

DOI:10.12374/j.issn.1001-4357.2024.05.003

用于催化富 CO₂ 单乙醇胺溶液再生的 固体酸催化剂性能研究

李珂^{1,2}, 沈宇航², 肖凯华², 王兴³, 邱微⁴

(1. 上海齐耀环保科技有限公司, 上海 200090; 2. 上海船用柴油机研究所, 上海 201108;
3. 山东海洋集团有限公司, 青岛 266011; 4. 上海交通大学, 上海 200240)

摘要: 在间歇式反应器中研究 TiO(OH)₂、MCM-41、SAPO-34、Mont 等 4 种单一固体酸催化剂在 MEA 富液再生过程中的催化效果。结果表明, 4 种固体酸催化剂可以降低再生能耗 12.78~23.22 个百分点。通过离子交换利用 Fe、Zr 和 Ce 等 3 种金属对蒙脱土(Mont)进行修饰, 结果表明, 经过金属修饰后的 Mont 催化性能有大幅提升, 3 种 M-Mont 的催化性能均优于单一的 Mont, 其中 Zr-Mont 表现最佳, 解吸能耗可降低 27.46 个百分点。

关键词: 碳捕集; 再生能耗; 催化剂; 过渡金属修饰

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 1001-4357(2024)05-0017-05

Research on the Performance of Solid Acid Catalysts for Catalyzing the Regeneration of CO₂-Rich MEA Solution

LI Ke^{1,2}, SHEN Yuhang², XIAO Kaihua², WANG Xing³, QIU Wei⁴

(1. Shanghai Qiyao Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200090, China; 2. Shanghai Marine Diesel Engine Research Institute, Shanghai 201108, China; 3. Shandong Marine Group Ltd., Qingdao 266011, China; 4. Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The catalytic effects of four single solid acid catalysts, TiO(OH)₂, MCM-41, SAPO-34 and Mont on the process of MEA (monoethanolamine) flooded regeneration were studied in batch reactors. The results show that the four solid acid catalysts can reduce the regeneration energy consumption by 12.78 to 23.22 percentage points. Mont was modified by three metals, Fe, Zr, and Ce through ion exchange. The results show that the catalytic performance of the Mont after modification is largely improved, and the catalytic performance of the three M-Monts is better than that of a single Mont, among which Zr-Mont shows the best performance, and its desorption energy consumption can be reduced by 27.46 percentage points.

Key words: carbon capture; regeneration energy consumption; catalyst; transition metal modification

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)被认为是短期内实现 CO₂ 减排最有效的方法^[2]。在 CO₂ 捕集方面, 以单乙醇胺

(monoethanolamine, MEA) 为代表的燃烧后湿法脱碳技术应用历史悠久、技术相对成熟, 被视为当下最具可行性的碳捕集方案^[3], 但其解吸过程中的高能耗问题一直饱受诟病, 阻碍该技术进一步发展。因此, 实现富胺溶液在低温条件下的高效解吸对CO₂捕集技术的发展有着极为重要的科学意义和工程应用价值^[4]。

研究发现, CO₂的解吸过程在较低解吸温度和缺乏酸性质子的条件下很难发生。FENG等^[5]提出通过弱酸(辛二酸、邻苯二甲酸以及草酸等)来调节富胺液的pH值, 以提供较多的酸性质子来促进CO₂解吸过程。这些弱酸的添加可以在高温环境下向CO₂解吸过程提供充足的质子、加快CO₂解吸速率、降低CO₂的解吸能耗, 但是在低温环境下这些弱酸却不能够彻底地结晶析出, 残余的弱酸会溶解在贫胺溶液中, 大幅降低了CO₂吸收性能。IDEM等^[6]提出使用固体酸催化剂来促进CO₂解吸, 降低溶剂再生能耗。王皓等^[7]比较了3种不同硅铝比的HZSM-5分子(HZSM-5-25、HZSM-5-50、HZSM-5-80)对MEA再生过程的催化效果。结果表明, 随着硅铝比的降低, 催化再生性能随之增加, HZSM-5-25>HZSM-5-50>HZSM-5-80>MEA, 解吸速率提升9.41%~15.75%。LAI等^[8]研究了一种新型的CO₂解吸催化剂TiO(OH)₂, 指出相较于传统的HZSM-5等分子筛催化剂, 在MEA溶液解吸CO₂的过程中加入TiO(OH)₂能显著提升溶液在低温条件下的CO₂解吸速率。ZHANG等^[9]报道了一种新型的酸碱双功能催化剂体系MCM-41, 这是一种具有大比表面积, 低Bronsted酸位点的介孔分子筛, 通过利用3种不同金属(Fe、Al、Mo)对MCM-41进行改性, 有效增加了催化剂表面的Bronsted和Lewis酸性位点以及Lewis碱性位点, 结果表明3种催化剂均能加速MEA的再生过程, 其中通过Fe₂O₃改性的MCM-41(MFe)催化剂表现出较好的催化性能。与无催化剂运行相比, MFe的添加大大提高了CO₂的解吸性能, 达到206.3%~337.1%。LAI等^[10]研究了一种新型的CO₂解吸催化剂TiO(OH)₂, 相较于传统的HZSM-5等分子筛催化剂, 在MEA溶液解吸CO₂的过程中加入TiO(OH)₂能显著提升溶液在低温条件下的CO₂解吸速率。GAO等^[11]采用均相尿素水解法合成了SO₄²⁻/ZrO₂/SBA-15(SZS)。在100℃下, 实验从解吸速率、能耗和循环容量等3个方面研究对比了复合型催化剂和单一催化剂的性能, 结果表明SZS的催化效果最优, 在解吸速率提高100%~200%的基础上, 能够降低

20%~65%的能耗。与其他中孔类材料相比, SBA-15具有较大的中孔表面积和良好的热稳定性, 将其与SO₄²⁻/ZrO₂结合可以显著增加活性位点数量和气液传质性能。

综上所述, 催化剂结构设计与酸性位点调控是研发CO₂解吸反应催化剂的关键, 对于整个CO₂捕集工艺至关重要。目前国内外在催化解吸CO₂方面的研究刚刚起步, 尚处于对催化活性位的筛选和尝试阶段, 对不同种类催化剂活性位的精准设计及CO₂解吸反应调控机制仍缺乏深入的认识^[10-11]。对此, 本研究测试不同类型固体酸催化100 mL MEA吸收液[每mol吸收液的CO₂负载量为(0.5±0.1) mol]的CO₂再生性能。选取解吸速率、解吸量和相对能耗作为催化性能评价指标, 以空白组作为对照, 重点分析单一催化剂TiO(OH)₂、SAPO-34、MCM-41、Mont等催化剂的催化解吸性能, 并利用浸渍法, 通过离子交换过程合成了Fe、Zr和Ce等3种金属修饰的蒙脱土(Mont), 并对其催化CO₂解吸性能进行了评估。

1 装置与方法

采用的实验设备如图1所示。采用250 mL容量的四口玻璃反应器作为负载CO₂的MEA富液再生反应器, 另配备磁力搅拌子、温度传感器、恒温油浴锅、冷凝管、循环冷凝水箱和功率计等构成完整的反应设施, 外接一台CO₂分析仪用于测量混合气体中CO₂的实时体积分数, 得到分析解吸性能所需数据。每一轮实验开展流程大致为: 将60%CO₂+40%N₂(按体积分数计), 总流量为500 mL/min的混合气体通入反应器的MEA新鲜溶液中, 在40℃下进行恒温吸收, 待CO₂负载饱和(出气口CO₂体积分数接近60%)后, 加热升温维持96℃的恒温水浴、磁力搅拌子转速为500 r/min进行解吸实验, 解吸的CO₂经干燥后与N₂混合进入分析仪中测试, 并据此计算出再生反应的CO₂解吸速率、解吸能耗、循环容量等关键参量, 进而可得到有机胺富液CO₂再生反应的解吸性能。

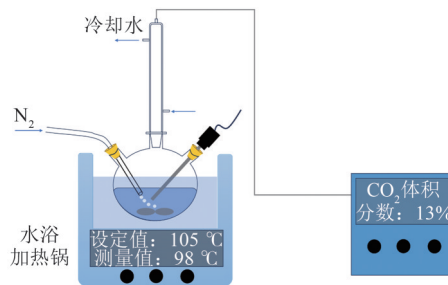


图1 CO₂催化解吸实验装置

在解吸性能评价上，分别采用气相计算法和液相滴定法加以计算和分析。

气相法主要根据气体分析仪测得的 CO₂ 体积分数得到再生反应 CO₂ 的解吸量、解吸速率、MEA 溶液 CO₂ 负载量变化、再生能耗等，如式 (1) ~ 式 (5) 所示。

$$n_{\text{CO}_2}(t) = V_m^{-1} \int_0^t \frac{v_{\text{N}_2}(t) \cdot x}{(100 - x)} dt \quad (1)$$

$$D_r = \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} \quad (2)$$

$$\partial_{\text{CO}_2}(t) = \frac{n_{\text{CO}_2}(\text{abs}) - n_{\text{CO}_2}(t)}{5 \times V_{\text{sol}}} \quad (3)$$

$$H = \frac{W_e}{n_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

$$R_H = \frac{H_i}{H_{\text{benchmark}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $n_{\text{CO}_2}(t)$ 为 t 时刻 CO₂ 的解吸量，mmol； $v_{\text{N}_2}(t)$ 为 N₂ 的流速，m/s； x 为混合气体中 CO₂ 的体积分数，%； V_m 为气体的摩尔体积，L/mol； D_r 为 CO₂ 解吸速率，mmol/min； ∂_{CO_2} 为 t 时刻每 mol MEA 的 CO₂ 负载量，mol； $n_{\text{CO}_2}(\text{abs})$ 指 MEA 富液饱和负载量，mol； V_{sol} 为有机胺溶液体积，mL； W_e 为在解吸过程中水溶锅消耗的电量，kW·h； H 指 MEA 的再生能耗，kJ/mol； R_H 指催化组相较空白组的相对能耗，%。

采用液相滴定法测试有机胺吸收饱和富液和解吸贫液的 CO₂ 负载量，滴定装置如图 2 所示。滴定过程可简述为：将负载 CO₂ 的 V_0 有机胺溶液放入锥形瓶中，滴加过量盐酸（浓度为 1 mol/L），使两者充分混合，记录刻度管的体积变化 ΔV ，据此可计算出有机胺的 CO₂ 负载量和循环容量，如式 (6) 和式 (7) 所示。

$$\partial_{\text{CO}_2} = \frac{(\Delta V - V_{\text{HCl}}) \times 273.15}{22.4 \times V_0 \times 5 \times (273.15 + T)} \quad (6)$$

$$B_{\text{CC}} = (\partial_{\text{rich}} - \partial_{\text{lean}}) \times C \times V_{\text{sol}} \quad (7)$$

式中： ∂_{CO_2} 为有机胺溶液中每 mol MEA 的 CO₂ 负载量，mol； T 为环境温度，℃； B_{CC} 为循环容量，mmol； ∂_{rich} 为解吸前有机胺溶液中的 CO₂ 负载率； ∂_{lean} 为解吸后有机胺溶液中的 CO₂ 负载率； C 为有机胺溶液中 MEA 的浓度，mol/L； V_0 和 V_{sol} 为有机胺溶液体积，mL； V_{HCl} 为盐酸体积，mL； ΔV 为体积变化，mL。

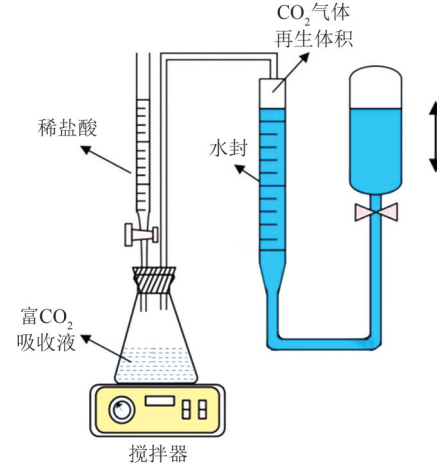
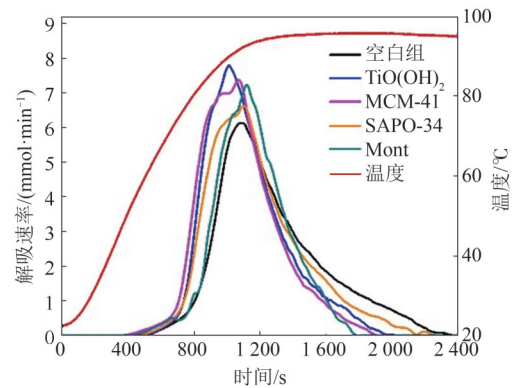


图2 CO₂ 负载量滴定装置原理图

2 结果与讨论

2.1 单一固体酸催化 MEA 溶液解吸 CO₂ 性能

TiO(OH)₂、MCM-41、SAPO-34、Mont 等 4 种单一固体酸催化 MEA 溶液再生的结果见图 3 和表 1。从图 3 (a) 可以看出，在相同的实验条件下，相对于空白解吸，4 种催化剂均能在更低的温度水平下使 CO₂ 从 MEA 溶液中释放，加快 CO₂ 解吸动力学，最高解吸速率提升幅度排序为 TiO(OH)₂ (36.2%) > MCM-41 (29.3%) > Mont (27.6%) > SAPO-34 (15.5%)。从图 3 (b) 可以发现，催化组的 MEA 溶液 CO₂ 负载量较空白组降低速度显著增快，其中 TiO(OH)₂ 最明显。通过计算发现，在前 1 500 s 内，催化组的 MEA 溶液再生反应已完成近 90%，因此选取解吸实验前 1 500 s 的数据来评价 MEA 溶液 CO₂ 的解吸量和能耗。由图 3 (c) 和表 1 可知，4 种固体酸催化组的解吸量提升了 14.8%~30.3%，相对能耗排序为 MCM-41 (76.78%) < TiO(OH)₂ (78.68%) < SAPO-34 (83.82%) < Mont (87.22%) < 空白组 (100%)，这表明催化剂可以降低再生能耗 12.78~23.22 个百分点。



(a) CO₂ 瞬时解吸速率

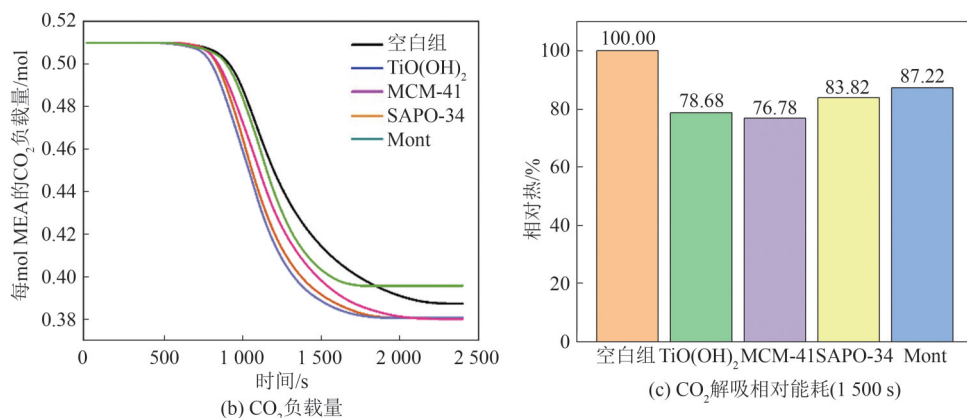


图3 单一固体酸催化剂催化CO₂解吸性能

表1 单一固体酸催化剂催化CO₂解吸性能参数

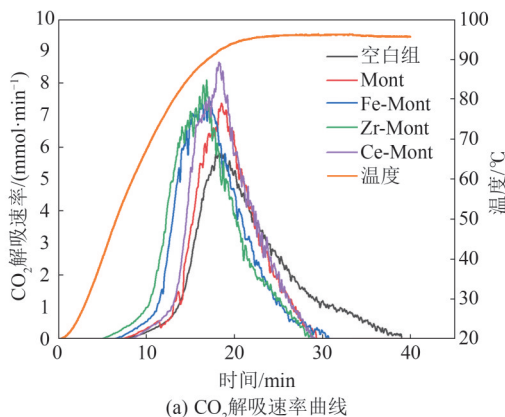
催化剂	峰值解吸速率/ (mmol·min ⁻¹)	解吸速率 提高/%	前1 500 s解吸量/ mmol	前1 500 s解吸量 提高/%	总解吸量/ mmol	总解吸量提高/%	解吸率/%
空白组	5.8	0	46.6	0	60.4	0	24.16
TiO (OH) ₂	7.9	36.2	59.3	27.3	64.7	7.0	25.88
MCM-41	7.5	29.3	60.7	30.3	64.6	7.0	25.84
SAPO-34	6.7	15.5	56.0	20.2	65.0	7.6	26.00
Mont	7.4	27.6	53.5	14.8	57.2	-5.3	22.88

2.2 金属修饰的Mont复合催化剂用于CO₂催化解吸性能探究

单一金属氧化物和分子筛固体酸在促进MEA溶液解吸CO₂方面具有较好的效果,同时兼具成本较低、可规模化合成的特点,而通过适当的修饰改性或能进一步提升催化效果,加快液体有机胺CO₂捕集技术的工业化进程。

Mont是一类黏土固体酸,可用于有机胺富液再生的催化反应,但存在酸性位点较少的缺点,而过渡族金属是典型的Lewis酸,部分还具有Bronsted酸位点,有利于促进MEA再生反应。因此,为了进一步提升Mont的催化性能,通过离子交换过程以浸渍法合成Fe、Zr和Ce等3种金属修饰的Mont,并对其催化CO₂解吸性能进行评估,结果如图4所示。由图4(a)解吸曲线可以发现,与空白组相比,所有催化组开始解吸温度均有所降低,解吸速率明显提高,3种M-Mont的催化性能均优于单一的Mont,其中Zr-Mont表现最佳。图4(b)直观呈现了在MEA再生反应过程中CO₂负载量的变化趋势,催化组均快于空白组,以Zr-Mont最为明显。图4(c)对比了Mont、Fe-Mont、Zr-Mont和Ce-Mont在解吸反应中减少热负荷的程度,相对能耗排序为Zr-Mont (72.54%) < Ce-Mont (75.80%) < Fe-Mont

(75.99%) < Mont (87.22%) < 空白组 (100.00%),说明催化剂可降低能耗12.78~27.46个百分点,且Mont经过金属修饰后催化性能大幅提升。表2汇总了催化解吸反应的CO₂解吸速率、解吸量和提升幅度,4种催化剂提高解吸速率27.6%~48.3%,前1 500 s内解吸量提高14.8%~37.9%,而总解吸量与空白组相差不大,均趋向于每mol MEA的CO₂负载量为0.37 mol,推测CO₂的平衡负载主要取决于解吸温度,M-Mont催化剂可以加速CO₂解吸反应,但是几乎不会改变再生反应的热力学平衡。



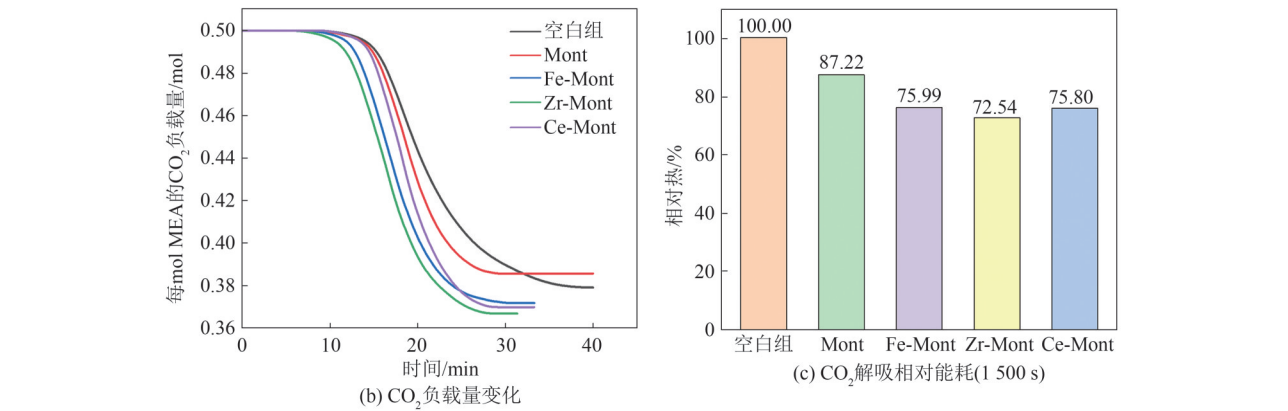


图4 金属修饰的Mont催化CO₂解吸性能

表2 金属修饰的Mont催化CO₂解吸性能

催化剂	峰值解吸速率/ (mmol·min ⁻¹)	解吸速率提高/%	前1 500 s解 吸量/mmol	前1 500 s解吸量 提高/%	总解吸量/ mmol	总解吸量提高/%	解吸率/%
空白组	5.8	0	46.6	0	60.4	0	24.16
Mont	7.4	27.6	53.5	14.8	57.2	-5.4	22.88
Fe-Mont	7.5	29.3	61.4	31.8	64.1	6.1	25.64
Zr-Mont	8.1	39.7	64.3	37.9	66.6	10.2	26.64
Ce-Mont	8.6	48.3	61.5	31.9	65.1	7.7	26.04

实验结果表明，过渡族金属修饰的 Mont 有效促进了 CO₂ 有机胺富液的解吸反应。可以合理推测，通过掺入金属原子，Mont 的酸性性质得以改善，其比表面积和介孔等性质等也被优化，同时载体和金属活性位点之间存在协同配合作用，在上述综合作用下优化了催化剂的催化性能。

3 结 论

(1) 通过对 MEA 富液再生行为的研究比较了间歇条件下 TiO(OH)₂、MCM-41、SAPO-34、Mont 等 4 种单一固体酸催化在 MEA 富液再生过程中的催化效果。

(2) 在相同的实验条件下，相对于空白解吸，4 种催化剂均能在更低的温度下使 CO₂ 从 MEA 溶液中释放，加快 CO₂ 解吸，最高解吸速率提升幅度排序为 TiO(OH)₂ (36.2%) > MCM-41 (29.3%) > Mont (27.6%) > SAPO-34 (15.5%)。

(3) 通过计算发现，在前 1 500 s 内，4 类固体酸催化组的解吸量提升了 14.8%~30.3%，相对能耗排序为 MCM-41 (76.78%) < TiO(OH)₂ (78.68%) < SAPO-34 (83.82%) < Mont (87.22%) < 空白组 (100%)，这些催化剂可以降低再生能耗 12.78~23.22 个百分点。

(4) 通过离子交换利用 Fe、Zr 和 Ce 等 3 种金属对 Mont 进行修饰，并对其催化 CO₂ 解吸性能进

行评估，结果表明，与空白组相比，所有催化组开始解吸温度均有所降低，解吸速率明显加快，4 种催化剂提高解吸速率为 27.6%~48.3%，前 1 500 s 内解吸量提高 14.8%~37.9%，解吸降低能耗 12.78~27.36 个百分点。经过金属修饰后的 Mont 催化性能有大幅提升，3 种 M-Mont 的催化性能均优于单一的 Mont，其中 Zr-Mont 表现最佳。

参考文献

[1] ZHANG S, DU M, SHAO P, 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] 赵震宇, 姚舜, 杨朔鹏, 等. “双碳”目标下: 中国 CCUS 发展现状、存在问题及建议 [J]. 环境科学, 2023, 44 (2): 1128-1138.

[3] 苏辉辉, 王恩禄, 徐逸飞. 液体吸收剂捕集燃烧后 CO₂ 的研究进展 [J/OL]. 化工进展. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613>. 2023-1523.

[4] 於倩. 新型胺溶剂对 CO₂ 的捕获及催化解吸过程研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2021.

[5] FENG B, DU M, DENNIS T J, et al. Reduction of energy requirement of CO₂ desorption by adding acid into CO₂-loaded solvent [J]. Energy & Fuels, 2010, 24 (1): 213-219.

(下转第 60 页)