

引用格式:胡一雯,丁忠伟,刘丽英.甘氨酸-甘氨酸钾体系循环吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(2):7-11.

HU YiWen, DING ZhongWei, LIU LiYing. CO<sub>2</sub> absorption-desorption cycles in the glycine-potassium glycinate system [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019,46(2):7-11.

# 甘氨酸-甘氨酸钾体系循环吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 性能研究

胡一雯 丁忠伟\* 刘丽英

(北京化工大学 化学工程学院,北京 100029)

**摘要:**在传统的再生工艺基础上,提出了一种通过添加一定量的甘氨酸来提高甘氨酸钾再生性能的方法。采用醇析结晶的方法实现了甘氨酸的回收,回收率高达 97.24%,且结晶甘氨酸的实验效果与商业甘氨酸无明显差别。甘氨酸钾多次循环吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 的性能与新鲜甘氨酸钾溶液基本一致,实验系统运行稳定。同时考察了操作条件对 CO<sub>2</sub> 再生率和解吸能耗的影响,实验结果表明:对比不加酸的空白实验,加入一定量的甘氨酸后 CO<sub>2</sub> 的再生率明显提高,解吸单位摩尔 CO<sub>2</sub> 的能耗显著降低;随着酸量的不断增加,CO<sub>2</sub> 再生率呈现出先增长后趋于稳定的趋势;在一定范围内提高解吸温度,CO<sub>2</sub> 再生率增加,解吸单位摩尔 CO<sub>2</sub> 的能耗减小。

**关键词:**甘氨酸钾;甘氨酸;再生性能;醇析结晶;循环吸收-解吸

**中图分类号:**TQ028 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.02.002

## 引言

目前工业上常用的 CO<sub>2</sub> 吸收剂主要是以乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺等为代表的醇胺类溶液和以甘氨酸钾(PG)为代表的氨基酸盐溶液。本课题组前期的研究发现<sup>[1-2]</sup>,在膜吸收技术中,甘氨酸钾溶液因具有比水、醇胺溶液更高的表面张力,使得膜在其中更不容易被浸润;同时甘氨酸钾具有与醇胺溶液相当的吸收速率和吸收容量,因此逐渐成为研究者关注的焦点<sup>[1-3]</sup>。

然而,解吸过程中高能耗、低再生率、再生时间长的缺点导致使用氨基酸盐吸收剂捕集 CO<sub>2</sub> 的成本大大增加。王永飞<sup>[1]</sup>对比了甘氨酸钾和二乙醇胺吸收剂在同等条件下的再生率和再生时间,发现甘氨酸钾再生时间长达 3.5 h,再生率仅 76.1%,而二乙醇胺再生时间仅 100 min,再生率达 85% 以上。周旭萍<sup>[3]</sup>综合比较了几种氨基酸盐与乙醇胺吸收剂的再生能耗,发现其大小次序为甘氨酸钾 > L-脯

氨酸钾 > 肌氨酸钾 > 乙醇胺。李东<sup>[4]</sup>发现赖氨酸钾与碳酸钾在最佳配比、再生温度达 120 ℃ 的条件下,再生时间为 2 h,CO<sub>2</sub> 的再生率仅 83.76%。

Feng 等<sup>[5]</sup>的研究发现,将弱酸加入到 CO<sub>2</sub> 富液中,其解吸速率提高,且在一定范围内与加酸量成正比。本文依据添加弱酸的原理,在解吸过程中加入一定量的甘氨酸,甘氨酸在系统中会电离出 H<sup>+</sup>,不仅改变了反应平衡,还促使解吸反应进程加快。通过采用醇析法实现了甘氨酸的回收再利用,解决了前人添加弱酸后却无法回收的难题。所得含醇溶液经过简单蒸馏和补充少量的 PG 溶液后,多次循环吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 的性能与新鲜 PG 溶液基本一致。本文通过实验验证了该方法的合理性和可行性,为后期甘氨酸钾吸收剂的工业化提供了思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

商业甘氨酸,分析纯,北京奥博星生物技术有限责任公司;氢氧化钾,盐酸,无水乙醇,分析纯,北京化工厂;二氧化碳,≥99.5%,氮气,≥99.2%,北京巨明城气体设备技术开发有限公司。

电子天平,JA11003N,上海皓庄仪器有限公司;制冷恒温器,Alpha,德国 LAUDA 公司;油浴锅,HOA-50D,日本 AS ONE 公司;变压器,BDZ-1000W,上海

收稿日期:2018-07-20

基金项目:国家自然科学基金(21576011)

第一作者:女,1993年生,硕士生

\*通信联系人

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

金烛实业有限公司;U 型管压差计,自制;X 射线粉末衍射(XRD)仪,Rigaku D/max 2500,日本理化学公司。

## 1.2 实验流程

本文实验流程主要包括 CO<sub>2</sub> 吸收实验、CO<sub>2</sub> 解吸实验和酸解测定实验 3 部分。

### 1.2.1 吸收实验

配制不同浓度的 PG 溶液,置入制冷恒温器中,吸收温度设置为 25 ℃,直接通入纯 CO<sub>2</sub> 进行吸收。采用酸解法(1.2.3 节),每隔一段时间测量一次溶液中 CO<sub>2</sub> 的含量,当 CO<sub>2</sub> 含量保持稳定且不再上升时,认为溶液吸收饱和,停止吸收过程,得到 PG 富液。

### 1.2.2 解吸实验

取 480 mL PG 富液倒入解吸容量瓶中,加入一定量的甘氨酸,置于油浴锅中进行加热解吸,同时通入 N<sub>2</sub> 促使析出的 CO<sub>2</sub> 流动。解吸过程中,每隔一段时间测量一次溶液中 CO<sub>2</sub> 的含量,当 CO<sub>2</sub> 含量保持稳定且不再变化时,认为溶液解吸完成,停止解吸过程,得到 PG 贫液。

### 1.2.3 酸解测定实验

酸解法是依据强酸置换弱酸的原理,将待测溶液中的 CO<sub>2</sub> 解吸出来,本文实验所采用的强酸为盐酸。取一定体积稀盐酸置于锥形瓶中,量取 1 mL 待测溶液注入锥形瓶中,充分搅拌均匀,待 U 型管压差计读数不再变化时,即为酸解完成。

## 1.3 再生性能评价

### 1.3.1 再生率

再生率为解吸过程中释放 CO<sub>2</sub> 的量与解吸初始时溶液中 CO<sub>2</sub> 的量的比值,用  $\varphi$  表示。

$$\varphi = \frac{n_0 - n_i}{n_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $n_0$ 表示解吸实验初始时溶液中 CO<sub>2</sub> 的物质的量,mol; $n_i$ 表示解吸实验结束时溶液中 CO<sub>2</sub> 的物质的量,mol。

采用酸解法测量任意时刻溶液中 CO<sub>2</sub> 的浓度(mol/L),用  $c_j$  表示。实验中每次测量均进行 3 次,求取平均值作为该时刻 CO<sub>2</sub> 的浓度。

$$c_j = \frac{(V_2 - V_1) \times 273.15}{22.4 \times V_m \times (273.15 + t)} \quad (2)$$

式中, $V_m$ 表示取样体积,mL; $V_1$ 表示测样前量气管的显示值,mL; $V_2$ 表示测样后量气管的显示值,mL; $t$ 为吸收剂溶液的实时温度,℃。

### 1.3.2 能耗

总能耗作为评判再生性能的一个重要指标,其由 3 部分组成,即再生反应热、溶液的显热和蒸发潜热<sup>[6]</sup>。

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (3)$$

式中, $Q_1$ 为再生反应热,即 PG 与 CO<sub>2</sub> 所形成的化合物分解所需要的热量,kJ,可表示为

$$Q_1 = \Delta_r H_m \times (n_0 - n_i) \quad (4)$$

因为该反应可逆,所以逆向反应所需的能量可表示为 PG 与 CO<sub>2</sub> 的反应焓  $\Delta_r H_m$  与 CO<sub>2</sub> 解吸量的乘积,依据文献[3]中反应焓的数值,每摩尔 CO<sub>2</sub> 的焓值为 86 kJ。

$Q_2$  为溶液的显热,即将 PG 富液由吸收温度升温至解吸温度所需要的热量,kJ,可表示为

$$Q_2 = C_p \times m \times (T - T_0) \quad (5)$$

式中,摩尔热容  $C_p$  为 3.52 kJ/(kg·K)<sup>[3]</sup>;  $m$  为解吸前溶液的质量,kg; $T$  为解吸温度,K; $T_0$  为吸收温度,K。

$Q_3$  为再生过程中蒸汽带走的热量,kJ。由于氨基酸盐挥发性很低,所以再生过程中溶液的体积差近似认为是水蒸发掉的体积。因此, $Q_3$  可表示为

$$Q_3 = \Delta m_{H_2O} \times \Delta H_{H_2O}^{vap} \quad (6)$$

式中,水的汽化潜热  $\Delta H_{H_2O}^{vap}$  采用文献[3]中的数据,为 2.26 kJ/g;水蒸发的质量  $\Delta m_{H_2O}$  即为解吸前后 PG 富液的质量差,g。

析出单位摩尔的 CO<sub>2</sub> 所需的能耗用  $E$  表示,kJ,计算式为

$$E = \frac{Q}{n_0 - n_i} \quad (7)$$

## 1.4 XRD 分析

醇析法所得结晶经过抽滤、干燥后,采用 X 射线粉末衍射仪进行物相分析,测试范围 5°~90°,测试条件为 Cu-K $\alpha$  射线,40 kV,40 mA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 操作条件对甘氨酸钾再生性能的影响

#### 2.1.1 加酸量

图 1 展示了 0.1 mol/L PG 在 95 ℃ 下再生性能随加酸量的变化。可以看出,加酸后 PG 再生率大大提高,能耗大幅度降低。随加酸量的增加再生率先提高后趋于稳定,能耗则随加酸量增加先下降后基本趋于稳定(一定范围内略有波动)。

随加酸量的增大,甘氨酸电离出的 H<sup>+</sup> 不断增

加,使得再生率不断提高,当达到解吸完全所需的 H<sup>+</sup> 后,酸量继续增加再生率不再变化;提高溶液中的 H<sup>+</sup> 浓度,溶液解吸更彻底,因而能耗降低。在 95 ℃,加酸量为 25 g/L 时,0.1 mol/L PG 的解吸效果最佳,此时其再生率为 94.12%,较不加酸提高了 15.83%,解吸单位摩尔 CO<sub>2</sub> 所需能耗为 6.74 MJ,较不加酸降低了 55.81%。

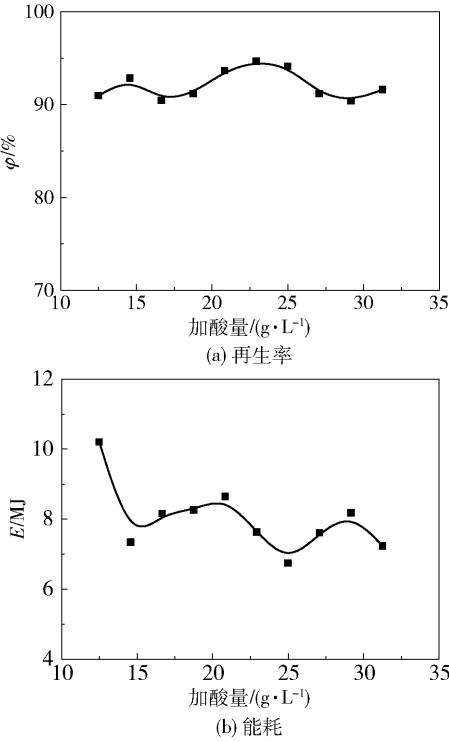


图 1 不同加酸量下 0.1 mol/L PG 的再生性能  
Fig. 1 Regenerated performance of 0.1 mol/L PG with different amounts of acid

2.1.2 解吸温度

图 2 为 1 mol/L PG 在不同解吸温度下的再生性能,可以发现 PG 再生率随温度的增加呈现出明显两段式提高。因为解吸过程为吸热反应,较高的温度会使解吸更彻底,同时由范特霍夫方程可知,在两个相同的温度间隔内,较低温度段反应平衡常数的变化幅度比较高温度段的高;能耗则随着温度的提高先降低后升高。因为在一定温度范围内,高温下解吸 CO<sub>2</sub> 的量增加,水蒸发潜热增加幅度变小,使得能耗降低;温度继续提高,CO<sub>2</sub> 的解吸量变化不大,此时水蒸发潜热大幅度增加,从而能耗提高。在 100 ℃,加酸量为 175 g/L 的条件下,1 mol/L PG 解吸效果最佳,此时 PG 再生率为 91.6%,较不加酸提高了 26.64%;解吸单位摩尔的 CO<sub>2</sub> 所需能耗为 0.99 MJ,

较不加酸降低了 32.93%。

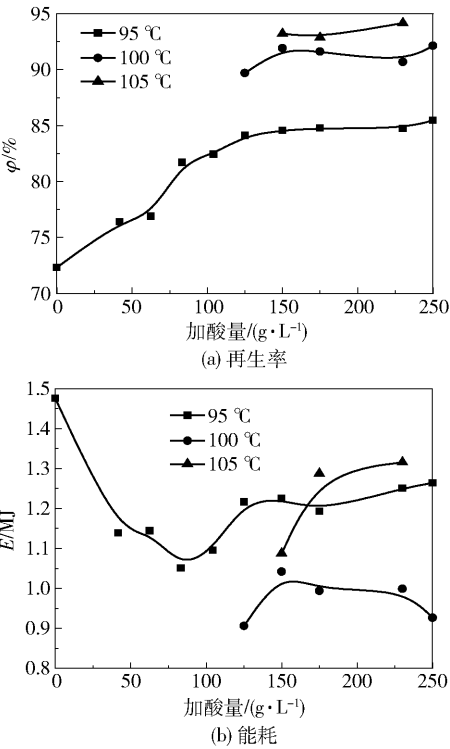


图 2 不同温度下 1 mol/L PG 的再生性能  
Fig. 2 Regenerated performance of 1 mol/L PG at different temperature

2.2 醇析结晶

根据甘氨酸易溶于水、极难溶于乙醇的物理性质,采用醇析法回收甘氨酸。以 1 mol/L PG 加入 150 g/L 甘氨酸解吸后的贫液为例,计算 PG 贫液与乙醇体积比不同时醇析结晶的酸得率,实验结果如表 1 所示。可以看出,醇析法可以得到较高回收率的甘氨酸。综合考虑得率与所需醇量,确定当 PG 贫液与乙醇体积比为 1:3.5 时,效果最佳。

表 1 醇析结晶实验结果  
Table 1 Results of crystallization

PG 贫液与乙醇体积比	干燥后质量/g	酸得率/%
1:3	66.421	92.25
1:3.5	69.585	96.65
1:4	70.012	97.24

对所得结晶酸进行 XRD 衍射分析,结果如图 3 所示。分析可知,商业甘氨酸(图 3(a))为 α-甘氨酸,且图中未见明显杂相。图 3(b)为结晶甘氨酸的 XRD 图谱,其所有主峰与 γ-甘氨酸的标准卡片相符,未观察到其他杂质的特征峰,说明产品纯度较高。

对比分析了商业甘氨酸与结晶甘氨酸的解吸效果,以 95 ℃ 下 0.5 mol/L PG + 62.5 g/L 甘氨酸为例,对比结果如图 4 所示。结果表明,结晶甘氨酸仍具有与商业甘氨酸相同的解吸效果,其再生率和能耗与商业甘氨酸效果基本一致。这表明醇析法可以实现甘氨酸的回收和再利用。

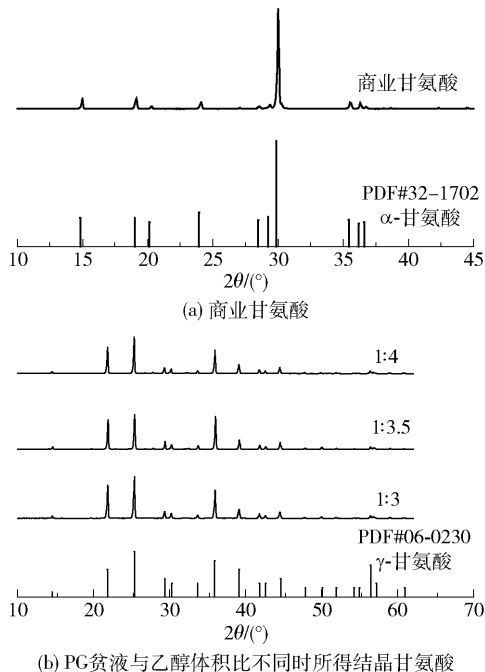


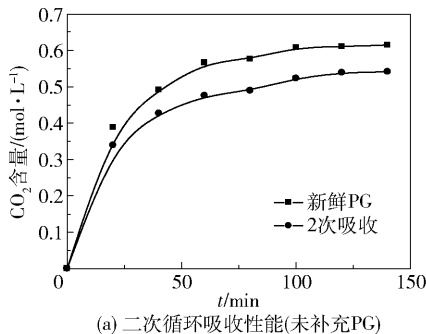
图3 甘氨酸的 XRD 谱图

Fig. 3 The XRD patterns of glycine

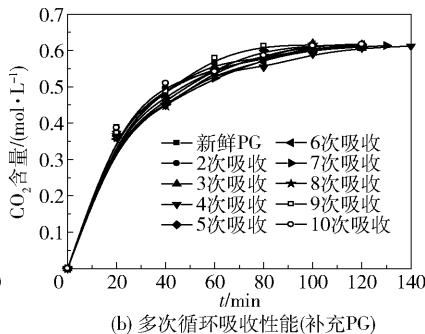
### 2.3 甘氨酸钾多次循环吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 性能

分析 PG 对 CO<sub>2</sub> 多次循环吸收-解吸的性能,结果如图 5 所示。从图 5(a)可以看出,简单蒸馏后溶液吸收性能下降,即 PG 浓度略微降低,原因是解吸和蒸馏乙醇过程中 PG 有少量的挥发。

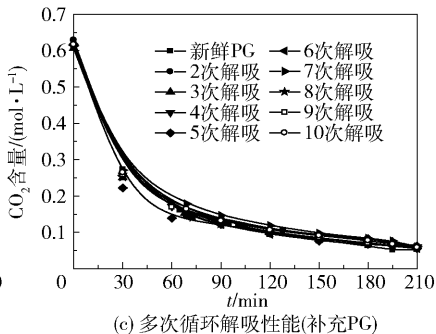
每次蒸馏结束后,向实验系统中补充少量的甘氨酸钾溶液,其多次吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 性能如图 5(b)、(c) 所示。可以看出,甘氨酸钾多次循环吸



(a) 二次循环吸收性能(未补充PG)



(b) 多次循环吸收性能(补充PG)



(c) 多次循环解吸性能(补充PG)

图5 PG 多次吸收-解吸性能

Fig. 5 CO<sub>2</sub> absorption and desorption by PG

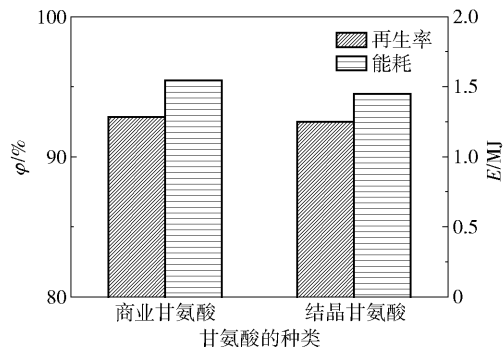


图4 商业甘氨酸和结晶甘氨酸的再生性能比较

Fig. 4 Regenerated performance diagram of commercial glycine and crystallized glycine

收-解吸 CO<sub>2</sub> 性能与新鲜 PG 溶液基本一致。综合比较后得出,甘氨酸钾再生率和解吸单位摩尔 CO<sub>2</sub> 所需能耗均基本维持稳定,分别为 91% 和 1.43 MJ,实现了系统长期稳定的运行与操作。

### 2.4 工业技术路线图

根据本文的实验流程和实验结果,提出一种工业上甘氨酸钾循环吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 的技术路线,如图 6 所示。一定浓度的 PG 溶液吸收工业气(含 CO<sub>2</sub>)后于解吸塔进行解吸,解吸初始时加入一定量的甘氨酸,同时通入 N<sub>2</sub> 促进 CO<sub>2</sub> 流动;解吸完成后,按照一定的体积比加入无水乙醇于结晶罐中进行醇析,结晶甘氨酸干燥后可再次用于解吸过程;所得含醇溶液经过蒸馏塔脱醇后补充少量的甘氨酸钾溶液,可再次用于吸收实验,且吸收效果与新鲜 PG 溶液无明显差别。冷凝后的乙醇可多次用于醇析结晶过程。

## 3 结论

本文提出一种条件温和、操作简便、运行稳定的甘氨酸钾循环吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 方法。甘氨酸的加入使得 PG 再生率提高约 26%,并且解吸单位摩尔



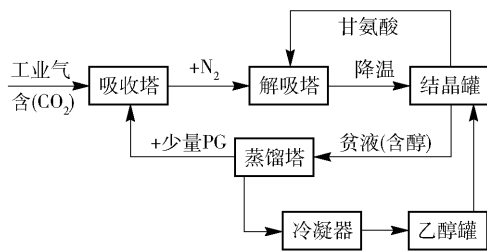


图6 工业技术路线图

Fig.6 Flow chart of industrial technology

CO<sub>2</sub> 所需的能耗降低 30% 左右。采用醇析结晶的方法能将加入的甘氨酸回收,且回收甘氨酸的解吸效果与商业甘氨酸无明显差别。在蒸馏脱醇后补充少量的甘氨酸钾,如此多次循环,所得 PG 溶液吸收-解吸 CO<sub>2</sub> 的性能与新鲜 PG 溶液基本一致。

### 参考文献:

- [1] 王永飞. 膜吸收 CO<sub>2</sub> 过程中甘氨酸钾吸收剂对聚偏氟乙烯中空纤维膜的浸润研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- WANG Y F. Wetting of polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane during the absorption of CO<sub>2</sub> by potassium glycinate solution [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015. (in Chinese)

- [2] 崔丽云. 膜气体吸收过程中疏水性微孔膜的润湿机理及过程研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- CUI L Y. Membrane wetting process and kinetics in microporous membrane contactors [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014. (in Chinese)
- [3] 周旭萍. 氨基酸盐和混合 CO<sub>2</sub> 吸收剂的综合特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- ZHOU X P. Experimental study on the characteristics of amino acid salts and blended CO<sub>2</sub> absorbents [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016. (in Chinese)
- [4] 李东. 赖氨酸钾/碳酸钾复合液捕集二氧化碳特性及反应动力学[D]. 厦门: 华侨大学, 2017.
- LI D. Performance and kinetics of carbon dioxide capture into LysK/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution [D]. Xiamen: Huaqiao University, 2017. (in Chinese)
- [5] FENG B, DU M, DENNIS T J, et al. Reduction of energy requirement of CO<sub>2</sub> desorption by adding acid into CO<sub>2</sub>-loaded solvent[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 213-219.
- [6] MA'MUN S, NILSEN R, SVENDSEN H F, et al. Solubility of carbon dioxide in 30 mass% monoethanolamine and 50 mass% methyldiethanolamine solutions[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2005, 50: 630-634.

## CO<sub>2</sub> absorption-desorption cycles in the glycine-potassium glycinate system

HU YiWen DING ZhongWei\* LIU LiYing

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The conventional method based on the thermal regeneration of potassium glycinate has been improved by adding a certain amount of glycine. The recovery rate of glycine was up to 97.2% using alcohol precipitation. The performance of the regenerated potassium glycinate solution in CO<sub>2</sub> absorption-desorption cycles was essentially identical to that of fresh potassium glycinate solution. The influence of varying the operating conditions on the performance of the regenerated materials was studied experimentally. It was found that the energy consumption decreased after addition of glycine and the regeneration efficiency improved. The regeneration efficiency initially increased and then remained essentially constant when the amount of acid added to the solvent was increased, while other desorption conditions remained unchanged. In addition, the influence of desorption temperature on the regeneration efficiency and energy consumption of the potassium glycinate solution was found to be significant. Our improved process reduces the cost of CO<sub>2</sub> capture and has great potential applications in industry.

**Key words:** potassium glycinate; glycine; performance of regenerated-material; alcohol precipitation; circulation of absorption and desorption

(责任编辑: 吴万玲)