

引用格式:冯奇,王磊,邵磊.高剪切反应器中有机相强化 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(1):23–28.

FENG Qi, WANG Lei, SHAO Lei. Study on CO_2 absorption into $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ solution intensified by organic phase in a high shear reactor[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(1): 23–28.

高剪切反应器中有机相强化 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 研究

冯奇^{1,2} 王磊^{1,2} 邵磊^{1,2*}

(北京化工大学 1. 有机无机复合材料国家重点实验室; 2. 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要:在高剪切反应器(HSR)中研究了不同有机分散相对 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 的强化效果,并考察了有机相与有机胺溶液复配使用对 CO_2 吸收率的影响。实验结果表明:环己烷、正庚烷对 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 的强化效果明显,甲苯、正辛醇对 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 则没有明显的强化效果; CO_2 吸收率随 HSR 转速的增加而增加,随气液比、温度的增加而降低;环己烷对加入二乙醇胺活化的 K_2CO_3 溶液有较为明显的强化作用, CO_2 吸收率最高可提高 23%。与文献中不同反应器的对比表明 HSR 对 CO_2 具有较高的吸收效率。

关键词:气-液-液体系; CO_2 吸收; 高剪切反应器; 增强因子

中图分类号: TQ028.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.01.004

引言

气-液-液三相反应因在生物和催化过程中的应用而得到广泛关注^[1-2]。在气-液体系中加入第三相即有机分散相可以改变气-液传质速率。Yoshida 等^[3]研究了添加煤油、液体石蜡、甲苯和油酸作为分散相后氧气在水中传质系数的变化,发现煤油和石蜡的加入使液体体积传质系数 $k_L a$ 减小,而油酸和甲苯的加入使 $k_L a$ 先减小后增大。Cents 等^[4]以 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液吸收 CO_2 为研究对象,发现甲苯和正辛醇作为分散相对于传质有增强效果。Zhang 等^[5]研究发现,加入有机分散相后 $k_L a$ 明显增大,增强因子随分配系数的增加而增大。卢素敏等^[6]以有机溶剂为分散相,测定了 CO_2 在水中的吸收速率,结果表明吸收速率与界面性质有关,在有机相积分率较低时,铺展所产生的油膜造成了

附加阻力;随有机相体积分率增加, CO_2 吸收速率上升。然而气-液-液三相体系传质机理目前尚没有明确定论,有关气-液-液三相体系的传质行为和机制有必要进一步研究。

CO_2 排放是造成温室效应的主要原因,因此对 CO_2 进行分离和捕集是控制温室效应的重要措施^[7-8]。化学吸收法是一种成熟、应用广泛的 CO_2 捕集方法^[9]。 K_2CO_3 溶液因具有高稳定性、低成本、低再生能耗等优势,广泛应用于 CO_2 化学吸收领域^[10]。针对 K_2CO_3 对 CO_2 吸收速率较慢的特点,多采用加入二乙醇胺(DEA)等活化剂提升其吸收速率,改善吸收效果^[11-14]。

对于气-液-液三相体系的研究,传统上采用水相为连续相、有机相和气相为分散相的间歇式反应器,而本文首次采用以气相为连续相、有机相和水相为分散相的新型连续反应器;以 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液作为吸收液,在新型的高剪切反应器(high shear reactor, HSR)内,研究了不同种类有机相对于 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 的强化作用以及不同操作条件对 CO_2 吸收的影响,并考察了当使用 DEA 活化的 K_2CO_3 溶液为吸收液时,加入环己烷对 CO_2 吸收的促进作用。

收稿日期: 2018-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(21676008)

第一作者: 男,1994年生,硕士生

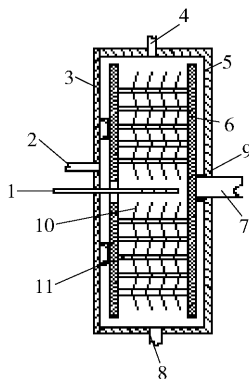
* 通信联系人

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

1 实验部分

1.1 实验装置

本文采用的 HSR 结构如图 1 所示。该反应器在结构上同时具备了定-转子反应器和同心环波纹碟片旋转床的特点,其转子主要由多层波纹碟片构成,多根金属立柱在碟片之间穿插,呈圆环排列。由于碟片有周期性波纹曲面的变化,液体在由内环向外环流动的过程中,不规则的流道可促进液体的湍动和表面更新,避免沟流的形成。此外,由于离心力和波纹斜角的喷射作用,部分液体将脱离板面形成液滴与气相接触。液滴在碰到另一块波纹板后,又重新以液膜的形式流动,碟片间的金属立柱可以起到扰流作用。液滴、液膜和气体每次经过扰流原件会重新分布,增加了表面更新速率和流体湍动程度,并同时改善流体的周向分布和径向分布。同时,碟片之间间距较大,板面积恒定,有利于气液分布,气体阻力小且不容易堵塞。因此,HSR 能够增强液-液两相的混合,以及气-液-液三相间的传质效果。HSR 的具体参数见表 1。



1—液体入口;2—气体出口;3—端盖;4—气体入口;5—外壳;6—转子;7—转轴;8—液体出口;9—机械密封;10—波纹碟片;11—金属立柱。

图 1 高剪切反应器结构

Fig. 1 Structure of high shear reactor

表 1 高剪切反应器的具体参数

Table 1 Specifications of high shear reactor

项目	数值
转子内径/mm	38
转子外径/mm	145
转子厚度/mm	30
折流盘层数	4
腔体内径/mm	189
腔体厚度/mm	51

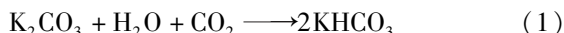
1.2 实验试剂及仪器

碳酸钾(K_2CO_3),甲苯(C_7H_8),环己烷(C_6H_{12}),正庚烷(C_7H_{16}),北京化工厂;碳酸氢钾(KHCO_3),西陇化工有限公司;正辛醇($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$),天津光复精细化工研究所;二乙醇胺($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$),天津市福晨化学试剂厂。以上试剂均为分析纯。 CO_2 气体, $\geq 99.0\%$, N_2 气体, $\geq 99.5\%$, 北京如源如泉技术公司。

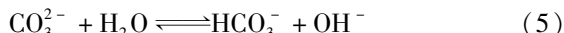
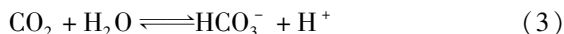
CO_2 检测仪, GXH-3010E, 北京市华云分析仪器研究所;蠕动泵, BT600-2J, 保定兰格恒流泵公司;玻璃转子流量计, LZB-6, 成丰流量仪表有限公司;超声波清洗器, KQ5200DB, 昆山超声仪器有限公司。

1.3 实验原理及流程

$\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 的总反应式为



溶液中存在如下一系列反应



有机相的加入可以强化 CO_2 由气相向液相的溶解过程(式(2)), 进而提高 CO_2 吸收率。

图 2 为实验流程图。二氧化碳气体与氮气由钢瓶出来后,经减压阀、转子流量计进入气体混合瓶内混合,后经转子流量计通过气体入口进入 HSR。吸收液及有机相经蠕动泵控制流率,由液体进口同时进入 HSR,在离心力的作用下由转子中央向外缘流动,与气体逆流接触吸收 CO_2 后,液体通过液体出口排出,进入液体储槽。气体经 HSR 气体出口,通过干燥管去除水分后进入红外二氧化碳分析仪检测 CO_2 含量。

1.4 实验数据处理方法

定义 CO_2 的吸收速率 N_A 为吸收液单位时间内吸收 CO_2 的量, mol/s 。 N_A 的计算式为

$$N_A = G(\varphi_{\text{in}} - \varphi_{\text{out}}) \quad (7)$$

式中, G 为 CO_2 气体流率, mol/s ; φ_{in} 为 HSR 气体入口 CO_2 体积分数, %; φ_{out} 为 HSR 气体出口 CO_2 体积分数, %。

引入增强因子 E 描述有机相对吸收的增强作

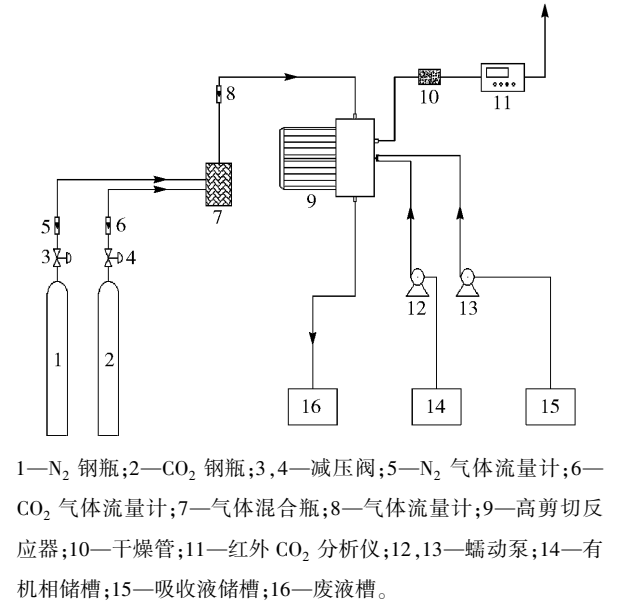


图 2 实验流程图

Fig. 2 Experimental flow chart

用。定义增强因子 E 为水相加入有机相后所形成的乳液吸收 CO_2 速率与纯水相吸收 CO_2 速率之比

$$E = \frac{[N_A]_{o-w}}{[N_A]_w} \tag{8}$$

式中 $[N_A]_{o-w}$ 为加入有机分散相后吸收液对 CO_2 的吸收速率, mol/s ; $[N_A]_w$ 吸收液为纯水相时 CO_2 的吸收速率, mol/s 。

定义吸收率 η 为

$$\eta = \frac{\varphi_{g,in} - \varphi_{g,out}}{\varphi_{g,in}} \times 100\% \tag{9}$$

式中 $\varphi_{g,in}$ 为 HSR 气体进口 CO_2 体积分数, %; $\varphi_{g,out}$ 为 HSR 气体出口 CO_2 体积分数, %。

2 结果与讨论

2.1 有机相对 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 的影响

2.1.1 有机相体积分数

图 3 为在 HSR 转速 800 r/min 、气体体积流量 200 L/h 、液体体积流量 12 L/h 、 CO_2 入口浓度 10% 及水温 20°C 的实验条件下,不同有机相加入时 CO_2 增强因子随其体积分率的变化情况。由图可知,与纯水相比,加入环己烷和正庚烷后增强因子有较大提高,且在有机相体积分率较低时,吸收 CO_2 增强因子的提升更明显;而加入甲苯和正辛醇作为分散相时 CO_2 增强因子没有明显变化。环己烷和正

庚烷因对 CO_2 具有较好的溶解和扩散作用,在其与水相液滴的碰撞过程中对 CO_2 的传质和吸收起到了增强作用;而甲苯、正辛醇因其黏性和铺展方式的不同阻碍了对 CO_2 吸收的增强作用。

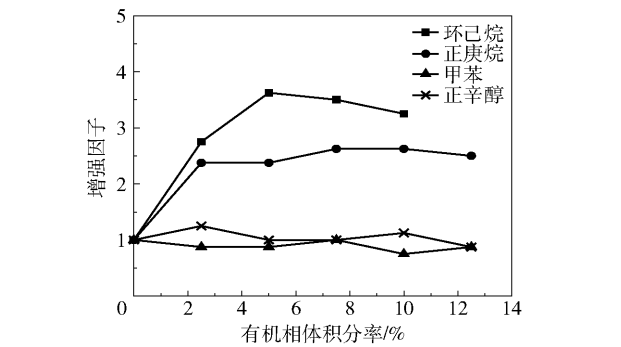


图 3 不同有机相体积分率对增强因子的影响

Fig. 3 Effect of volume fraction of different organic phases on enhancement factors

2.1.2 HSR 转速

选取吸收强化效果较好的环己烷作为分散相。图 4 为环己烷体积分率 5% 、气体体积流量 200 L/h 、液体体积流量 12 L/h 、 CO_2 入口浓度 10% 和水温 28°C 的实验条件下, CO_2 吸收率随 HSR 转速的变化情况。由图可知, CO_2 吸收率随 HSR 转速的增加而提高。随转速增加, HSR 内离心力场增加,液-液两相混合得更充分,使有机相的强化效果更为显著,同时气-液接触面积增大,因此 CO_2 吸收率随之提高。

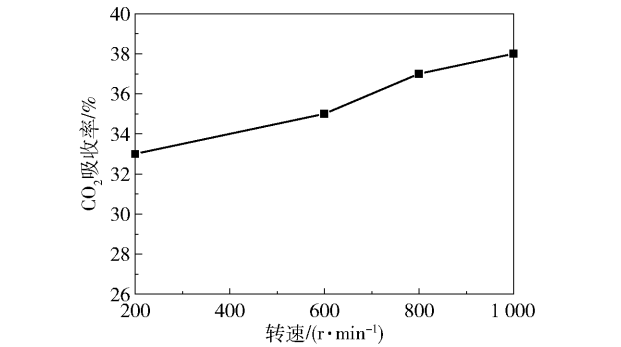


图 4 HSR 转速对 CO_2 吸收率的影响

Fig. 4 Effect of HSR rotation speed on CO_2 absorption

2.1.3 气液比

图 5 为环己烷体积分率 5% 、HSR 转速 800 r/min 、 CO_2 入口体积分数 10% 及水温 20°C 条件下, CO_2 吸收率随气体与液体体积流率比值(气液比)的变化情况。由图可知, CO_2 吸收率随气液比的增加而降低。气液比增大,单位时间进入反应器的吸收液量

相比于气体减少,CO₂ 相对于吸收液的负载增加,不利于吸收过程的进行,因此 CO₂ 吸收率下降。

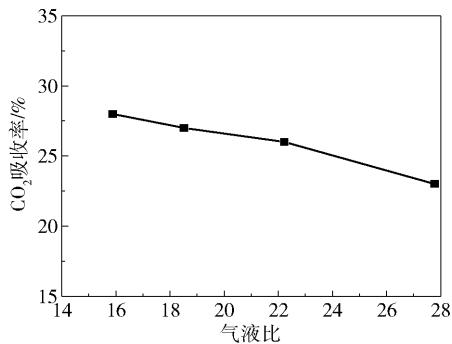


图5 气液比对 CO₂ 吸收率的影响

Fig. 5 Effect of gas-liquid ratio on CO₂ absorption

2.1.4 吸收液温度

图6 为环己烷体积分率 5%、HSR 转速 800 r/min、气体体积流量 200 L/h、液体体积流量 12 L/h 及 CO₂ 入口体积分数 10% 条件下,CO₂ 吸收率随温度的变化情况。图6 显示随温度上升,CO₂ 吸收率减小。温度升高使 CO₂ 在水中溶解度减小,进而影响吸收过程的进行,导致 CO₂ 吸收率下降。

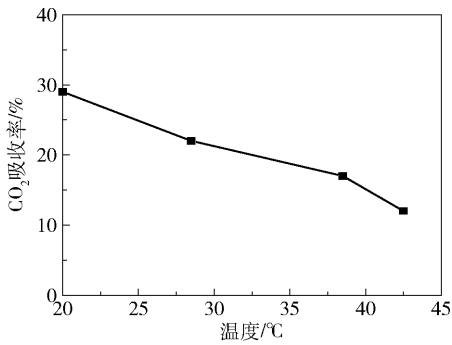


图6 吸收液温度对 CO₂ 吸收率的影响

Fig. 6 Effect of absorption temperature on CO₂ absorption

2.2 有机相对加入 DEA 活化的 K₂CO₃ 溶液吸收 CO₂ 的增强效果

选取对吸收增强效果较好的环己烷作为分散相,与加入 DEA 活化的 K₂CO₃ 溶液复配使用。实验条件为 HSR 转速 800 r/min,气体体积流量 200 L/h,液体体积流量 12 L/h,CO₂ 入口体积分数 10%,温度 20 ~ 22 ℃,K₂CO₃/DEA 溶液中 K₂CO₃ 质量分数 27%,DEA 质量分数分别为 4% 和 2%。结果如图 7 所示。

对于加入 DEA 活化的 K₂CO₃ 溶液,在 DEA 加入量为 4% 和 2% 时,环己烷的加入使 CO₂ 吸收率分别最高提升了 18% (由 71% 至 89%) 和 23% (由 62% 至 85%)。与纯水相吸收液相比,加入不同体

积分率环己烷后 CO₂ 吸收率均有显著提升,说明少量环己烷(2.5%)的加入就能有效提升有机胺溶液对 CO₂ 的吸收率。当有机相体积分率进一步增加时,CO₂ 吸收率均出现一定的下降,原因为有机相体积分率过高会使溶液黏度增加,阻碍了液滴的破碎和分散,同时有机相体积分率增加也使得单位时间内进入反应器的水相吸收液的流量降低,阻碍了 CO₂ 的吸收。

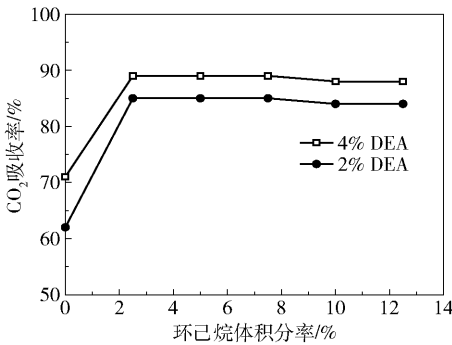
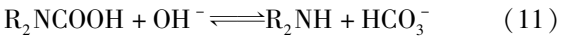


图7 环己烷体积分率与加入 DEA 活化的 K₂CO₃ 溶液复配对 CO₂ 吸收率的影响

Fig. 7 Influence of cyclohexane fraction in DEA-activated K₂CO₃ solution on CO₂ absorption

与 2.1 节中 KHCO₃/K₂CO₃ 溶液作为水相相比,加入 DEA 后 CO₂ 的吸收率由 30% 左右增大至最高接近 90%。因常温下 CO₂ 与 K₂CO₃ 溶液反应速率较慢,DEA 的加入会显著提高 CO₂ 吸收速率,主要原因是反应式(6)变为



反应(10)速率远快于反应(6),因此 CO₂ 吸收速率得到大幅提升。但同时 DEA 的加入也会增加解吸能耗和对管路的腐蚀。

2.3 不同装置吸收 CO₂ 效果的比较

为了验证 HSR 的性能,表2 比较了 HSR 与文

表2 不同装置吸收 CO₂ 效果的比较

Table 2 Comparison of CO ₂ absorption effect by different devices			
吸收设备	CO ₂ 去除率/%	吸收液	来源 文献
填料塔	约 90	32% 乙二胺	[15]
填料塔	90	30% 乙醇胺	[16]
填料塔	90	13.8% 哌嗪 + 22.1% K ₂ CO ₃	[17]
HSR	约 90	27% K ₂ CO ₃ + 4% DEA + 环己烷	本文

献报道的几种装置吸收 CO_2 的效果。可以看出这几种装置的 CO_2 吸收率均可达到 90%,但在 HSR 内 CO_2 气体与吸收液的接触时间仅为 1~3 s,大大小于其他反应器,表明 HSR 具有较高的吸收效率。

3 结论

(1)在 HSR 中研究了有机分散相对 $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液吸收 CO_2 的强化作用,结果显示环己烷、正庚烷对吸收有明显的强化效果,而甲苯、正辛醇对吸收几乎没有强化效果。

(2)以强化效果较好的环己烷作为分散相,研究了 HSR 转速、气液比、温度等因素对 CO_2 吸收率的影响,发现 CO_2 吸收率随转速的增加而增加,随气液比、温度的上升而减小。

(3)对于工业上常用的 DEA 活化 K_2CO_3 溶液,少量环己烷的加入使 HSR 内 CO_2 的吸收率与纯水相比有明显的提升,表明环己烷起到了一定的活化剂作用。环己烷价格较低且与水相不互溶,通过相分离即可分离循环使用,降低了原料和操作成本,在促进 K_2CO_3 溶液吸收 CO_2 方面有良好的应用潜力。

(4)将 HSR 与其他反应器对比可以发现,HSR 在较短的时间内可以达到较高的 CO_2 吸收效果,表明其具有较高的吸收效率,可作为一种新型的针对工业尾气中 CO_2 的减排处理装备。

参考文献:

- [1] JU L K, LEE J F, ARMIGER W B. Effect of the interfacial surfactant layer on oxygen transfer through the oil/water phase boundary in perfluorocarbon emulsions[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1991, 37(6): 505–511.
- [2] CHAUDHARI R V, BHATTACHARYA A, BHANAGE B M. Catalysis with soluble complexes in gas-liquid-liquid systems[J]. Catalysis Today, 1995, 24(1): 123–133.
- [3] YOSHIDA F, YAMANE T, MIYAMOTO Y. Oxygen absorption into oil-in-water emulsions: a study on hydrocarbon fermentors[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development, 1970, 9(4): 570–577.
- [4] CENTS A H G, BRILMAN D W F, VERSTEEG G F. Gas absorption in an agitated gas-liquid-liquid system[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(3): 1075–1083.
- [5] ZHANG Z G, CHEN W, YU S S, et al. Enhancement of gas-to-water mass-transfer rates by the second liquid phase[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(7): 3223–3227.
- [6] 卢素敏, 马友光, 沈树华, 等. 不同性质有机分散相对 CO_2 吸收过程的影响[J]. 过程工程学报, 2008, 8(2): 235–239.
- LU S M, MA Y G, SHEN S H, et al. Effect of dispersed oil phases with different properties on CO_2 absorption process [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(2): 235–239. (in Chinese)
- [7] LIANG Z W, RONGWONG W, LIU H L, et al. Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 40: 26–54.
- [8] HEDIN N, ANDERSSON L, BERGSTRÖM L, et al. Adsorbents for the post-combustion capture of CO_2 using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption[J]. Applied Energy, 2013, 104(4): 418–433.
- [9] 方梦祥, 周旭萍, 王涛, 等. CO_2 化学吸收剂[J]. 化学进展, 2015, 27(12): 1808–1814.
- FANG M X, ZHOU X P, WANG T, et al. Solvent development in CO_2 chemical absorption [J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(12): 1808–1814. (in Chinese)
- [10] ALTWAY A, SUSIANTO S, SUPRAPTO S, et al. Modeling and simulation of CO_2 absorption into promoted aqueous potassium carbonate solution in industrial scale packed column[J]. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2015, 10(2): 111–124.
- [11] LI Y F, WANG L A, ZHANG Z E, et al. Carbon dioxide absorption from biogas by amino acid salt promoted potassium carbonate solutions in a hollow fiber membrane contactor: a numerical study[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3): 3637–3646.
- [12] NOROUZBAHARI S, SHAHHOSSEINI S, GHAEMI A. Chemical absorption of CO_2 into an aqueous piperazine (PZ) solution: development and validation of a rigorous dynamic rate-based model[J]. RSC Advances, 2016, 6(46): 40017–40032.
- [13] FU D, WU X C, HAO H M. Investigation of the solubility and absorption rate of CO_2 in DEA promoted K_2CO_3 aqueous solution [J]. Advanced Materials Research, 2013, 668: 174–177.
- [14] BORHANI T N G, AKBARI V, AFKHAMIPOUR M, et al. Comparison of equilibrium and non-equilibrium models of a tray column for post-combustion CO_2 capture u-

- sing DEA-promoted potassium carbonate solution [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 122: 291–298.
- [15] MANGALAPALLY H P, HASSE H. Pilot plant study of two new solvents for post combustion carbon dioxide capture by reactive absorption and comparison to monoethanolamine[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66: 5512–5522.
- [16] RABENSTEINER M, KINGER G, KOLLER M, et al. Pilot plant study of ethylenediamine as a solvent for post combustion carbon dioxide capture and comparison to monoethanolamine[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 27(8): 1–14.
- [17] OEXMANN J, HENSEL C, KATHER A. Post-combustion CO₂-capture from coal-fired power plants: preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(4): 539–552.

Study on CO₂ absorption into KHCO₃/K₂CO₃ solution intensified by organic phase in a high shear reactor

FENG Qi^{1, 2} WANG Lei^{1, 2} SHAO Lei^{1, 2*}

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The intensification effect of different organic phases on the absorption of CO₂ by KHCO₃/K₂CO₃ solution in a high shear reactor (HSR) was investigated, and the combined effect of organic phase with organic amine on CO₂ absorption was also studied. The experimental results showed that cyclohexane and n-heptane exhibited significant intensification effect on the absorption of CO₂ by KHCO₃/K₂CO₃ solution, while the intensification effect of toluene and n-octanol on CO₂ absorption by KHCO₃/K₂CO₃ solution was negligible. CO₂ absorption percentage increased with the increase in the rotation speed of HSR and decreased with increasing gas-liquid ratio and temperature. CO₂ absorption by diethanolamine-activated K₂CO₃ solution was significantly enhanced by the addition of cyclohexane, with an increase of CO₂ absorption percentage up to 23%. HSR demonstrated a high efficiency for CO₂ absorption by a comparison with other reactors in the literature.

Key words: gas-liquid-liquid system; CO₂ absorption; high shear reactor; enhancement factor

(责任编辑:吴万玲)