

# 填料塔中混合胺吸收二氧化碳的研究

沈洪士, 张永春, 陈绍云, 姜 鹏

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**在填料塔中考察了常压下混合胺吸收剂[20%乙醇胺(MEA)+2% N-甲基二乙醇胺(MDEA), 20%羟乙基乙二胺(AEE)+2% MDEA]对CO<sub>2</sub>的吸收与解吸效果。同时测得了AEE+MDEA混合胺体系吸收剂脱除空气中体积分数约10%的CO<sub>2</sub>的体积总传质系数 $K_C a_v$ 的近似值,并考察了进口气体中CO<sub>2</sub>摩尔流量、气体流量、液体流量等因素对 $K_C a_v$ 的影响。实验结果表明,AEE+MDEA吸收效果明显好于MEA+MDEA,并且二者解吸效果相同; $K_C a_v$ 随CO<sub>2</sub>摩尔流量、气体流量、液体流量增大而增大。

**关键词:**二氧化碳;羟乙基乙二胺;N-甲基二乙醇胺;体积总传质系数

**中图分类号:**TQ028.31;TQ053.5

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2010)02-0070-04

## Study on absorption of carbon dioxide by blended amines in packed tower

SHEN Hong-shi, ZHANG Yong-chun, CHEN Shao-yun, JIANG Peng

(State Key Laboratory of Fine Chemical, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** A study of carbon dioxide absorption and regeneration in aqueous amine solutions, consisting of 20wt% of 2-(aminoethylamino) ethanol (AEE) + 2wt% N-methyldiethanolamine (MDEA) and 20wt% of monoethylamino (MEA) + 2wt% MDEA has been carried out in a packed tower. The results show that the effect of CO<sub>2</sub> absorption in the absorbent composed of AEE + MDEA is better than that in absorbent composed of MEA + MDEA, and the effect of CO<sub>2</sub> desorption of the two is similar. Also, the volumetric overall mass transfer coefficient ( $K_C a_v$ ) of dilute CO<sub>2</sub> absorption into AEE + MDEA is measured. The influence factors of CO<sub>2</sub> mole flow rate in inlet gas, gas flow rate and liquid flow rate on  $K_C a_v$  value is evaluated. The result indicate that the  $K_C a_v$  can be remarkably improved by increasing CO<sub>2</sub> molar flow rate in inlet gas, gas flow rate and liquid flow rate.

**Key words:** carbon dioxide; 2-(aminoethylamino) ethanol; N-methyldiethanolamine; volumetric overall mass transfer coefficient

CO<sub>2</sub>作为主要的温室气体,大约占有所有温室气体的60%<sup>[1]</sup>。近年来,随着工业的快速发展,越来越多的化石燃料燃烧以及绿色植被的减少,导致大气中的CO<sub>2</sub>含量逐年增加<sup>[2-7]</sup>。2009年7月8日在意大利拉奎拉举行的八国集团首脑会议上各国领导人表示,愿与其他国家一起到2050年将全球温室气体排量至少减半,并且发达国家排放总量届时应减少80%以上。因此如何控制大气中CO<sub>2</sub>排放量就显得尤为重要。

## 1 CO<sub>2</sub>的分离回收技术

体积总传质系数 $K_C a_v$ 是衡量填料塔传质性能高低的重要参数,它可直接用于设计填料塔设备,对于研究化学吸收过程有着重要的意义。微分法是测定填料塔体积总传质系数 $K_C a_v$ 最主要的方法,

Adisorn Aroonwilas等<sup>[8-11]</sup>即采用此方法在填料塔中测得了NaOH、MEA、AMP等水溶液吸收CO<sub>2</sub>的体积总传质系数 $K_C a_v$ 。骆培成等<sup>[12]</sup>用此方法考察了填料塔中碳酸钾/哌嗪混合吸收液脱除超低浓度CO<sub>2</sub>的体积传质系数。但是,这些研究中都只有吸收塔没有再生塔,这就使得对吸收剂循环操作应用过程缺乏实验依据。笔者在吸收剂循环的条件下在填料吸收塔中测出了AEE+MDEA混合胺体系吸收液脱除空气中体积分数约10%CO<sub>2</sub>的体积总传质系数 $K_C a_v$ 的近似值,并考察了进口气体中CO<sub>2</sub>摩尔流量、气体流量、液体流量等因素对 $K_C a_v$ 的影响。

稳态下,水溶液吸收CO<sub>2</sub>的传质速率 $N_A$ 可表示为气相传质分系数( $k_G$ )、总压( $p$ )和气相推动力的乘积,如式(1)所示。

$$N_A = k_G \cdot p \cdot (y_A - y_{A,i}) \quad (1)$$

收稿日期:2009-09-16;修回日期:2009-12-18

作者简介:沈洪士(1983-),男,硕士生,主要从事CO<sub>2</sub>气体吸收分离研究;张永春(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事气体净化与分离方面的研究,通讯联系人,0411-39893607, zalidy5518@vip.sina.com。

这里  $y_A$  和  $y_{A,i}$  分别代表气相主体和气液接触面气体 A 的摩尔分数。事实上气相动力发生在一个非常小的距离内,很难确定  $y_{A,i}$  的大小,只能确定液相主体中 A 的浓度。因此  $N_A$  也可以用总传质系数 ( $K_G$ )、总压 ( $p$ ) 和平衡推动力表示,如式(2)。

$$N_A = K_G \cdot p \cdot (y_A - y_A^*) \quad (2)$$

总传质系数与气液相传质系数之间的关系如式(3)。

$$1/K_G = 1/k_G + 1/(H \cdot E \cdot k_L^0) \quad (3)$$

由式(3)可以看出,影响总传质系数  $K_G$  的主要因素有:气相传质分系数  $k_G$ 、无化学反应时的液相传质分系数  $k_L^0$ 、化学反应增强因子  $E$  以及亨利系数  $H$ ,单独测量  $k_G$ 、 $k_L^0$  以及  $E$  均较为繁琐。

设填料塔单元高度为  $dz$ ,则物料平衡式见式(4)。

$$N_A adz = G_L dy_A / (1 - y_A) \quad (4)$$

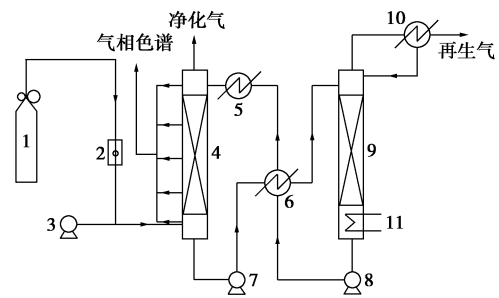
将式(2)代入式(4),则单位填料体积的总传质系数可表示为

$$K_G a_v = G_L / [P \cdot (y_A - y_A^*)] \cdot [dy_A / dz] \quad (5)$$

这里  $G_L$  表示气体摩尔流量,  $P$  是吸收塔总压力,  $y_A^*$  为塔顶  $\text{CO}_2$  在 AEE + MDEA 水溶液中的摩尔分数。实验过程中控制吸收塔温度为  $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ , 因为无法查到  $\text{CO}_2$  在 AEE + MDEA 水溶液中的摩尔分率  $y_A^*$ 。这里  $y_A^*$  取  $40^\circ\text{C}$  下  $\text{CO}_2$  在水溶液中的摩尔分数。本实验中, AEE + MDEA 混合水溶液吸收空气中  $\text{CO}_2$  在一散堆填料塔中进行,沿塔高方向塔体按高度均匀分布 5 个气相取样口。测量气相中  $\text{CO}_2$  的浓度,并以  $\text{CO}_2$  的浓度对塔高  $z$  作图,得到  $\text{CO}_2$  沿塔高的浓度分布拟合曲线,由曲线的斜率  $dy_A/dz$  并根据式(5)可计算出体积总传质数  $K_G a_v$ 。

## 2 实验装置和方法

为了能更有效地模拟工业装置,实验采用填料塔反应器,流程采用常压吸收—常压再生流程。在装置搭建过程中尽量和实际工业装置相同,填料塔设备材质为不锈钢,填料为  $\theta$  环填料,散装(即乱堆)方式填装。再生设备和部分管道外部均有保温材料保温。溶液循环由磁力驱动泵完成,送液进吸收塔的泵为贫液泵,送液进再生塔的泵为富液泵。吸收塔填料层高度为 1.2 m,塔内径 80 mm。再生塔热量来自电加热器,通过调节电压控制功率达到稳定的再生效果。实验装置见图 1。



1— $\text{CO}_2$  气瓶;2— $\text{CO}_2$  气体流量计;3—空气泵;4—吸收塔;  
5—冷却器;6—贫富液换热器;7—富液泵;8—贫液泵;  
9—再生塔;10—冷凝器;11—再生器

图 1 实验装置图

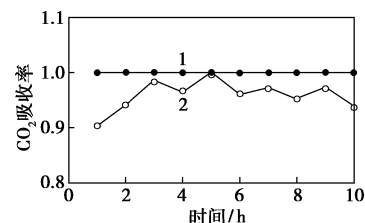
实验过程中通过流量计控制  $\text{CO}_2$  流量。用色谱检测进气口中  $\text{CO}_2$  体积分数并控制在 10% 左右。在吸收再生达到稳定的循环状态后,用气相色谱检测吸收塔不同高度下  $\text{CO}_2$  的体积分数、净化气中  $\text{CO}_2$  的体积分数以及再生气中  $\text{CO}_2$  的体积分数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 混合胺吸收 $\text{CO}_2$ 的比较

#### 3.1.1 20% AEE + 2% MDEA 与 20% MEA + 2% MDEA 吸收 $\text{CO}_2$ 的比较

用上述 2 种吸收剂(吸收剂中各物质含量均为质量分数,下同)在装置中稳定运行约 80 h,实验过程中调节入塔气中  $\text{CO}_2$  的体积分数约为 10%,气体流量为  $2.4 \text{ m}^3/\text{h}$ ,液体循环量为  $25 \text{ L/h}$ 。用气相色谱测入塔气中  $\text{CO}_2$  体积分数  $Y_0$ ,净化气中  $\text{CO}_2$  的体积分数  $Y_1$ 。则  $\text{CO}_2$  吸收率可表示为:  $\eta = 1 - Y_1(1 - Y_0)/Y_0(1 - Y_1)$ 。比较 70~80 h 时 2 种吸收剂吸收率,结果如图 2。



混合胺吸收剂:1—AEE + MDEA;2—MEA + MDEA

图 2  $\text{CO}_2$  吸收率随时间变化

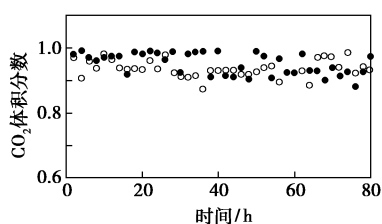
从图 2 中可以发现二者吸收率都能达到 90% 以上,并且 AEE + MDEA 可以完全吸收  $\text{CO}_2$ 。说明二者吸收率在此操作条件下都能达到很好的吸收效果。但 MEA + MDEA 吸收效果不如 AEE + MDEA 并且还是有一定的波动,这种波动一方面是由于

本吸收塔填料是散堆填料,对吸收效果的稳定性也会有一定影响。另一方面是由于再生效果不同引起贫液吸收  $\text{CO}_2$  能力有所不同。另外吸收塔吸收温度不同对吸收效果也会有一定影响。AEE + MDEA 中  $\text{CO}_2$  吸收率没有波动是因为未达到塔顶  $\text{CO}_2$  已全部吸收。

从图 2 中还可以看到 20% AEE + 2% MDEA 的吸收效果明显好于 20% MEA + 2% MDEA,这说明 AEE 的吸收速率比 MEA 快,并且吸收效果更好。

### 3.1.2 AEE + MDEA 与 MEA + MDEA 再生效果的比较

再生过程中由于温度高于  $100^\circ\text{C}$  时,水会以水蒸气的形式蒸发到塔顶,再生气通过水冷,冷凝下来的液体回流到再生塔,气体通过流量计排空。采用针进样方法用色谱检测再生气中  $\text{CO}_2$  含量,得到 2 种吸收剂再生气中  $\text{CO}_2$  体积分数随时间的变化图,如图 3 所示。



混合胺吸收剂:■—MEA + MDEA;○—AEE + MDEA

图 3  $\text{CO}_2$  体积分数随时间的变化图

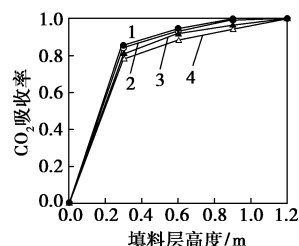
从图 3 可以看出,再生气中  $\text{CO}_2$  体积分数都在 90% 以上,并且 2 种吸收剂的再生效果没有明显差异,说明二者都有很好的再生能力。同时也说明本装置经过冷凝已经很好地达到了  $\text{CO}_2$  与水蒸气分离的目的。

另外通过调节调压器改变再生器电压和再生温度,发现对于 MEA + MDEA 体系电压在 330 V,再生温度为  $103^\circ\text{C}$  时达到稳定的再生效果,而对于 AEE + MDEA 体系电压在 330 V,再生温度维持在  $99 \sim 100^\circ\text{C}$  时就可以达到很好的再生效果。说明对于 AEE + MDEA 系统再生温度低,会有更少的水蒸发成水蒸气,这样可以大大节省能量。而工业生产  $\text{CO}_2$  装置中,再生能耗在总成本中占很大的比重。这说明 AEE + MDEA 具有很大的工业应用前景。

### 3.1.3 $\text{CO}_2$ 吸收效果随填料层高度的变化

实验过程中考察了 AEE + MDEA 体系在气体流量为  $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$ ,不同液体循环量下检测填料塔不同填料层高度的  $\text{CO}_2$  体积分数,得到不同填料层高度

下  $\text{CO}_2$  吸收率的曲线如图 4。



液体流量/ $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ :1—30;2—25;3—20;4—15

图 4 不同填料层高度下  $\text{CO}_2$  的吸收率

从图 4 可以看出,从塔底开始  $\text{CO}_2$  的吸收速率逐渐降低, $\text{CO}_2$  在塔底的吸收速率最快,主要是由于  $\text{CO}_2$  在塔底的浓度最高。同时可以看到随着液体循环量从  $15 \text{ L/h}$  增加到  $30 \text{ L/h}$ ,在相同高度下液量越大吸收率越高,最终  $\text{CO}_2$  均能完全吸收。

### 3.2 AEE + MDEA 体系体积总传质系数 $K_G a_v$ 的计算及其影响因素

图 5 为入塔气体流量相同的情况下总传质系数  $K_G a_v$  随进口气中  $\text{CO}_2$  摩尔流量的变化关系。从图 5 中可以看出,随着进口气中  $\text{CO}_2$  摩尔流量的增大,气体总传质系数增大。在相同的气体流量下气相中  $\text{CO}_2$  含量越大越有利于传质进行。

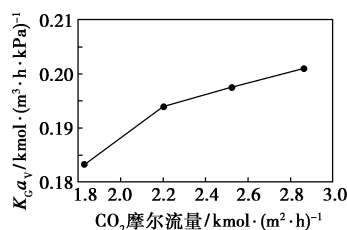


图 5  $\text{CO}_2$  摩尔流量对  $K_G a_v$  的影响

图 6 为  $\text{CO}_2$  流量恒定的情况下气体流量对总传质系数  $K_G a_v$  的影响关系曲线。从图 6 中可以发现随着气体流量从  $1.6 \text{ m}^3/\text{h}$  增大到  $2.8 \text{ m}^3/\text{h}$ ,总传质系数  $K_G a_v$  增大。

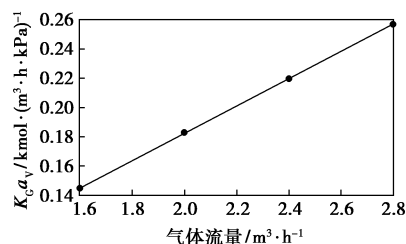


图 6 气体流量对  $K_G a_v$  的影响

图 7 为  $\text{CO}_2$  分压相同的情况下气体流量分别为  $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$  和  $2.4 \text{ m}^3/\text{h}$  时液体循环量对总传质系数

的影响。从图7中可以发现,在2种气体流量下,随着液体流量的增加总传质系数  $K_G a_v$  总体趋势是增加的。这可能是由于增大液体流量首先增大了填料的润湿面积,其次增大了液相传质分系数  $k_L^0$ ,从而使得  $K_G a_v$  提高。

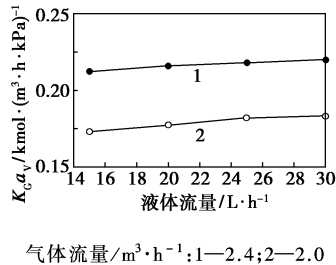


图7 气体流量对总传质系数影响

## 4 结语

(1) 20% AEE + 2% MDEA 与 20% MEA + 2% MDEA 解吸效果基本相同,但 20% AEE + 2% MDEA 吸收 CO<sub>2</sub> 效果明显好于 20% MEA + 2% MDEA。

(2) 填料塔不同填料层高度下 CO<sub>2</sub> 在塔底的吸收速率最快,同时随着液体循环量从 15 L/h 增加到 30 L/h,在相同高度下液量越大吸收率越高,最终 CO<sub>2</sub> 均被完全吸收。

(3) 20% AEE + 2% MDEA 混合胺体系吸收剂,脱离空气中体积分数约 10% CO<sub>2</sub> 的体积总传质系数  $K_G a_v$ ,随 CO<sub>2</sub> 摩尔流量、气体流量、液体流量的增大而逐渐增大。

## 参考文献

[1] 徐世晓,赵新全,孙平,等.温室效应与全球气候变化[J].青海

师范大学学报,2001(4):11-13.

- [2] 陈长虹,鲍仙华.全球能源消费与 CO<sub>2</sub> 排放量[J].上海环境科学,1999,18(2):62-64.
- [3] 杨明芬.膜吸收法和化学吸收法脱除电厂烟气中二氧化碳的试验研究[D].杭州:浙江大学,2005.
- [4] 陈秋.温室气体与全球变暖[J].电力环境保护,2003,19(3):11-13.
- [5] Mimura T, Matsumoto K, Masaki I, et al. Development and application of flue gas carbon dioxide recovery technology[C]//Proceedings of the fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia, 2001:138-142.
- [6] Ramachandran N. Kinetics of the absorption of carbon dioxide into mixed aqueous loaded solutions of monoethanolamine and methyldiethanolamine C[J]. MAI, 2004, 43: 260.
- [7] Idem R, Wilson M, Tontiwachwuthikul P, et al. Pilot plant studies of the CO<sub>2</sub> capture performance technology development plant and the boundary dam CO<sub>2</sub> capture demonstration plant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8): 2414-2420.
- [8] Aroonwilas A, Tontiwachwuthikul P. High-efficiency structured packing for CO<sub>2</sub> separation using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) [J]. Sep Purif Technol, 1997, 12: 67-79.
- [9] Aroonwilas A, Tontiwachwuthikul P. Mass transfer coefficients and Correlation for CO<sub>2</sub> absorption into 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) using structured packing [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 569-575.
- [10] Aroonwilas A, Veawab A, Tontiwachwuthikul P. Behavior of the mass transfer coefficient of structured packings in CO<sub>2</sub> absorbers with chemical reactions [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 2044-2050.
- [11] Aroonwilas A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A. Effects of operating and design parameters on CO<sub>2</sub> absorption in columns with structured packings [J]. Sep Purif Technol, 2001, 24: 403-411.
- [12] 骆培成,焦真,张志炳.填料塔中碳酸钾/哌嗪混合吸收液脱除 CO<sub>2</sub> 的体积传质系数[J].化工学报,2005,56(1):53-57. ■

## 攀登行业高峰,为低碳排放尽责

——第二十一届中国制冷展”全新亮相北京新国展

由中国国际贸易促进委员会北京市分会、中国制冷学会、中国制冷空调工业协会共同主办的“第二十一届中国制冷、空调、供暖、通风及食品冷冻加工展览会”(2010年“中国制冷展”),将于2010年4月7—9日在北京中国国际展览中心新馆盛装登场,阔别北京5年后隆重回归举办。

本届展会展出面积近80000 m<sup>2</sup>,目前已有来自全球31个国家和地区的近千余家厂商确认参展。其中德国、韩国、美国将继续组织阵容强大的国家展团参展。2010年“中国制冷展”又将以崭新的风貌、闪亮的看点展现给世界同行:

(1) 关注气候变化,彰显行业责任。本届“中国制冷展”的主题是“攀登行业高峰,为低碳排放尽责”,彰显主办方和从业者勇于承担社会责任的心态和引导行业技术创新的信心与魄力。

(2) 提升展会技术含量,引领行业发展。展览会期间举办的主题论坛和40余场技术交流研讨会,将继续成为

2010年展览中的亮点,是引领行业技术创新和发展的风向标。

(3) 全球名牌荟萃,参展物超所值。展览会将是全行业最具代表性的产品技术发布平台,更能吸引更多国内外买家前来寻求贸易机会。

(4) 20年专业服务,创就行业品牌。细化服务措施,创新求变双赢,成为每一位工作人员的共同的目标。

(5) 专业机构鼎助,紧跟政策导向。为落实国务院节能减排战略部署,加快发展新能源与节能环保新兴产业,本届展览会计划设立“可再生能源建筑应用示范城市展示区”,以城市的整体形象展出,集中展示各地区所采取的先进技术和成功经验。

(6) 持续网络宣传,有效延伸展览会服务功能。发挥网络优势,提供增值服务;成立制冷展宣传机构,全方位营造宣传氛围。(童志勇)