

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.01.027

# 反应条件对 MEA 溶液提纯沼气传质性能的影响\*

李虎<sup>1</sup> 刘应书<sup>1,2</sup> 张辉<sup>1,2</sup> 焦璐璐<sup>1</sup> 李皓琰<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083; 2. 北京科技大学北京高校节能与环保工程研究中心, 北京 100083)

**摘要:** 对吸收剂浓度、进气流量及 CO<sub>2</sub> 体积分数、进液温度等反应条件对 MEA 溶液吸收沼气中 CO<sub>2</sub> 过程的八田数  $Ha$ 、增强因子  $E$  及总体积传质系数  $K_c a_e$  的影响进行了实验研究, 并对吸收过程中反应对传质性能的影响及拟一级反应的条件进行了分析。结果表明: 吸收过程中的八田数  $Ha$ 、增强因子  $E$  及总体积传质系数  $K_c a_e$  随吸收剂浓度增加而增大; 随进气中 CO<sub>2</sub> 体积分数增加而减小; 当进气流量增加时,  $Ha$ 、 $E$  减小,  $K_c a_e$  先增大后减小;  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  随吸收温度增加而增大, 当吸收温度高于 57.4℃ 时,  $K_c a_e$  逐渐减小。在此条件下, 仅当吸收剂浓度高于 2.5 mol/L 或者进气流量低于 5.73 kmol/(m<sup>2</sup>·h) 时, MEA 与 CO<sub>2</sub> 的反应可用拟一级反应描述。研究结果可为沼气提纯工艺的优化及技术开发提供参考。

**关键词:** 沼气提纯 一乙醇胺 传质系数 八田数 增强因子

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)01-0185-07

## Effect of Reaction Conditions on Mass Transfer Performance of CO<sub>2</sub> Absorption by Monoethanolamine Solution for Biogas Purification

Li Hu<sup>1</sup> Liu Yingshu<sup>1,2</sup> Zhang Hui<sup>1,2</sup> Jiao Lulu<sup>1</sup> Li Haoyan<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Beijing Key Laboratory of Energy Saving and Emission Reduction for Metallurgical Industry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The removal of CO<sub>2</sub> with aqueous alkanolamine solutions is an important research direction in the field of biogas purification technology, and the research on the kinetics and mass transfer performance of the CO<sub>2</sub> absorption is the mainly theoretical basis of optimizing biogas purification process. In the process of using monoethanolamine (MEA) aqueous solution, the Hatta number  $Ha$ , enhancement factor  $E$  and volumetric overall mass transfer coefficient  $K_c a_e$  were studied experimentally at various reaction conditions, such as MEA concentration, gas flow rate, CO<sub>2</sub> concentration, and absorption temperature. Furthermore, the impact on the mass transfer performance of reaction and the premise of applying the pseudo-first-order reaction were also analyzed. The results show that the values of  $Ha$ ,  $E$  and  $K_c a_e$  increase with increasing MEA concentration but decrease with increasing CO<sub>2</sub> concentration. When the gas flow rate is increased,  $Ha$  and  $E$  decrease, while  $K_c a_e$  initially increase and then decrease. The above parameters increase with increasing absorption temperature, and  $K_c a_e$  gradually decrease when the temperature is higher than 57.4℃. Under the experimental conditions, only when the absorbent concentration is higher than 2.5 mol/L or the gas flow rate is lower than 5.73 kmol/(m<sup>2</sup>·h), the reaction of MEA and CO<sub>2</sub> can be described as a pseudo-first-order reaction. The results can provide a reference for the optimization and development of biogas purification technology.

**Key words:** Biogas purification Monoethanolamine Mass transfer coefficient Hatter number Enhancement factor

收稿日期: 2014-09-26 修回日期: 2014-10-24

\* 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2012AA101802-3)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-SD-12-013A)

作者简介: 李虎, 博士生, 主要从事生物质能源开发研究, E-mail: maomaohu\_lee@163.com

通讯作者: 刘应书, 教授, 博士生导师, 主要从事人工环境与气体制备及生物质能源开发研究, E-mail: ysliu@ustb.edu.cn

## 引言

吸收法提纯沼气工艺所得的净化气中甲烷纯度高(大于99%)、甲烷逃逸率低(小于0.1%)<sup>[1-2]</sup>,是目前广泛采用的沼气脱碳工艺<sup>[3]</sup>。其中,一乙醇胺(MEA)在常压下即对CO<sub>2</sub>有较高的溶解度和吸收速率<sup>[4]</sup>,是用于沼气中CO<sub>2</sub>吸收的主要吸收剂。沼气提纯过程中,MEA吸收CO<sub>2</sub>的实质伴随有化学反应的传质过程。通常,填料塔中MEA吸收CO<sub>2</sub>过程的控制因素是质量传递<sup>[5]</sup>,但反应的存在,可起到促进传质的作用。对吸收过程中的反应动力学及传质性能的研究,是优化沼气提纯工艺的重要理论依据。

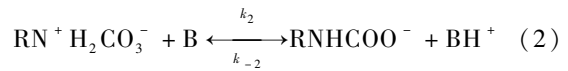
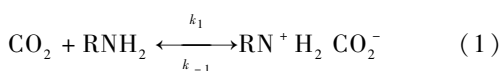
Dobois等<sup>[6]</sup>和李伟斌等<sup>[7]</sup>以拟一级反应动力学模型为基础,分别研究了列管式反应器和湿壁柱反应器中MEA吸收CO<sub>2</sub>的动力学性能。但对于填料塔中MEA吸收高体积分数的CO<sub>2</sub>来讲,MEA浓度沿塔高方向不再为常数,拟一级反应假设的适用性需进一步讨论。Dugas等<sup>[8]</sup>、Kuntz等<sup>[9]</sup>和那艳清等<sup>[10]</sup>研究了不同反应器中,反应条件对MEA吸收低体积分数CO<sub>2</sub>(5%~15%)传质性能的影响。Palmeri等<sup>[11]</sup>及Tippayawong等<sup>[12]</sup>对MEA吸收沼气中CO<sub>2</sub>的吸收量及吸收速率进行了研究。而对于填料塔中,MEA溶液吸收沼气中高体积分数CO<sub>2</sub>的传质性能,特别是八田数 $Ha$ 及增强因子 $E$ 等动力学参数的研究,目前鲜有报道。

本文在前人研究基础上,建立MEA吸收CO<sub>2</sub>的二级反应动力学方程,求得八田数 $Ha$ 的值,同时提出在填料塔中,MEA吸收高体积分数CO<sub>2</sub>过程中总体积传质系数 $K_c a_e$ 的测量方法,并求得增强因子 $E$ 。对吸收剂浓度、进气流量及CO<sub>2</sub>体积分数、进液温度等反应条件对 $Ha$ 、 $E$ 及 $K_c a_e$ 的影响进行分析,以期得到沼气提纯过程中吸收动力学及传质性能的影响因素,为沼气提纯过程的技术开发和工程实践提供参考。

## 1 理论部分

### 1.1 反应机理及动力学方程

沼气中CO<sub>2</sub>与MEA的反应可以用两性离子机理解释<sup>[13]</sup>,即在吸收过程中,CO<sub>2</sub>与MEA首先生成两性离子,两性离子再被水溶液中的碱性物质B去质子化,溶液中的碱性物质除MEA本身,还存在CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>,具体反应表示为



反应(1)是反应速率控制步骤<sup>[14]</sup>,故反应动力学方程可表示为

$$r = k_1 c_{\text{CO}_2} c_{\text{RHNH}_2} - k_{-1} c_{\text{RN}^+ \text{H}_2 \text{CO}_3^-} \quad (3)$$

式中  $r$ ——反应速率

$k_i$ ——反应 $i$ 的本征反应速率常数

$c_i$ ——组分 $i$ 的浓度

Dankckwerts等<sup>[14]</sup>学者研究表明,两性离子的生成速率与消耗速率相等,即

$$k_1 c_{\text{RHNH}_2} c_{\text{CO}_2} - k_{-1} c_{\text{RN}^+ \text{H}_2 \text{CO}_3^-} = k_2 c_{\text{RN}^+ \text{H}_2 \text{CO}_3^-} c_{\text{B}} \quad (4)$$

由式(4)可得 $c_{\text{RN}^+ \text{H}_2 \text{CO}_3^-}$ ,代入式(3)可得

$$r = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2 c_{\text{B}}}} c_{\text{CO}_2} c_{\text{RHNH}_2} \quad (5)$$

同时,两性离子去质子化的反应速率远大于其生成的逆反应速率<sup>[14]</sup>,即 $k_{-1}$ 远大于 $k_2 c_{\text{B}}$ ,综上所述,MEA与CO<sub>2</sub>的反应动力学方程可表示为

$$r = k_1 c_{\text{CO}_2} c_{\text{RHNH}_2} \quad (6)$$

式(6)中本征反应速率常数 $k_1$ 可由Blauwhoff等提出的经验公式求得<sup>[15]</sup>

$$\lg k_1 = 10.99 - 2.152/T \quad (7)$$

式中  $T$ ——吸收温度

### 1.2 八田数 $Ha$

八田数 $Ha$ 表征气液相反应的快慢程度,是液膜中反应速率与透过液膜的物理传质速率之比,当 $Ha > 3$ 时,认为反应是在液膜内进行的飞速反应或快速反应,其定义式为<sup>[16]</sup>

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 c_{\text{BL}} D_{\text{AL}}}}{k_{\text{L}}^0} \quad (8)$$

式中  $D_{\text{AL}}$ ——气相组分A在液相主体中扩散系数

$k_{\text{L}}^0$ ——液相物理传质系数

$c_{\text{BL}}$ ——液相主体中溶剂B的浓度,可沿塔高方向对填料塔进行物料衡算求得

### 1.3 总体积传质系数 $K_c a_e$

在逆流接触的填料塔中,取微元高度 $dz$ 做物料衡算<sup>[17]</sup>,可得

$$N_{\text{A}} a_e dz = G_{\text{B}} d \left( \frac{y_{\text{A}}}{1 - y_{\text{A}}} \right) \quad (9)$$

式中  $N_{\text{A}}$ ——传质速率

$a_e$ ——有效比表面积

$z$ ——填料塔高度

$G_{\text{B}}$ ——惰性气体的摩尔流量

$y_{\text{A}}$ ——溶质A在气相中的摩尔比

结合传质速率方程

$$N_{\text{A}} = K_{\text{c}} p (y_{\text{A}} - y_{\text{A}}^*) \quad (10)$$

式中  $y_A^*$ ——溶质 A 在气相中的平衡摩尔比

$p$ ——气相总压力

$K_C$ ——气相总体积传质系数

可得

$$K_C a_e = \frac{G_B}{p(y_A - y_A^*)(1 - y_A)^2} \frac{dy_A}{dz} \quad (11)$$

对于反应仅在液膜中进行的快速反应,液相主体中没有游离态的  $\text{CO}_2$ ,可认为  $y_A^* = 0$ 。

对于 MEA 吸收沼气中高体积分数的  $\text{CO}_2$ ,其体积分分数沿塔高方向的斜率发生变化,可通过沿塔高分段求  $dy_A/dz$  并取均值,进一步求得  $K_C a_e$ 。

#### 1.4 增强因子 $E$

在填料塔中,MEA 吸收沼气中  $\text{CO}_2$  的实质是伴随有化学反应的传质过程,化学反应对吸收过程的加速作用表现为由于反应的存在改变了液膜内反应物的浓度梯度,增强因子  $E$  即为有无反应时液相传质系数之比,故气相总体积传质系数  $K_C$  可表示为<sup>[18]</sup>

$$K_C = \frac{1}{\frac{1}{k_C} + \frac{H}{k_L}} = \frac{1}{\frac{1}{k_C} + \frac{H}{Ek_L^0}} \quad (12)$$

其中

$$k_L = Ek_L^0$$

式中  $k_C$ ——气相传质系数

$k_L$ ——液相传质系数

$H$ ——亨利系数

$k_L^0$ ——无化学反应时的物理液相传质系数

可得增强因子  $E$  的表达式

$$E = \frac{H}{k_L^0} \frac{1}{\frac{1}{K_C} - \frac{1}{k_C}} \quad (13)$$

联合式(11)和式(13),可求得增强因子  $E$ 。

式(11)中,单位填料体积的有效相界面面积  $a_e$  可通过之前工作所述方法求得<sup>[19]</sup>。

式(13)中, $k_C$ 和  $k_L^0$  可由 Onda 等学者给出的关联式求得<sup>[20]</sup>。

#### 1.5 物理化学性质

$\text{CO}_2$  吸收过程中,由于  $\text{CO}_2$  与 MEA 溶液之间存在化学反应,其物理扩散与溶解性能难以直接测量,通常采用与非反应性气体  $\text{N}_2\text{O}$  类比的方法<sup>[21]</sup>,求得  $\text{CO}_2$  在 MEA 溶液中的扩散系数  $D_{AL}$  和亨利系数  $H$ 。

$$H = \frac{H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}}{H_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}}} H_{\text{N}_2\text{O}, \text{MEA}} \quad (14)$$

$$D_{AL} = \frac{D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}}} D_{\text{N}_2\text{O}, \text{MEA}} \quad (15)$$

式中  $H_{i,j}$ ——组分  $i$  在  $j$  中的亨利系数

$D_{i,j}$ ——组分  $i$  在  $j$  中的扩散系数

式(14)和式(15)中, $\text{N}_2\text{O}$  在 MEA 和水中及  $\text{CO}_2$  在水中的溶解和扩散数据可根据 Wang 等<sup>[22]</sup>、Tsai 等<sup>[23]</sup> 和 Zahra 等<sup>[24]</sup> 提供的方法和数据计算。

## 2 实验装置与过程

实验装置如图 1、2 所示,原料气由  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  按一定比例在储气袋中混合形成模拟净化沼气,然后经压缩机从塔底进入吸收塔,与从贫液罐由塔顶泵入的吸收贫液逆流接触,大部分  $\text{CO}_2$  与吸收剂反应,随吸收富液进入富液罐,未参与反应的  $\text{CO}_2$  连同  $\text{CH}_4$  从塔顶离开吸收塔。

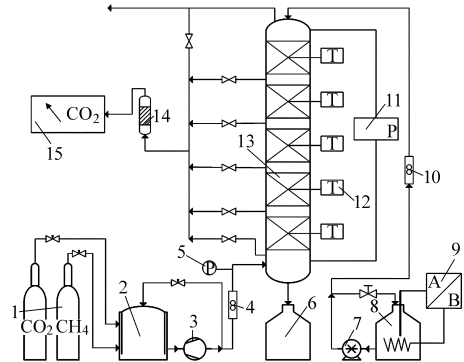


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental facility

1.  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  气瓶
2. 储气袋
3. 压缩机
4. 气体浮子流量计
5. 精密压力表
6. 富液罐
7. 磁力泵
8. 贫液罐
9. 温控仪表
10. 液体浮子流量计
11. 压差计
12. 热电偶
13. 填料塔
14. 干燥柱
15.  $\text{CO}_2$  分析仪

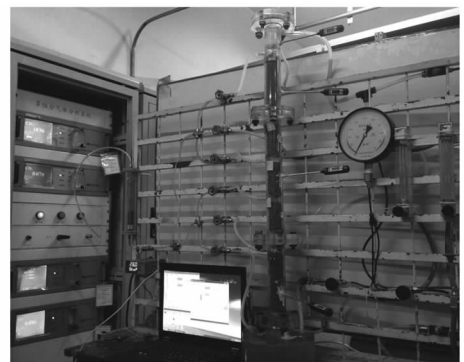


图 2 实验装置实物图

Fig. 2 Photo of experimental facility

吸收塔塔高 0.65 m,塔内径 40 mm,塔内散装  $\theta$  环境料(规格: $\phi 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ )。塔体设有 6 个采样口,待填料塔顶端  $\text{CO}_2$  体积分分数稳定后,由 QGS-08E 型红外  $\text{CO}_2$  分析仪分别测量不同塔高处出口的  $\text{CO}_2$  体积分分数。重复进行 3 次实验,计算得其平均相对误差为 1.82%。

实验装置的控温、测温系统采用高精度热电偶及智能型控温、测温仪表。压力测量系统采用精密压力表与压差变送器测量、智能型二次仪表显示相

结合的方式。气液流量数据由浮子流量计控制采集。

贫富液中  $\text{CO}_2$  负荷采用酸碱法滴定测量,填料塔操作条件见表 1。

表 1 填料塔操作条件  
Tab.1 Operational conditions

参数	数值
$\text{CO}_2$ 负荷 $\alpha/(\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\text{MEA})$	0 ~ 0.383
进口 $\text{CO}_2$ 体积分数 $c_{\text{CO}_2,\text{in}}/\%$	18.4 ~ 40.6
MEA 浓度 $c_{\text{MEA},\text{in}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.82 ~ 4.94
气液比 $R$	20 ~ 80
操作压力 $p/\text{kPa}$	101.3
压降 $\Delta p/\text{kPa}$	0 ~ 1
操作温度 $T/^\circ\text{C}$	16.8 ~ 67.7

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 $Ha$ 、 $E$ 及 $K_c a_e$ 沿塔高的变化

实验研究了在填料塔中,当环境温度为  $18^\circ\text{C}$ ,进液温度为  $16.8^\circ\text{C}$ ,流量为  $1.1058\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ , $\text{CO}_2$  负荷为 0,进气中  $\text{CO}_2$  体积分数为 35%,流量为  $6.55\text{ kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,填料塔操作压力为常压 ( $101.325\text{ kPa}$ ),压降为  $0\sim 1\text{ kPa}$  时,浓度为  $0.82\text{ mol/L}$  的 MEA 溶液吸收  $\text{CO}_2$  的八田数  $Ha$ 、增

强因子  $E$  及总体积传质系数  $K_c a_e$  沿塔高方向的变化规律,具体参数见表 2。由表 2 可知, $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  的值自塔底沿塔高方向迅速增加。可以看到,一方面, $Ha$  远大于 3,MEA 与  $\text{CO}_2$  在填料塔中的反应为仅在液膜内进行的快速反应,反应速度沿塔高方向迅速增加,式(11)中所作  $y_a^*$  为 0 的假设成立;另一方面, $K_c a_e$  亦非定值,其沿塔高方向增大,表明文中采用的沿填料塔方向对  $\text{CO}_2$  体积分数斜率取均值以计算  $K_c a_e$  的方法更为合理。值得注意的是,在实验所述条件下, $Ha$  与  $E$  并不相等,可见,用拟一级反应来描述 MEA 与  $\text{CO}_2$  反应的条件,还需进一步讨论。

分析认为,气液逆流操作的填料塔中,液相主体中 MEA 的浓度自塔底往上依次增大,由式(8)可知,表征气液相反应进行快慢程度的值  $Ha$  增加,同时,由于气相主体中  $\text{CO}_2$  体积分数随塔高增加而降低,使得气液界面处  $\text{CO}_2$  体积分数减小,从而进一步增加了液膜内反应物的浓度梯度,使得增强因子亦随塔高增加而增大。由式(12)可知,液相传质阻力  $H/(Ek_L^0)$  随  $E$  增加而降低,从而使总体积传质系数  $K_c a_e$  增加。有关吸收剂浓度及  $\text{CO}_2$  体积分数对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  的影响随后将做进一步讨论。

表 2 沿塔高方向的动力学参数及传质系数

Tab.2 Kinetic parameters and mass transfer coefficients along the height of tower

塔高 $z/\text{m}$	出口 $\text{CO}_2$ 体积分数 $c_{\text{CO}_2,\text{out}}/\%$	液相主体 MEA 浓度 $c_{\text{MEA}}/$ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	界面 $\text{CO}_2$ 浓度 $c_{\text{Ai}}/$ $(\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3})$	气相传质系数 $k_c/$ $(\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1})$	液相物理 传质系数 $k_L^0/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	总体积传质系数 $K_c a_e/$ $(\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1})$	八田数 $Ha$	增强 因子 $E$
0.165	32.20	0.241 435	0.012 812	$4.509 \times 10^{-7}$	$1.39 \times 10^{-5}$	$3.840 \times 10^{-6}$	84.10	1.165
0.245	31.05	0.294 073	0.012 355	$4.443 \times 10^{-7}$	$1.39 \times 10^{-5}$	$1.139 \times 10^{-5}$	92.24	3.455
0.335	29.65	0.355 832	0.011 798	$4.365 \times 10^{-7}$	$1.39 \times 10^{-5}$	$1.815 \times 10^{-5}$	101.62	5.506
0.430	27.40	0.450 096	0.010 902	$4.245 \times 10^{-7}$	$1.39 \times 10^{-5}$	$2.559 \times 10^{-5}$	113.16	7.763
0.595	17.35	0.808 485	0.006 904	$3.774 \times 10^{-7}$	$1.39 \times 10^{-5}$	$4.618 \times 10^{-5}$	141.41	11.448

#### 3.2 吸收剂浓度对 $Ha$ 、 $E$ 及 $K_c a_e$ 的影响

为进一步探究  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  随吸收剂浓度的变化关系,在上述实验条件下,改变吸收剂中 MEA 的浓度 ( $0.82\sim 4.94\text{ mol/L}$ ),对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  沿塔高方向求均值,MEA 浓度对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  的影响见图 3。结果表明, $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  随 MEA 浓度增加而增大,但当 MEA 浓度高于  $2.5\text{ mol/L}$  时, $E$  及  $K_c a_e$  的增加幅度逐步平缓。

由式(8)可知, $Ha$  的值随液相主体中 MEA 浓度的增加而增大,由图 3 可知, $Ha$  远大于 3,表明填料塔中 MEA 与  $\text{CO}_2$  的反应属于在液膜内进行的飞速反应。反应速率的增大,有助于增加液膜中反应物 MEA 的浓度梯度,增强因子  $E$  的值随之增大,由式(12)可知,液相传质系数  $k_L$  增大,从而使总体积

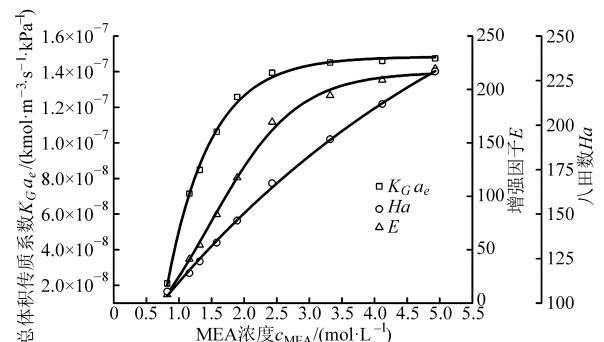


图 3 MEA 浓度对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  的影响

Fig.3 Effect of MEA concentration on  $Ha$ ,  $E$  and  $K_c a_e$ .

传质系数  $K_c a_e$  增加。当 MEA 浓度大于  $2.5\text{ mol/L}$  时,此时  $Ha$  的值与  $E$  近似,可认为此时填料塔中 MEA 与  $\text{CO}_2$  的反应可用拟一级反应描述,液相中 MEA 的浓度近似为常数。另一方面,当 MEA 过量

大时,沿塔高增加方向气相主体  $\text{CO}_2$  体积分数较低,液膜内反应物浓度梯度较小,由于反应速率的提高对降低液相阻力的影响减小,此时,可认为填料塔中 MEA 吸收  $\text{CO}_2$  的传质性能与吸收剂浓度无关。值得注意的是,当吸收剂大量过量时,MEA 浓度增加虽有助于提高反应速率,但对提高传质系数的影响已经不大,同时,吸收剂浓度的提高,容易引起吸收剂的挥发、降解等问题<sup>[25]</sup>,故在沼气提纯过程中,需综合实际情况确定吸收剂浓度。

### 3.3 原料气 $\text{CO}_2$ 体积分数对 $Ha$ 、 $E$ 及 $K_c a_e$ 的影响

实验过程中,吸收剂中 MEA 浓度为  $1.64 \text{ mol/L}$ , MEA 流量为  $1.1058 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,  $\text{CO}_2$  负荷为  $0.125 \text{ mol/mol}$ ;原料气流量为  $12.44 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,其他实验条件不变,改变原料气中  $\text{CO}_2$  体积分数 ( $18.4\% \sim 40.6\%$ ),考察原料气中  $\text{CO}_2$  体积分数对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  的影响。实验结果如图 4 所示,随原料气中  $\text{CO}_2$  体积分数增加,八田数  $Ha$ 、增强因子  $E$  及总体积传质系数  $K_c a_e$  迅速降低。

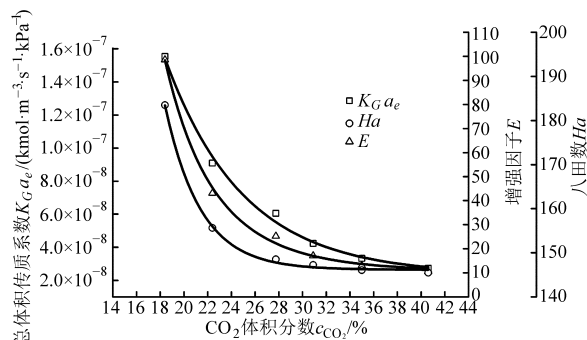


图 4  $\text{CO}_2$  体积分数对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{CO}_2$  volume fraction on  $Ha$ ,  $E$  and  $K_c a_e$ .

基于双膜理论,MEA 吸收  $\text{CO}_2$  的过程中,气膜内仅存在  $\text{CO}_2$  分子扩散过程,所以,原料气中  $\text{CO}_2$  体积分数提高,使得由气相主体扩散至气液界面处的  $\text{CO}_2$  的量增加,从而导致大量的 MEA 由液相主体处扩散至液膜内参与反应,液相主体的 MEA 浓度减小,由式(8)可知, $Ha$  减小。与此同时,液相主体中 MEA 浓度减小,一方面意味着液膜内 MEA 的浓度梯度降低,另一方面,液膜内气液反应的反应面越远离气液界面,从而使得  $E$  随之减小。至于总体积传质系数  $K_c a_e$ ,由式(12)可知, $E$  减小,液相传质阻力  $H/(Ek_1^0)$  增大,使得  $K_c a_e$  减小。

值得注意的是,沼气提纯过程中,原料气中  $\text{CO}_2$  体积分数通常高于 30%,由以上分析可知,此时由于增强因子  $E$  较小,使得液膜阻力相对较大,认为可通过适当提高吸收剂浓度,增加气液扰动等方式,以改善填料塔中提纯过程的传质性能。

### 3.4 进气流量对 $Ha$ 、 $E$ 及 $K_c a_e$ 的影响

在上述实验条件下,当吸收剂中 MEA 浓度为

$1.64 \text{ mol/L}$ ,溶液  $\text{CO}_2$  负荷为  $0.125 \text{ mol/mol}$  MEA 时,改变进气流量 ( $3.28 \sim 13.10 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ),考察进气流量对 MEA 吸收  $\text{CO}_2$  的动力学及传质性能的影响。 $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  随进气流量的变化关系见图 5。随进气流量的增大, $K_c a_e$  先增加后降低,但  $E$  及  $Ha$  的值随进气流量的增大而降低,当进气流量大于  $9.01 \text{ mol/L}$  时,三者的值趋于稳定。需要注意的是,当进气流量小于  $5.73 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  时, $E$  与  $Ha$  的值相等,可认为此时的  $\text{CO}_2$  吸收过程可用拟一级反应描述。

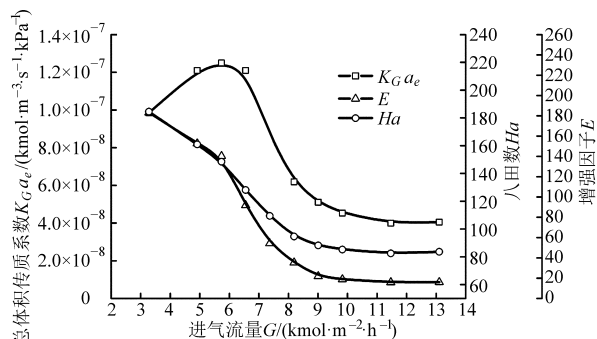


图 5  $\text{CO}_2$  流量对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_c a_e$  的影响

Fig. 5 Effect of gas flow rate on  $Ha$ ,  $E$  and  $K_c a_e$ .

由 Onda 等给出的  $k_c$  计算关联式<sup>[20]</sup>,气相传质系数  $k_c$  随气体流量增大而增大,气相主体体积分数一定时,气膜阻力的降低,使得气液界面处  $\text{CO}_2$  浓度增大,由 3.3 节分析可知,液相主体 MEA 浓度降低, $Ha$  及  $E$  随之降低。至于气相总体积传质系数  $K_c a_e$ ,由先前的研究可知<sup>[25]</sup>,气相传质阻力占总传质阻力的比例随气体流量增加而减小,当气体流量小于  $5.68 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  时,气相传质阻力占比较高,故  $K_c a_e$  随  $k_c$  的增加而增大。继续增加气体流量,气相阻力占比逐渐减小,填料塔内的气液传质主要受液膜控制,此时,由于增强因子  $E$  降低,液膜阻力增加,使得  $K_c a_e$  随气体流量增加而迅速降低。同时,由 Salinas 等<sup>[26]</sup>的研究可知,气体流量增加,填料塔内气相的轴向返混程度增加,亦使得吸收过程的传质推动力降低。当气体流量大于  $9.01 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  时,由表 3 知,液相主体中 MEA 浓度基本不变,从而使得  $Ha$  及  $E$  趋于稳定,此时有反应的存在对传质过程的促进作用有限,另外,曾庆等<sup>[27]</sup>的研究表明,气膜阻力占总传质阻力的比例随气体流量增加而减小,认为增加进气流量对总传质系数的影响可忽略。

### 3.5 吸收温度对 $Ha$ 、 $E$ 及 $K_c a_e$ 的影响

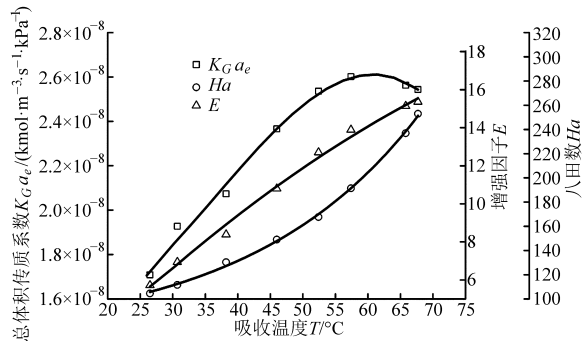
实验研究了在填料塔中,当吸收剂中 MEA 浓度为  $1.64 \text{ mol/L}$ ,流量为  $1.6587 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,吸收液  $\text{CO}_2$  负荷为  $0.383 \text{ mol/mol}$  MEA;原料气中  $\text{CO}_2$  体积分数为 35%,流量为  $6.55 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  时,其他

表3 不同进气流量时的气液相浓度及传质系数

Tab.3 Gas-liquid concentrations and mass transfer coefficients on different gas flow rates

进气流量 $G/(\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	界面 $\text{CO}_2$ 浓度 $c_{\text{Ai}}/(\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3})$	液相主体 MEA 浓度 $c_{\text{MEA}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	气相传质系数 $k_G/(\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1})$	液相物理传质系数 $k_L^0/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
3.28	$1.73 \times 10^{-3}$	1.168 9	$2.040 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
4.92	$2.4 \times 10^{-3}$	1.100 5	$2.765 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
5.73	$3.74 \times 10^{-3}$	1.005 3	$3.197 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
6.55	$4.07 \times 10^{-3}$	0.956 1	$3.538 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
7.37	$6.57 \times 10^{-3}$	0.723 0	$4.121 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
8.19	$8.01 \times 10^{-3}$	0.608 6	$4.616 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
9.01	$8.95 \times 10^{-3}$	0.586 5	$5.063 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
9.83	$9.74 \times 10^{-3}$	0.573 6	$5.500 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
11.47	$1.05 \times 10^{-2}$	0.571 0	$6.262 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$
13.10	$1.105 \times 10^{-2}$	0.570 2	$6.984 \times 10^{-7}$	$1.198 \times 10^{-5}$

实验条件不变,改变吸收液进液温度(26.5 ~ 67.7℃),考察吸收温度对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_G a_e$  的影响。实验结果如图6所示,随吸收温度的增加, $Ha$ 、 $E$  迅速增大。至于  $K_G a_e$ ,当吸收温度相对较低时, $K_G a_e$  均随吸收温度的增加而迅速增大,当温度大于 57.4℃ 时, $K_G a_e$  随吸收温度的增大而减小。

图6 吸收温度对  $Ha$ 、 $E$  及  $K_G a_e$  的影响Fig.6 Effect of absorption temperature gas flow rate on  $Ha$ ,  $E$  and  $K_G a_e$ 

分析认为,一方面,由式(7)可知,反应速率常数  $k_1$  随吸收温度增加而增大,另一方面,由 Versteeg 等<sup>[21]</sup>的研究, $\text{CO}_2$  在液膜中的扩散系数  $D_{\text{AL}}$  亦随温度增加而增大,从而使得  $Ha$  随吸收温度增加而增大。而反应速率的增大,提高了液膜内反应物的浓度梯度,增强因子  $E$  随之增大。值得注意的是,亨利系数  $H$  随温度的增加而增大<sup>[21]</sup>,意味着  $\text{CO}_2$  在 MEA 溶液中的溶解度大幅降低,抑制了液相传质的进行。由式(12)可知,当吸收温度增加时,液相传质阻力  $H/(Ek_L^0)$  的分子与分母的值同时增加,当吸收温度小于 57.4℃ 时, $H$  的增加幅度小于  $Ek_L^0$ ,表现为液相传质阻力  $H/(Ek_L^0)$  随吸收温度增加而减小, $K_G a_e$  随之增大,继续增加吸收温度,此

时  $H$  的增加幅度大于  $Ek_L^0$ ,表现为液相传质阻力  $H/(Ek_L^0)$  随吸收温度增加而增大, $K_G a_e$  随之减小。

由此可见,在沼气提纯过程中,适当增加吸收温度,有利于吸收液中 MEA 对沼气中  $\text{CO}_2$  的吸收,但是,吸收温度提高,使提纯工艺过程的能耗增加<sup>[24]</sup>,同时,过高的吸收温度,容易导致吸收过程传质效率的降低,在实际的沼气提纯工程中,需综合考虑经济及效率等因素,确定适宜的吸收温度。

## 4 结论

通过实验研究了 MEA 溶液在填料塔内吸收沼气中高质量分数  $\text{CO}_2$  的八田数  $Ha$ 、增强因子  $E$  以及总体积传质系数  $K_G a_e$ ,分析了吸收剂浓度、进气流量及  $\text{CO}_2$  体积分数、进液温度等反应条件的影响,得到了以下结论:

(1) 增加吸收剂浓度,有利于提高  $\text{CO}_2$  吸收的反应速度及传质性能;当吸收剂浓度高于 2.5 mol/L 时, $E$  及  $K_G a_e$  趋于稳定,此时,吸收过程可用拟一级反应描述。

(2)  $\text{CO}_2$  体积分数增加, $Ha$ 、 $E$  及  $K_G a_e$  减小。当  $\text{CO}_2$  体积分数高于 30% 时,液相传质阻力相对较大,应采用提高吸收液浓度,增加气液扰动等方式,改善沼气提纯过程的传质性能。

(3)  $K_G a_e$  随进气流量的增加先增大后减小,而  $Ha$  和  $E$  随进气流量的增加而减小,最后趋于稳定。当流量小于 5.73  $\text{kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  时,吸收过程可用拟一级反应描述。

(4)  $Ha$ 、 $E$  随进液温度的增加而增大,从而使  $K_G a_e$  随之增大,当温度高于 57.4℃ 时,溶解度大幅降低, $K_G a_e$  逐渐减小。

## 参 考 文 献

- Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(5): 1633 - 1645.
- 晏水平, 贺清尧, 蔡凯, 等. 有机胺基氨基酸盐吸收剂的沼气  $\text{CO}_2$  分离性能[J]. 农业机械学报, 2014, 45(6): 199 - 205.

- Yan Shuiping, He Qingyao, Cai Kai, et al. Performance of CO<sub>2</sub> removal from biogas by using amine-based amino acid salts[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(6): 199 – 205. (in Chinese)
- 3 周淑霞, 董玉平, 张玉林, 等. 基于 Aspen HYSYS 的沼气中 CO<sub>2</sub> 气体低温液化分离技术[J]. 农业机械学报, 2011, 42(8): 112 – 116.
- Zhou Shuxia, Dong Yuping, Zhang Yulin, et al. Low temperature liquid separation technology of CO<sub>2</sub> from biogas based on Aspen HYSYS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(8): 112 – 116. (in Chinese)
- 4 Mazinani M, Samsami A, Jahanmiri A. Solubility (at low partial pressures), density, viscosity, and corrosion rate of carbon dioxide in blend solutions of monoethanolamine (MEA) and sodium glycinate (SG) [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56(7): 3163 – 3168.
- 5 程振民, 朱开宏, 袁渭康. 高等反应工程教程[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010: 19 – 22.
- 6 Dubois A, Thomas D. Carbon dioxide absorption into aqueous amine based solvents; modeling and absorption tests[J]. Energy Procedia, 2011, 4:1353 – 1360.
- 7 李伟斌, 陈健. 乙醇胺溶液吸收 CO<sub>2</sub> 动力学实验研究[J]. 中国科技论文在线, 2009, 4(12): 849 – 854.
- Li Weibin, Chen Jian. Kinetics of absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous MEA solutions[J]. Sciencepaper Online, 2009, 4(12): 849 – 854. (in Chinese)
- 8 Dugas R E, Rochelle G T. CO<sub>2</sub> absorption rate into concentrated aqueous monoethanolamine and piperazine [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56(5): 2187 – 2195.
- 9 Kuntz J, Aroonwilas A. Mass transfer efficiency of a spray column for CO<sub>2</sub> capture by MEA[J]. Energy Procedia, 2009, 1: 205 – 209.
- 10 那艳清, 符开云, 梁志武, 等.  $\theta$  环填料塔中单乙醇胺吸收 CO<sub>2</sub> 传质性能研究[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2011, 38(3): 69 – 72.
- Na Yanqing, Fu Kaiyun, Liang Zhiwu, et al. Mass transfer performance in a  $\theta$ -ring packed tower for CO<sub>2</sub> absorption process using monoethanolamine (MEA) [J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2011, 38(3): 69 – 72. (in Chinese)
- 11 Palmeri N, Cavallaro S, Bart J C J. Carbon dioxide absorption by MEA: a preliminary evaluation of a bubbling column reactor [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 91(1): 87 – 91.
- 12 Tippayawong N, Thanompongchart P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in a packed column reactor [J]. Energy, 2010, 35(12): 4531 – 4535.
- 13 Danckwerts P V. The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines[J]. Chemical Engineering Science, 1979, 34(4): 443 – 446.
- 14 Little R, Versteeg G, van Swaaij W. Kinetics of CO<sub>2</sub> with primary and secondary amines in aqueous solutions: II. Influence of temperature on zwitterions formation and deprotonation rate[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(8): 2037 – 2045.
- 15 Blauwhoff P M M, Versteeg G F, Van Swaaij W P M. A study on the reaction between CO<sub>2</sub> and alkanolamines in aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Science, 1984, 39(2): 207 – 225.
- 16 Wellek R M, Brunson R J, Law F H. Enhancement factors for gas-absorption with second-order irreversible chemical reaction [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1978, 56(2): 181 – 186.
- 17 王志魁. 化工原理[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 221 – 236.
- 18 程振民, 朱开宏, 袁渭康. 高等反应工程教程[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010: 193 – 195.
- 19 刘应书, 魏广飞, 张辉, 等. 填料塔内乙醇胺溶液吸收 CO<sub>2</sub> 增强因子[J]. 化工学报, 2014, 65(8): 3054 – 3061.
- Liu Yingshu, Wei Guangfei, Zhang Hui, et al. Enhancement factor of CO<sub>2</sub> absorption by ethanolamine aqueous solution in packed tower[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 65(8): 3054 – 3061. (in Chinese)
- 20 Onda K, Takeuchi H, Okumoto Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1968, 1(1): 56 – 61.
- 21 Versteeg G F, van Swaaij W. Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1988, 33(1): 29 – 34.
- 22 Wang Y W, Xu S, Otto F D, et al. Solubility of N<sub>2</sub>O in alkanolamines and in mixed solvents[J]. The Chemical Engineering Journal, 1992, 48(1): 31 – 40.
- 23 Tsai T C, Ko J J, Wang H M, et al. Solubility of nitrous oxide in alkanolamine aqueous solutions[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2000, 45(2): 341 – 347.
- 24 Zahra M R M A, Schneiders L H J, Niederer J P M, et al. CO<sub>2</sub> capture from power plants, Part I: A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007, 1(1): 37 – 46.
- 25 刘应书, 魏广飞, 张辉, 等. 沼气提纯过程中醇胺溶液吸收 CO<sub>2</sub> 的传质性能[J]. 化工学报, 2013, 64(11): 4096 – 4104.
- Liu Yingshu, Wei Guangfei, Zhang Hui, et al. Mass transfer in CO<sub>2</sub> absorption by alkanolamine aqueous solution for biogas purification[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(11): 4096 – 4104. (in Chinese)
- 26 Salinas R M, Fair J R. Axial mixing in modern packings, gas and liquid phases. II. Two-phase flow[J]. AIChE Journal, 2000, 46(1): 79 – 91.
- 27 曾庆, 郭印诚, 牛振祺, 等. 填料塔中氨水吸收二氧化碳的传质性能[J]. 化工学报, 2011, 62(增刊 1): 146 – 150.
- Zeng Qing, Guo Yincheng, Niu Zhengqi, et al. Mass transfer performance of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous ammonia in a packed column [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2011, 62(Supp. 1): 146 – 150. (in Chinese)