特性,使 AMP 可以从不同位置与 CO_2 形成伯胺基和仲胺基的络合物基团,络合物基团的空间支链结构有巨大的张力,有利于加快吸收 CO_2 的速率。同时也使其与 CO_2 生成的碳酸盐不稳定,有利于溶液的再生。图 4 中能看出,在 MEA 水溶液中加入 AMP 能更大程度提高溶液的再生能力,溶液的再生程度提高到 80% ~ 85%。

随着 AMP 加入量的增多,吸收剂的吸收和再生性能也随之提高,从上图和表中可看出 AMP 加入量达到 4% 以后,再提高加入比例,吸收剂的吸收速率和吸收负荷增长不是特别明显,且 AMP 的价格比 PZ 还要高,所以在总胺质量分数为 20% 条件下,AMP 的加入量在 4% 左右较为理想。

2.3 不同缓蚀剂效果对比

缓蚀实验时,碳钢试片在无缓蚀剂条件下,在 20% MEA 水溶液中的腐蚀速率为: $V = 1.96 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。将缓蚀剂与吸收剂按不同比例混合(缓蚀剂质量分数为 0.01% ~ 5%),进行缓蚀实验研究,结果如图 5 所示。



1—偏钒酸钠;2—铬酸钾;3—重铬酸钾;4—亚硝酸钠;
5—硝酸钠;6—磷酸钠;7—亚硫酸钠

图 5 不同缓蚀剂缓蚀效果比较

Fig.5 Comparison of inhibition efficiencies of different corrosion inhibitors

实验中所用缓蚀剂属于氧化膜型缓蚀剂,主要原理是使碳钢的表面钝化,有效的抑制腐蚀在碳钢表面的进行。从图 5 中可以看出,各种缓蚀剂的缓蚀效果依次为偏钒酸钠 > 铬酸钾 > 重铬酸钾 > 亚硝酸钠 > 硝酸钠 > 磷酸钠 > 亚硫酸钠,缓蚀效果最好的偏钒酸钠,缓蚀率达到 97% 以上,铬酸钾和重铬酸钾的缓蚀率约为 95%,硝酸钠和亚硝酸钠的缓蚀率约为 92%,而磷酸钠和亚硫酸钠的缓蚀效果稍差,缓蚀率约为 90%。此外,当各种缓蚀剂的比例在 0.1% ~ 1% 范围内时,缓蚀效果均可达到较为理想的效果,再增加缓蚀剂用量,缓蚀率上升率甚微。加入缓蚀剂的吸收剂溶液对碳钢的腐蚀速率大都减小到 0.1 ~ 0.2 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,最优能下降至 0.05 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,能够较好的保护碳钢材料。

图 6 为碳钢试片表面放大 200 倍的扫描电镜照片。从图 6 可以看出,碳钢试片在未添加缓蚀剂的溶液中腐蚀较为严重,试片表面的粗糙度明显增大;而添加缓蚀剂后,试片表面相对光滑得多,表明添加缓蚀剂后试片表面可能形成了一层较为平整致密的膜,在一定程度上延缓了试片的腐蚀。SEM 观察结果与失重法得到的实验结果一致。

2.4 添加缓蚀剂前后吸收剂性能对比

实验考察了吸收剂在添加缓蚀剂前后的性能,

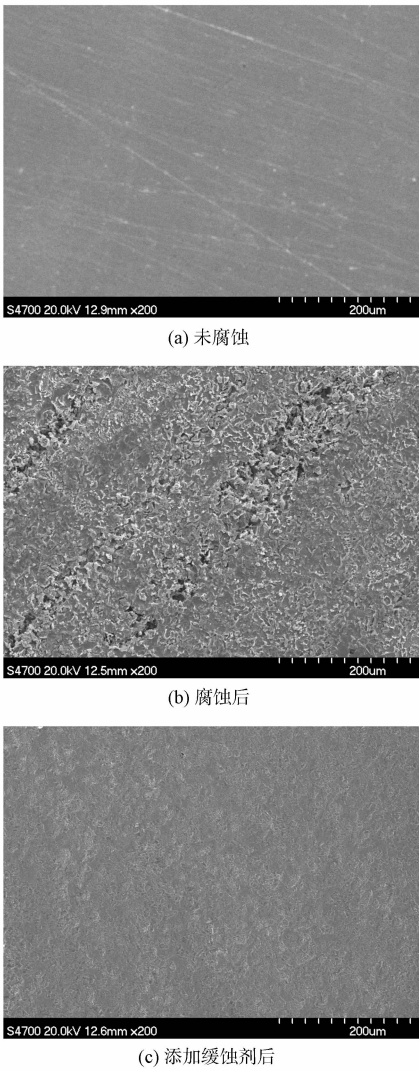


图 6 碳钢试片的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of carbon steel

吸收剂为 12% MEA + 8% PZ 水溶液,缓蚀剂为 1% 的偏钒酸钠,结果如图 7 所示。

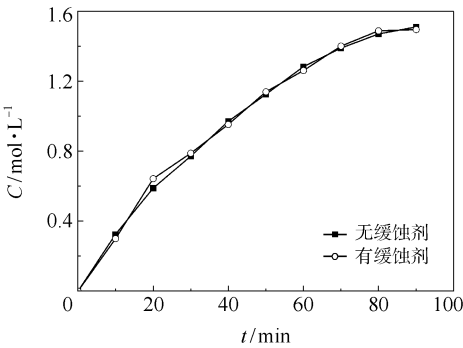


图 7 添加缓蚀剂前后吸收剂吸收负荷对比

Fig.7 Comparison of absorption load before and after the addition of a corrosion inhibitor

从图 7 中可以看出,吸收剂添加缓蚀剂前后的两条吸收负荷曲线基本重合,说明缓蚀剂对吸收过程没有影响,表明吸收剂可以和缓蚀剂进行复配。

3 结论

(1) 在 MEA 水溶液中加入 PZ 或 AMP,能提高其吸收 CO_2 和溶液再生的能力,且加入 AMP 的效果要优于加入 PZ 的效果。在总胺质量分数保持 20% 条件下,PZ 的加入量在 8% 左右较为理想,而 AMP 的加入量在 4% 左右较为理想。

(2) 在 MEA 水溶液中加入少量的 (0.1% ~ 1%) 氧化膜型缓蚀剂,能有效抑制溶液对碳钢的腐蚀,吸收剂溶液对碳钢的腐蚀速率从无缓蚀剂条件下的 $1.96 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低到 $0.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右,极大地改善了吸收剂溶液的防腐蚀性能,对碳钢材料起到了较好的保护作用,缓蚀效果偏钒酸钠 > 铬酸钾 > 重铬酸钾 > 亚硝酸钠 > 硝酸钠 > 磷酸钠 > 亚硫酸钠。

(3) 添加缓蚀剂对吸收过程基本没有影响,吸收剂可以和缓蚀剂进行复配。

参考文献:

- [1] Samanta A, Bandyopadhyay S S. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(6): 1185 - 1194.
- [2] 谭大志. 溶液法富集 CO_2 的基础研究[D]. 辽宁:大连理工大学,2005.
Tan D Z. A fundamental study on carbon dioxide absorption using the solution method[D]. Liaoning: Dalian University of Technology, 2005. (in Chinese)
- [3] 叶向群, 孙亮, 张林, 等. 中空纤维膜基吸收法脱除空气中二氧化碳的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(3): 237 - 242.
Ye X Q, Sun L, Zhang L, et al. CO_2 Removal from air by hollow-fiber membrane-based absorption system[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2003, 17(3): 237 - 242. (in Chinese)
- [4] 晏水平, 方梦祥, 张卫风, 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.
Yan S P, Fang M X, Zhang W F, et al. Technique analyses and research progress of CO_2 separation from flue gas by chemical absorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(9): 1018 - 1024. (in Chinese)
- [5] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, et al. Semi-batch absorption and regeneration studies for CO_2 capture by aqueous ammonia[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(14/15): 1533 - 1546.
- [6] 许中强, 涂晋林. 硼钒酸盐和二乙撑三胺复合活化改性热钾碱脱碳溶液[J]. 高校化学工程学报, 1994, 8(4): 318 - 324.
Xu Z Q, Tu J L. Absorbing carbon dioxide with hot potassium carbonate solution adding boric vanadate and diethylenetriamine[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1994, 8(4): 318 - 324. (in Chinese)
- [7] Qian Z, Xu L B, Cao H B, et al. Modeling study on absorption of CO_2 by aqueous solutions of N-methyldiethanolamine in rotating packed bed[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(20): 9261 - 9267.
- [8] Soosaiprakasham I R, Veawab A. Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO_2 capture process[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(4): 553 - 562.
- [9] 冯绪文, 郭兴蓬. 碳钢在烷醇胺的 CO_2 饱和溶液中的腐蚀电化学行为[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 17 - 19.
Feng X W, Guo X P. Electrochemical corrosion behaviors of carbon steel in CO_2 -saturated alkanolamine solution[J]. Materials Protection, 2002, 35(4): 17 - 19. (in Chinese)
- [10] Liao C H, Li M H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(21): 4569 - 4582.
- [11] Sakwattanapong R, Aroonwilas A, Veawab A. Reaction rate of CO_2 in aqueous MEA-AMP solution: experiment and modeling[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 217 - 224.
- [12] Xiao J, Li C W, Li M H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amine-2-methyl-1-propanol + monoethanolamine[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(1): 161 - 175.
- [13] 冯绪文, 郭兴蓬. 烷醇胺水溶液的 CO_2 吸收机理及其腐蚀行为的相关性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(2): 79 - 83.
Feng X W, Guo X P. Study on the correlation between CO_2 absorption mechanisms and corrosion behavior of alkanolamine solutions[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(2): 79 - 83. (in Chinese)

[14] 张卫风, 方梦祥, 骆仲浚, 等. 中空纤维膜接触器分离烟气中 CO₂ [J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 773 - 778.

Zhang W F, Fang M X, Luo Z Y, et al. Separation of

CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(5): 773 - 778. (in Chinese)

Study of a mixed CO₂ compound absorbent for CO₂ with monoethanolamine as the main component

GU GuangLin ZOU HaiKui MA Le CHU GuangWen FU JiWen CHEN JianFeng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A monoethanolamine (MEA)-based compound absorbent for CO₂ has been investigated in attempt to improve its performance in terms of absorption load, absorption rate, extent of regeneration and corrosion inhibition. The results showed that addition of piperazine (PZ) or 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) can improve the performance of an aqueous MEA solution in respect of both carbon dioxide absorption and regeneration capability. Carbon steel corrosion can be effectively inhibited by adding a small amount of an oxide film corrosion inhibitor to the MEA solution. The experiments showed that when such corrosion inhibitors were added, corrosion by MEA solution was significantly inhibited and carbon steel materials were protected effectively against corrosion, with the corrosion rate being reduced from 1.96 g/(m²·h) to as low as 0.2 g/(m²·h). The corrosion inhibition efficiency was observed to decrease in the order sodium metavanadate > potassium chromate > potassium dichromate > sodium nitrite > sodium nitrate > sodium phosphate > sodium sulfite.

Key words: carbon dioxide; monoethanolamine; absorption; regeneration; corrosion inhibitor; compound