

DOI:10.12374/j.issn.1001-4357.2024.05.005

MEA+MDEA 溶液的催化再生研究

张 文¹, 李 珂², 杨浩然², 何志军², 沈宇航³

(1. 广西玉柴机器股份有限公司, 玉林 537005;

2. 上海齐耀环保科技有限公司, 上海 200090;

3. 上海海事大学 商船学院, 上海 201306)

摘 要: 在间歇式反应器中研究几种常用的商用催化剂 HZSM-5-25、HZSM-5-50、 γ - Al_2O_3 以及 SiO_2 对单乙醇胺 (monoethanolamine, MEA) 溶液和 MEA+ 甲基二乙醇胺 (N-Methyldiethanolamine, MDEA) 混合胺水溶液再生过程的影响。结果表明: HZSM-5-25 对 MEA 水溶液再生过程的催化效果最佳, 可使 MEA 富液瞬时最大 CO_2 解吸速率提升约 8.25%, 平均解吸速率提升约 5.24%; 对于 MEA+MDEA 混合胺吸收剂, 叔胺 MDEA 与 CO_2 反应的碱催化水合机制为反应体系带来了大量的 HCO_3^- , 可以在很大程度上加快 CO_2 的释放, 这导致 HZSM-5-25 催化剂对混合胺溶液再生过程的促进效果显著低于其对单 MEA 溶液的催化效果, 瞬时最大解吸速率仅提高 4.91%。

关键词: 碳捕集; 再生能耗; 催化剂; 混合胺溶液

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 1001-4357(2024)05-0030-05

Catalytic Regeneration Study of MEA+MDEA Solution

ZHANG Wen¹, LI Ke², YANG Haoran², HE Zhijun², SHEN Yuhang³

(1. Guangxi Yuchai Machinery Group Co., Ltd, Yulin 537005, China;

2. Shanghai Qiyao Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200090, China;

3. Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The effects of several commonly used commercial catalysts, HZSM-5-25, HZSM-5-50, γ - Al_2O_3 and SiO_2 , on the regeneration of MEA (monoethanolamine) solution and MEA+ MDEA (N-Methyldiethanolamine MINE) mixed amine aqueous solution were investigated in a batch reactor. The results show that HZSM-5-25 has the best catalytic effect on the regeneration process of MEA aqueous solution, which increases the instantaneous maximum CO_2 desorption rate of the MEA-rich solution by about 8.25% and the average desorption rate by about 5.24%; For MEA+MDEA mixed amine absorbent, the base-catalyzed hydration mechanism of tertiary amine MDEA reacting with CO_2 brought a large amount of HCO_3^- to the reaction system, which accelerates the release of CO_2 to a large extent, and results in the catalytic effect of HZSM-5-25 catalyst on the regeneration process of the mixed amine solution being significantly lower than that on single MEA solution, with an increase of 4.91% in the instantaneous maximum desorption rate.

Key words: carbon capture; regeneration energy consumption; catalyst; mix amine solution

0 引 言

使用化石燃料造成的 CO₂ 排放目前已成为全球性问题^[1]。碳捕集与封存技术 (carbon capture and storage, CCS) 可实现大规模 CO₂ 的捕获和固定, 被认为是控制全球温室气体排放、实现《巴黎协定》温升控制目标的重要技术手段。燃烧后化学吸收法 CO₂ 捕集技术凭借其工艺成熟度高、改造难度低等优势, 目前已应用于电力、化工、冶金、水泥等多个行业。单乙醇胺 (monoethanolamine, MEA) 因其低廉的价格和优异的 CO₂ 吸收性能等优势, 作为化学吸收剂被广泛应用于工业碳捕集。MEA 与 CO₂ 反应热较高, 介于 80~100 kJ/mol^[2], 这使得 MEA 吸收 CO₂ 的过程具备较高的反应速率, 但同时也导致 MEA 捕集工艺再生过程的解吸温度、解吸能耗较高。在传统 CO₂ 捕集技术中, CO₂ 解吸通常需要达到 100 °C 以上才能实现较高的 CO₂ 解吸速率, 较高的再生温度也使得再生过程因溶剂水的蒸发而导致二次蒸气的大量损耗。因此, 若能实现 100 °C 以下的 CO₂ 快速解吸, 将大幅减少解吸过程的汽化潜热损失, 降低系统再生能耗。

近年来, 研究人员采用了新型混合胺吸收液体系和添加固体催化剂等方式来应对 MEA 捕集工艺中再生能耗过高的问题。其中, 甲基二乙醇胺 (N-Methyldiethanolamine, MDEA) 因其具有 CO₂ 高负载量、低腐蚀性、较低的反应热和良好的解吸性能, 已经成为备受新型低能耗脱碳工艺青睐的吸收剂, 但受限于 MDEA 吸收速率低, 通常采用将伯胺 (MEA) 与叔胺 (MDEA) 混合的捕集体系。该捕集体系可同时弥补伯胺吸收量小、再生率小、腐蚀性强以及叔胺反应速率慢的缺点, 使得混合溶液兼具高吸收量、快速吸收和低能耗再生特性。

针对这一混合胺反应体系, 研究者们开展了广泛研究: IDEM 等^[3] 对比了单一 MEA 水溶液和 MEA+MDEA 水溶液的吸收和再生性能, 结果表明混合胺溶液能在保持与单一 MEA 相同的吸收性能的情况下大幅度降低热负荷。此外, 研究者们还利用催化剂降低解吸反应的能量势垒, 降低解吸温度以达到降低再生能耗的目的。IDEM 等^[4] 和 SHI 等^[5] 最初提出可以利用固体酸催化剂表面的 Bronsted-质子供体酸 (HZSM-5) 和 Lewis-电子受体酸 (γ -Al₂O₃) 来降低质子化胺去质子化反应与氨基甲酸酯释放二氧化碳反应的活化能, 加快反应速率; 王皓等^[6] 通过间歇和连续解吸试验研究了几种不同硅铝比 HZSM-5 催化剂, 结果表明

HZSM-5 表面酸性越强, 颗粒表面酸性中心吸附更多的有机胺, CO₂ 解吸促进效果越明显; WANG 等^[7] 在 MEA 富液中添加表面无酸性位点的纳米颗粒 SiO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃, 与不添加纳米颗粒相比增加了 18%~40% 的解吸速率, 并认为纳米颗粒提供了更多的气泡成核位点, 促进了 CO₂ 逸出。

预计这种催化方法将在未来几年迅速发展, 并经中试工程规模试验及广泛研究后, 最终实现工业化应用, 这将大大降低用于 CO₂ 解吸过程中的热负荷, 同时可有效减小解吸塔的尺寸^[8]。

尽管目前有关混合胺溶液性能和 MEA 溶液的催化再生已有相当多的研究, 但是对于混合胺溶液的催化解吸并没有进行详细的评估。要想实现这些技术在工程项目上的实际应用, 了解 CO₂ 气体与单一胺和混合胺在反应过程中的基本动力学现象对于有效设计吸收-解吸装置至关重要。

1 理论分析

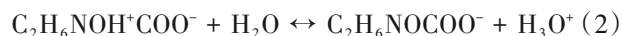
1.1 CO₂ 与伯胺溶液反应

根据 CAPLOW^[9] 提出的两性离子机理, MEA (化学式为 C₂H₇NO) 与 CO₂ 反应首先产生两性离子 (Zwitterion), 进一步释放质子后生成氨基甲酸酯 (C₂H₆NOCOO⁻) 和质子化胺 (C₂H₇NOH⁺), 反应式如下:

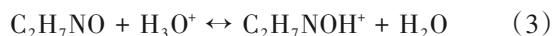
两性离子产生:



氨基甲酸酯生成:



质子化胺生成:



1.2 胺溶液再生反应

MEA 再生过程可以分为两个主要步骤^[10]: 氨基甲酸酯的分解和质子化胺的去质子化, 反应式如下:

氨基甲酸酯分解:



质子化胺去质子化:

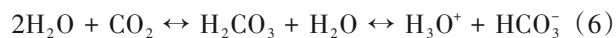


根据上述的反应步骤, 由于胺溶液的高碱性, 在式 (5) 中质子从 C₂H₇NOH⁺ 中转移到 H₂O 中具有很高的能量势垒, 此外在式 (4) 中氨基甲酸酯的分解是一个强吸热反应, 对热负荷需求很高。

1.3 叔胺与 CO₂ 反应

在叔胺溶液中, 根据碱催化水合反应机制,

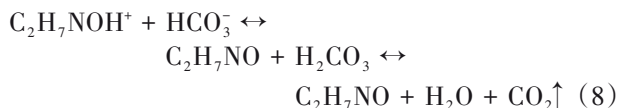
由于胺官能团上缺少氢原子,在与 CO_2 反应过程中不能产生氨基甲酸酯,但是可以形成碳酸氢盐^[11],反应式如下:



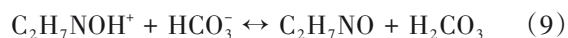
1.4 HCO_3^- 在 CO_2 解吸过程的作用

溶液中的 HCO_3^- 对于 CO_2 的解吸存在两个有利因素。首先, HCO_3^- 可以作为质子受体,接受质子化胺释放的质子变成 H_2CO_3 ,而 H_2CO_3 受热可以直接分解成 H_2O 和 CO_2 ;其次, HCO_3^- 可以被视为一种催化剂,将式(5)质子化胺去质子化拆分为两个活化能较低的步骤,为式(4)氨基甲酸酯分解提供质子。由于 HCO_3^- 的碱性介于胺和 H_2O 之间,质子从 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NOH}^+$ 转移到 HCO_3^- ,再转移到水中,比直接转移到水中需要更低的活化能^[12],反应式如下:

HCO_3^- 作为反应物:



HCO_3^- 作为催化剂:



2 装置与方法

解吸试验装置如图1所示,试验药品如表1所示。间歇式反应器主要包括磁力加热搅拌水浴锅、浮子流量计、冷凝管、三口烧瓶、氮气瓶、烟气分析仪、热电偶等。所有的解吸试验在一个三口烧瓶间歇反应器中进行,反应器带有冷凝管和热电偶,在常压下进行。本实验通过磁力加热搅拌水浴锅,对三口烧瓶中的饱和富液进行水浴加热,通过热电偶对溶液温度进行实时测量。同时使用冷凝管来冷凝和回收蒸发溶液,并防止胺溶液的损失,最后将冷凝管出来的气体通入气体分析中进行体积分数分析。

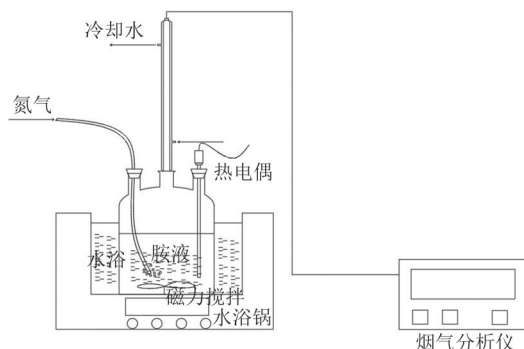


图1 解吸试验装置

表1 试验药品

类别	分子式	纯度	分子质量	厂家
乙醇胺 (MEA)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	99%	61.09	上海麦克林生化科技有限公司
甲基二乙醇胺 (MDEA)	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	99%	119.16	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
HZSM-5-25	ZSM-5	分析纯	—	南开大学催化剂有限公司
HZSM-5-50		—	—	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	分析纯	101.96	上海麦克林生化科技有限公司
二氧化硅	SiO_2	分析纯	60.08	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
二氧化碳	CO_2	99%	44	上海米特林特种气体有限公司
氮气	N_2	99%	28	

在富液制备过程中,取500 mL配制的质量分数为30%的有机胺溶液至烧杯,通入30 min纯 CO_2 。每组再生试验均向三口烧瓶内加入30 mL的有机胺富液,固体添加量为2 g,通过水浴锅以及热电偶将最终的再生温度控制在85℃左右,当溶液温度达到55℃时为计时起点,记录每分钟内出口 CO_2 体积分数以及溶液温度的变化。

3 结果与讨论

3.1 MEA溶液的催化解吸试验

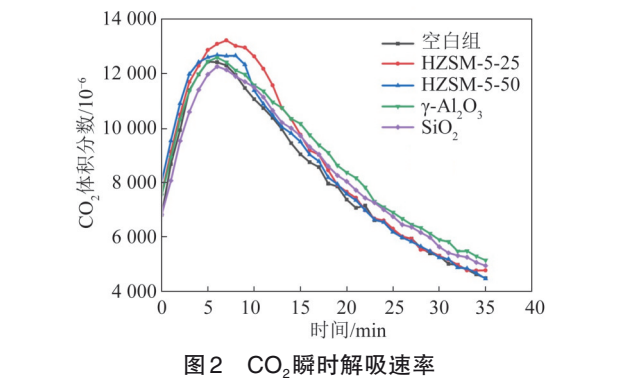
在MEA富液中添加几种不同的固体酸催化剂,分别为HZSM-5-25、HZSM-5-50、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 SiO_2 ,研究催化剂表面特性对富液解吸过程的影响,解吸时间为35 min。4种催化剂的表面特性如表2所示。

表2 催化剂表面特性

名称	总酸量/($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	BET比面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
HZSM-5-25	2.340	365
HZSM-5-50	1.400	350
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.385	234
SiO_2	0	400

图2为35 min内 CO_2 瞬时解吸速率曲线,可以发现催化剂的加入能在一定程度上加快 CO_2 的解吸速率。以 CO_2 解吸的峰值速率来看,催化剂的催化效果表现为 $\text{HZSM-5-25} > \text{HZSM-5-50} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{空白组} > \text{SiO}_2$,其中最大的解吸峰值速率提升约为8.25%,这一结果与用来试验的催化剂表面酸性强弱规律是一致的。此外,从图2不难发现, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 在溶液的升温阶段并未表现出较为明显的催

化效果，反而随着试验的进行，当溶液温度稳定后，这两种催化剂的催化效果开始显现。分析其原因，对于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂来说，随着试验的进行溶液的碳负载量有所降低，使得溶液 pH 值逐渐增大，导致 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面带负电荷。在此条件下，会生成 AlO_2^- 作为 Lewis 碱性位点，促进质子化胺的去质子化，为氨基甲酸酯的分解提供大量质子，进而促进 CO_2 的解吸^[13]；此外， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的羟基在低 CO_2 负载溶液中还能与溶液中游离的 CO_2 生成 HCO_3^- ^[14]，而溶液中的 HCO_3^- 也能加快 CO_2 的解吸过程，见式（8）～式（10）。因此随着试验的进行，溶液中的 CO_2 被释放， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂仍能保持较为明显的催化效果。对于 SiO_2 催化剂来说，虽然其表面无酸性位点，但是其较大的比表面积在高温条件下可以为 MEA 溶液的再生提供更多的气泡成核位点，增强对整体的传质效果，从而增大气液有效界面面积，加快 CO_2 解吸速率。



如图 3 所示，每次试验的温升曲线有所差异，这可能会对 CO_2 的瞬时解吸速率造成一定的影响，因此将瞬时速率曲线积分后得到如图 4 所示的 35 min CO_2 解吸量，再对 35 min 内 CO_2 平均解吸速率进行计算得到如表 3 所示结果，其中 CO_2 平均解吸速率的大小顺序依次为 $\text{HZSM-5-25} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{HZSM-5-50} > \text{SiO}_2 > \text{空白组}$ ，最大平均速率促进效果为 5.24%。

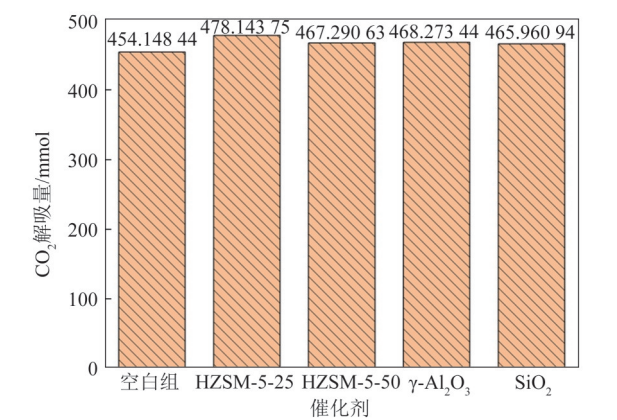
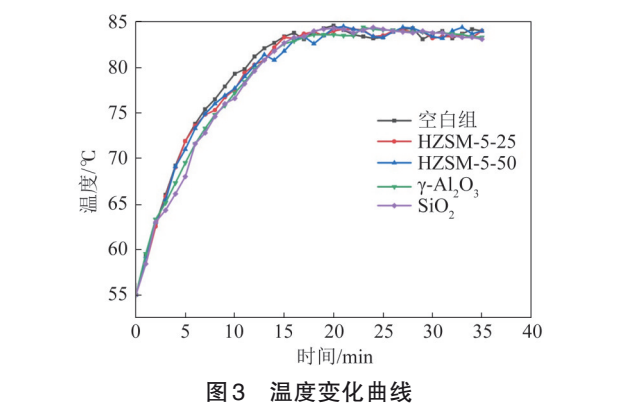


图 4 CO_2 解吸量

表 3 试验过程平均解吸速率

催化剂名称	空白组	HZSM-5-25	HZSM-5-50	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2
平均解吸速率/ ($\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$)	12.98	13.66	13.35	13.38	13.31
促进效果/%	—	5.24	2.85	3.08	2.54

3.2 混合胺液的催化试验

根据以上研究结果，酸性最强的 HZSM-5-25 催化剂对 MEA 溶液再生过程的催化效果是最好的，为考察该催化剂对混合胺溶液的催化效果，配制了 500 mL 质量分数为 30% 的混合胺溶液并通入 30 min 纯 CO_2 制备的富液。再生试验流程和数据处理方法同上。

CO_2 瞬时解吸速率如图 5 所示。在相同的试验条件下，在 MEA 溶液里加入少量 MDEA 溶液，对 CO_2 解吸峰值速率提升约为 9.79%；平均解吸速率提升约为 4.31%，如表 4 所示。 CO_2 总解吸量如图 6 所示。由式（6）和式（7）可知 MDEA 的加入使 MEA 体系在与 CO_2 反应后产生了较高物质的量浓度的 HCO_3^- 基团。由式（8）～式（10）可知， HCO_3^- 的存在降低了 MEA 中 H^+ 在去质子化过程中的活化能，提高了 MEA 中 H^+ 去质子化的速率，加快了 MEA 中 COO^- 分解释放 CO_2 的速率，同时与 MEA 中 H^+ 反应生成 H_2CO_3 受热分解为 H_2O 和 CO_2 。

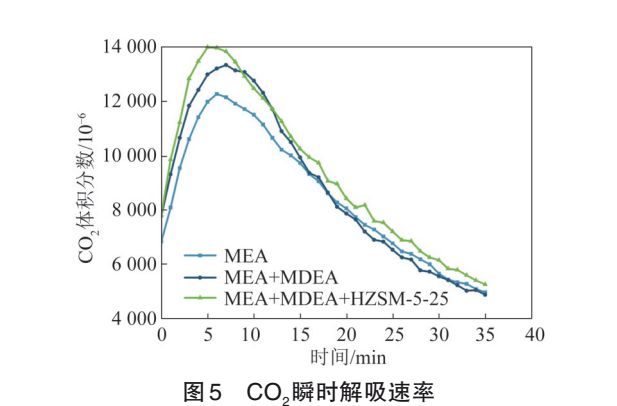
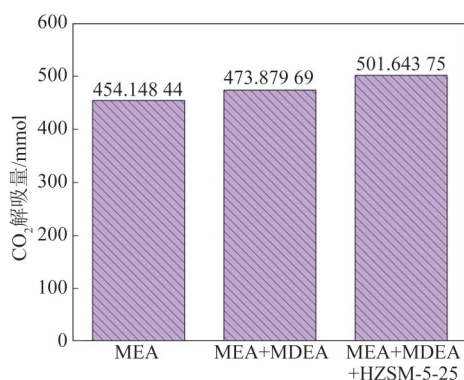


表4 试验过程平均解吸速率

催化剂名称	MEA	MEA+MDEA	MEA+MDEA+ HZSM-5-25
平均解吸速率/ (mmol·min ⁻¹)	12.98	13.54	14.33
促进效果/%	—	4.31	10.40

图6 CO₂解吸总量

此外在该MEA+MDEA混合胺体系中加入催化剂后相较于不加催化剂时,解吸峰值速率仅提高4.91%,明显低于催化剂在MEA溶液中对解吸峰值速率的提升效果,这可能是因为HZSM-5-25催化剂主要用于酸催化反应,而MEA和MDEA混合胺反应是碱催化反应。因此,HZSM-5-25催化剂的酸性可能不足以有效催化这种碱催化反应,导致效果不佳。由表4可知,通过对比两者平均解吸速率,发现HZSM-5-25催化剂对MEA+MDEA富液平均解吸速率较MEA+MDEA混合胺富液提升了5.83%,这与前文中实验结果HZSM-5-25对MEA溶液的催化效果接近,这主要是因为MEA+MDEA体系中催化剂的催化效果主要集中于对MEA解吸机理的催化上,即酸性催化剂提供质子参与氨基甲酸酯的分解,进而加快CO₂的解吸速率。

4 结 论

(1) HZSM-5-25催化剂因其较高的酸性位点数,能显著提高MEA富液中CO₂解吸峰值速率约8.25%。

(2) γ -Al₂O₃催化剂在低CO₂负载溶液中的效果逐渐优于HZSM-5-25,可能因其羟基与CO₂反应生成HCO₃⁻有关。

(3) 固体颗粒的加入在高温条件下提供更多气泡成核位点,可以增强MEA溶液的再生效果,加快CO₂解吸速率。

(4) 在MEA+MDEA混合胺反应体系中,溶液在吸收CO₂过程中产生的大量HCO₃⁻能加速CO₂的解吸,此时,受竞争反应的影响导致固体酸催化剂的催化性能有所降低。

参考文献

- [1] ZHANG S H, DU M, SHAO P J, et al. Carbonic anhydrase enzyme-mofs composite with a superior catalytic performance to promote CO₂ absorption into tertiary amine solution [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (21): 12708-12716.
- [2] 陈健, 罗伟亮, 李晗. 有机胺吸收二氧化碳的热力学和动力学研究进展 [J]. 化工学报, 2014, 65 (1): 12-21.
- [3] IDEM R, WILSON M, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45 (8): 2414-2420.
- [4] IDEM R, SHI H C, GELOWITZ D, et al. Catalytic method and apparatus for separating a gaseous component from an incoming gas stream [P/OL]. 2017-03-07 [2023-09-01]. <https://www.freepatentsonline.com/9586175.html>.
- [5] SHI H C, NAAMI A, IDEM R, et al. Catalytic and non-catalytic solvent regeneration during absorption-based CO₂ capture with single and blended reactive amine solvents [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 26: 39-50.
- [6] 王皓, 唐思扬, 钟山, 等. MEA吸收CO₂富液解吸过程中固体颗粒表面的强化作用分析 [J]. 化工学报, 2023, 74 (4): 1539-1548.
- [7] WANG T, YU W, LIU F, et al. Enhanced CO₂ absorption and desorption by monoethanolamine (MEA) - based nanoparticle suspensions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (28): 7830-7838.
- [8] IDEM R, SUPAP T, SHI H C, et al. Practical experience in post-combustion CO₂ capture using reactive solvents in large pilot and demonstration plants [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 40: 6-25.
- [9] CAPLOW M. Kinetics of carbamate formation and breakdown [J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90 (24): 6795-6803.

(下转第40页)