

DETA/环丁砜/水相变吸收剂捕集CO₂的动力学

贾正娜^{1,2}, 袁志国^{1,2}, 付艺婷^{1,2}, 张雅倩^{1,2}, 孔哲^{1,2}

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051;

2. 中北大学 化工过程强化山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 根据双膜理论, 通过鼓泡式反应器进行吸收实验, 探讨了二乙烯三胺(DETA)溶液及其相变吸收剂在吸收低浓度CO₂过程中的反应动力学特性。测定了黏度、CO₂负载量、动力学参数, 建立了相变吸收剂脱碳的动力学模型。通过模型中的反应速率常数、传质速率及增强因子分析吸收剂脱碳过程的传质-反应机理, 探究了其交互作用和动力学特性。实验结果表明, 环丁砜作为物理溶剂不参与反应, 但增加了CO₂在溶液中的物理溶解度, 促进了贫相中DETA与CO₂的快速反应, 提高了吸收剂的CO₂吸收速率、吸收负荷和反应活化能。吸收过程中, DETA和环丁砜相互促进, 使其CO₂吸收速率和吸收容量高于DETA水溶液。相变吸收剂的表现反应速率常数和增强因子均随温度的升高而逐步增加, 在323 K时吸收效果最佳, 估算得到的反应活化能为32.48 kJ/mol。研究结果可为相变脱碳剂的优化提供新的思路和方法, 为工业化应用提供理论参考。

关键词: 碳捕集; 相变吸收剂; 动力学; 传质; 二乙烯三胺; 环丁砜

中图分类号: X51

文献标识码: A

doi: 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2024.11.0004

引用格式: 贾正娜, 袁志国, 付艺婷, 等. DETA/环丁砜/水相变吸收剂捕集CO₂的动力学[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(3): 349-358.

JIA Zhengna, YUAN Zhiguo, FU Yiting, et al. Kinetics of CO₂ capture by DETA/sulfolane/aqueous phase change absorbent[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2025, 46(3): 349-358.

Kinetics of CO₂ Capture by DETA/Sulfolane/Aqueous Phase Change Absorbent

JIA Zhengna^{1,2}, YUAN Zhiguo^{1,2}, FU Yiting^{1,2}, ZHANG Yaqian^{1,2}, KONG Zhe^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Province Key Laboratory of Chemical Process Intensification, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: According to the double membrane theory, absorption experiments were conducted using a bubble reactor to investigate the reaction kinetics of diethylenetriamine (DETA) solution and its phase change absorbent in the process of absorbing low concentration CO₂. The viscosity, CO₂ loading, and kinetic parameters were measured, and a kinetic model for decarbonization of phase change absorbent was established. The mass transfer reaction mechanism of the decarbonization process of the absorbent was analyzed through the reaction rate constant, mass transfer rate, and enhancement factor in the model, and its interaction and kinetic characteristics were explored. The results show that sulfolane, as a physical sol-

收稿日期: 2024-11-12

基金项目: 山西省自然科学研究面上项目(202203021211098); 山西省科技成果转化引导专项(202104021301054); 中北大学研究生科技立项(20231925)

作者简介: 贾正娜(2001-), 女, 硕士生, 主要从事化学工程与技术的研究。

通信作者: 袁志国(1978-), 男, 教授, 博士, 主要从事超重力化工过程强化、纳米材料制备的研究。E-mail: ncityzg@163.com。

vent, does not participate in the reaction, but increases the physical solubility of CO_2 in the solution, promotes the rapid reaction between DETA and CO_2 in the lean phase, and improves the CO_2 absorption rate, absorption load, and reaction activation energy of the absorbent. During the absorption process, DETA and sulfolane promote each other, resulting in a higher CO_2 absorption rate and capacity than DETA aqueous solution. The apparent reaction rate constant and enhancement factor of phase change absorbent gradually increase with temperature, and the absorption effect is optimal at 323 K. The estimated reaction activation energy is 32.48 kJ/mol. The research results can provide new ideas and methods for optimizing phase change decarbonization agents, and provide theoretical references for industrial applications.

Key words: carbon capture; phase change absorbent; kinetics; mass transfer; diethylenetriamine; sulfolane

0 引言

实现“双碳”目标的关键技术之一是碳捕集。目前,以有机胺溶液为基础的化学吸收法是最为成熟且工业化应用广的脱碳技术^[1],如乙醇胺溶液(MEA)。据研究,MEA水溶液的再生能耗高,占总捕集费用的80%^[2],导致其运行成本高、大规模应用推广难。相变吸收剂同MEA水溶液对比,能有效降低再生液的处理量,再生能耗低,打破了胺溶液吸收 CO_2 的局限性,为节能应用提供了新思路,在碳捕集领域具有巨大的潜在应用价值。

液-液相分离型脱碳剂在吸收过程中可由单一液相转化为贫、富两相,其中,95%的 CO_2 存在于富液中;再生时,仅需对富相进行加热解吸,从而有效降低再生液的处理量^[3];再生后的富液与贫液相混合,返回至吸收装置重复吸收,实现吸收剂的循环再利用。与非相分离型吸收剂相对照,相分离型吸收剂有助于减少进入解吸装置的液量,并有潜在在显热和潜热方面降低能量消耗,从而达到缩小再生装置体积的目的,节省了投资和运行费用^[4]。

研究发现,与混合胺型相变吸收剂相比,物理溶剂型相变吸收剂由于具备成本低廉、相变产物黏度较低、溶液体系稳定^[5]和分相后富相溶液体积分数低等优点,逐渐成为研究热点。对于物理溶剂型相变吸收剂,添加物理溶剂对其吸收性能有一定影响,并在吸收时出现分相现象,分相后的溶液中贫、富相间物质的转移也会对其动力学性能产生一定的影响^[6]。田志杰^[7]利用湿壁塔研究了实验工况对乙醇胺/环丁砜/水相变吸收剂吸收 CO_2 速率的影响,并建立了反应动力学模型,并研究了温度和 CO_2 负载对动力学的影响。罗沁澜等^[8]利用湿壁塔法来测量MDEA/环丁砜/水相

变吸收剂吸收 CO_2 的动力学特性,拟合得到了二级反应速率常数和增强因子的经验公式。于松华^[9]和Wang等^[10]利用湿壁塔反应器建立了复合胺砜溶液的动力学模型,并结合实验结果进行分析后得出,随着 CO_2 吸收量的增加,传质阻力由气膜转移至液膜。

综上所述,学者们已对砜胺溶液的反应动力学进行了初步研究,探讨了反应速率、反应机制等多个方面,但大多数研究未深入考虑该反应的活化能。为填补这一空白,本文结合前期研究,选取二乙烯三胺(Diethylene triamine, DETA)/环丁砜/水相变吸收剂(DS体系)作为研究重心,探索物理溶剂环丁砜的加入对DETA水溶液吸收低浓度 CO_2 性能的影响。在此基础上进行动力学实验,计算得到吸收剂的基本动力学参数、增强因子、传质速率。通过Arrhenius公式,拟合得到反应速率常数与温度的关系,估算了反应活化能,并且和DETA水溶液中 CO_2 的吸收进行了比较。本文研究不仅为深入理解砜胺溶液的反应动力学提供了新的视角,也为后续的反应优化和工业应用奠定了理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

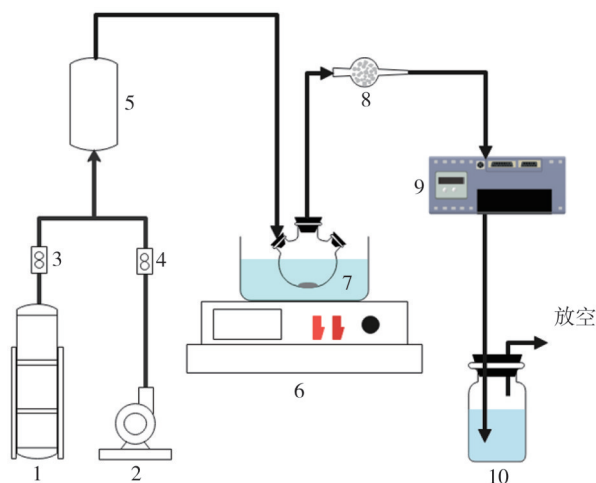
实验试剂为DETA(质量分数99%,安耐吉化学)、环丁砜(质量分数 $\geq 98\%$,安耐吉化学)、 CO_2 (体积分数 $\geq 99\%$)、空气。

1.2 实验装置与方法

实验时,配制100 g吸收剂,其中,DETA和环丁砜的质量配比为2:4。将溶液倒入鼓泡式反应器(Bubble Reactor, BR)中,置于303.15~323.15 K的水浴中。待液体上升至要求温度后开始进气,进气

流速为 2.5 L/min, 进气组成为 5% 的 CO₂ 气体。其中, 气体由容器底部的砂芯曝气头送入。

实验流程如图 1 所示。



1—CO₂钢瓶; 2—鼓风机; 3—CO₂转子流量计; 4—空气转子流量计; 5—混气罐; 6—恒温加热磁力搅拌器; 7—烧瓶; 8—干燥管; 9—CO₂红外气体分析仪; 10—新制饱和氢氧化钙溶液

图 1 吸收流程图

Fig. 1 Absorption process diagram

$$\eta = \frac{c_{\text{CO}_2, \text{in}} - c_{\text{CO}_2, \text{out}}}{c_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$v = \frac{V_{\text{CO}_2} \times \eta}{V_m \times V_{\text{Am}} \times 60}, \quad (2)$$

式中: η 为 CO₂ 脱除率, %; $c_{\text{CO}_2, \text{in}}$ 为进口 CO₂ 浓度, %; $c_{\text{CO}_2, \text{out}}$ 为出口 CO₂ 浓度, %; v 为吸收速率, mol/(L·min); V_{CO_2} 为 CO₂ 的体积流量, L/s; V_m 为气体的摩尔体积, 取 22.4 L/mol; V_{Am} 为吸收剂的体积, mL。

为考察吸收剂吸收 CO₂ 后负载的变化规律, 针对不同实验条件测定了溶液的 CO₂ 负载, 本实验中使用 CO₂ 含量测定装置如图 2 所示。

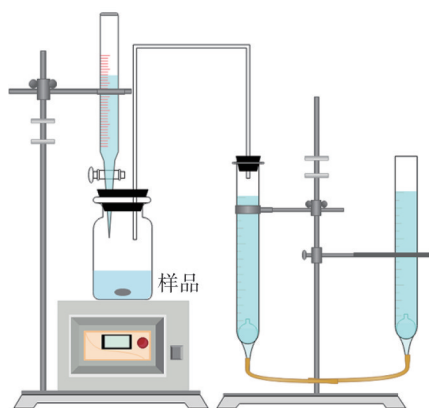


图 2 CO₂ 含量测定装置

Fig. 2 Experimental setup for CO₂ content determination

首先, 取 1 mL (V_0) 富液于反应瓶中; 其次, 取过量稀盐酸 (2 mol/L) 放至滴定管中, 保持装置密闭性, 等待右侧两直管中刻度相平时, 记下刻度 V_1 , 向反应瓶内滴加 V_2 的稀盐酸, 至两直管刻度不再变化时, 记录刻度 V_3 。

$$R = \frac{(V_3 - V_1 - V_2) \times 273.15}{22.4 \times V_0 \times t}, \quad (3)$$

式中: R 为 CO₂ 负荷, mol/L; 22.4 为气体摩尔体积, L/mol; V_0 为待测溶液体积, mL; V_1 为 CO₂ 解析前的液面刻度; V_2 为酸滴加量, mL; V_3 为 CO₂ 全部解析后的液面刻度; t 为滴定时环境温度, °C;

2 理论分析

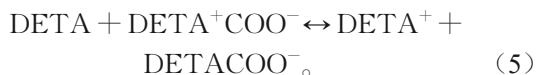
2.1 DETA/环丁砜/水溶液脱碳反应机理

DETA/环丁砜/水溶液中, 与 CO₂ 的反应具体过程如下:

1) CO₂ 的水解反应。水解反应环节, 主要为 CO₂ 气体分子与 H₂O 和 OH⁻ 的反应^[11-14]。

2) CO₂ 与 DETA 的反应^[15]。二乙烯三胺为烯胺, 其结构式为 H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂, 含有两个伯氨基和一个仲氨基。其中, 仲胺氨基较伯胺氨基活泼, 易与 CO₂ 反应, 但是, 根据结构式, 仲胺氨基受到显著的空间限制, 难与 CO₂ 生成稳定的化合物, 因此, 主要是伯胺氨基与 CO₂ 反应, 形成氨基甲酸酯和质子化胺。DETA 中两个伯胺氨基距离较远, 与 CO₂ 反应时互不影响, 因此, DETA 中的两个伯胺氨基可同时与 CO₂ 反应。其中, DETA 氨基甲酸酯在水中的极性明显高于有机溶剂, 极性差异导致氨基甲酸酯优先与水结合, 而物理溶剂随着 CO₂ 负荷的增加会在相分离阶段逐渐分离, 从而发生相分离。

众所周知, CO₂ 与烯胺发生反应时采用的是两性离子机理^[15], 表示为



总反应式为



3) 环丁砜表现出稳定性高和腐蚀性低等特性, 常作为非质子极性溶剂, 具有很强的溶解能力, 可以帮助提高 CO₂ 在溶液中的溶解度, 已广泛应用于酸性气体的吸收; 由于环丁砜的极性和较

低的蒸汽压,它能有效地减少溶液的挥发,在化学吸收过程中,能够提高CO₂的溶解能力和扩散系数,改善了整体的反应动力学,且不引起化学反应^[16],可以为DETA提供更好的CO₂吸收环境,促使其与CO₂的相互作用更加有效。

2.2 DETA/环丁砜/水脱碳过程传质分析

二乙烯三胺与CO₂的反应速率通常符合一级反应动力学,且反应速率常数受温度、溶剂浓度以及CO₂分压的影响。当DETA和环丁砜同时存在时,粒子间的相互作用在CO₂吸收中起到协同作用。两者分别具有不同的物理和化学特性,因此它们的组合提供了较高的CO₂吸收能力以及较好的可逆性。

Danckwerts^[17]在特定范围内得到了近似解,利用增强因子 E 来探讨吸收时两种粒子发生的交互行为。

由于DETA具有比H₂O更高的碱性,因此,可以忽略与H₂O的反应,则CO₂和吸收剂的反应速率方程式表示为

$$r_{ov} = r_{CO_2, DETA} + r_{CO_2, OH^-}, \quad (7)$$

$$r_{ov} = k_{ov}c_{CO_2} = k_1c_{CO_2}c_{DETA} + k_2c_{CO_2}c_{DETA} + k_{OH^-}c_{CO_2}c_{OH^-}, \quad (8)$$

式中: r_{ov} 为反应速率, kmol/(m³·s); $r_{CO_2, DETA}$ 为DETA在吸收剂中的反应速率, kmol/(m³·s); r_{CO_2, OH^-} 为OH⁻在吸收剂中的反应速率, kmol/(m³·s); k_1 为DETA中伯胺在吸收剂中的反应速率常数, m³/(kmol·s); k_2 为DETA中仲胺在吸收剂中的反应速率常数, m³/(kmol·s); k_{OH^-} 为OH⁻在吸收剂中的反应速率常数, m³/(kmol·s); c 为物质的浓度, mol/L。

吸收剂吸收CO₂的总反应速率常数 k_{ov} 的计算公式为

$$k_{ov} = k_1c_{DETA} + k_2c_{DETA} + k_{OH^-}c_{OH^-} = k_{app} + k_{OH^-}c_{OH^-}, \quad (9)$$

式中: k_{ov} 为总反应速率常数, s⁻¹; k_{app} 为表观反应速率常数, s⁻¹。

由于OH⁻的浓度较小,所以可忽略不计,则吸收剂的表观反应速率常数 k_{app} 为

$$k_{ov} = k_{app} = k_1c_{DETA} + k_2c_{DETA} = k_{mix}c_{DETA}, \quad (10)$$

式中: k_{mix} 为相变吸收剂对CO₂的反应速率常数, m³/(kmol·s); c_{DETA} 为DETA的浓度, mol/L。

E 描述化学反应过程的快慢,是有无化学反

应时传质速率的比值,表示为

$$E = \frac{N_A}{k_L(c_A - c_{A0})}, \quad (11)$$

式中: N_A 为CO₂的比吸收速率, kmol/(m²·s); k_L 为无化学反应式液相传质系数,传质阻力主要集中在液相中,可通过实验测得蒸馏水吸收CO₂时瞬时速率与时间的对应关系,结果显示本文的 k_L 为 $1.04 \times 10^{-4} \sim 6.28 \times 10^{-4}$ m/s。

对于快速拟一级反应区域, $E \geq 3$,且

$$E \approx Ha = \frac{\sqrt{D_A k_{ov}}}{k_L}, \quad (12)$$

式中: Ha 为八田数,代表最大反应速率和最大传质速率的比值; D_A 为扩散系数, m²/s; k_{ov} 为混合溶液的表观反应速率常数, s⁻¹。

假设反应过程中,气液传质特性遵循亨利定律,则吸收剂的比吸收速率 N_A 为

$$N_A = \frac{Ek_L p_A}{H_A}, \quad (13)$$

式中: H_A 为亨利系数, Pa·m³/mol; p_A 为CO₂的分压,依据道尔顿气体分压定律,由所测室内总压力×出口气体中CO₂的含量计算得到。

因此,吸收CO₂的比吸收速率表达式为

$$N_A = \frac{p_A}{H_A} \sqrt{D_A k_{ov}}, \quad (14)$$

式中: D_A 为溶液中的扩散系数, m²/s。

Laddha等^[18]对不同有机胺溶液和水与CO₂的物理溶解度进行了测量,发现CO₂和N₂O在不同有机胺中的溶解度存在一定联系,并得到了CO₂在有机胺溶液中的物理溶解度。

Laddha等^[18]提出了CO₂和N₂O在有机胺溶液以及水中 D_A 的关系式为

$$\left(\frac{D_{CO_2}}{D_{NO_2}} \right)_{Amine} = \left(\frac{D_{CO_2}}{D_{NO_2}} \right)_{water}. \quad (15)$$

Versteeg等^[19]提出了CO₂和N₂O在水中的 D_A 的关系式分别为

$$D_{CO_2, w} = 2.35 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2119}{T}\right), \quad (16)$$

$$D_{N_2O, w} = 5.07 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2371}{T}\right), \quad (17)$$

式中: $D_{CO_2, w}$ 和 $D_{N_2O, w}$ 的单位为m²/s。

N₂O在有机胺溶液中的 D_A 与黏度及温度的关系式根据Pacheco^[20]报道,由式(18)计算得到^[18]

$$D_{N_2O, Am} = 5.533 \times 10^{-8} - \frac{T}{\mu^{0.545}}, \quad (18)$$

式中: $D_{N_2O, Am}$ 的单位为 cm^2/s ; T 的单位为 K ; μ 为物质的黏度, cp 。

在 DETA/环丁砜/水溶液中, CO₂ 的亨利常数被视为与纯环丁砜溶液中的相近, 因为环丁砜在混合溶液中所占的比例较高。根据 Wang 等^[10] 的研究, 环丁砜的亨利常数和温度呈线性关系, 如式(19)所示, 从而可以推导出在本实验条件下的不同温度所对应的亨利常数。

$$H = 0.39 \times T - 2.63. \quad (19)$$

3 结果与讨论

3.1 相变行为

环丁砜与 DETA 的相互作用及其对 CO₂ 吸收能力的促进可能与温度变化密切相关, 因此本文将探讨不同吸收温度对环丁砜和 DETA 之间的化学反应和相变行为的影响。

一般而言, 胺类吸收剂对 CO₂ 的吸收过程在温度较高时可能呈现一定的逆转, 导致吸收能力减弱。由图 3 可得, 在环丁砜的作用下, 由于其对溶液物理性质的影响, 可能会在某些温度范围内有效延缓或调节这一过程, 富液负荷变化趋势平稳。随着吸收温度的不断提升, 富液比例变化微小, 表明环丁砜与 DETA 的混合物在较宽的温度范围内保持了较为稳定的相变行为, 从而减少了因温度上升而导致的吸收剂分解或 CO₂ 解吸的可能性。

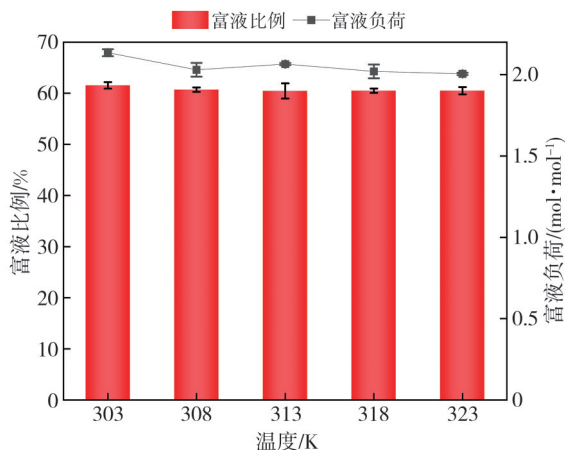


图 3 吸收温度对相变行为的影响

Fig. 3 The influence of absorption temperature on phase transition behavior

在 303 K 时, 不同 CO₂ 负载上、下层体积的变化如图 4 所示。由图 4 可得, 随着 CO₂ 负载的增加, 上层体积逐渐减小, 而下层体积则相应增大, 这反映了 CO₂ 在环丁砜与 DETA 混合溶液中的选

择性吸收和相分离现象。在不同温度下, 这种体积变化的行为表现出一定的规律性, 暗示了温度对环丁砜与 DETA 的相互作用及 CO₂ 吸收过程的复杂影响。随着 CO₂ 的吸收, 上相即富相占比逐渐减少至 60% 左右。在前 30 min, 富液体积比和负荷变化明显, 富相体积比减少至 80%, 且负荷也增加至吸收量的 50%; 随着实验的进行, 富液占比和负荷变化较小; 实验进行至后期吸收饱和时, 富液体积比减少约 20 个百分点, 变化较小, 富液负荷增加了 32 个百分点。特别是在较高的 CO₂ 负载下, 上层体积的减少与下层体积的增加趋势平缓, 这可能与环丁砜对 DETA 结构的稳定作用有关。

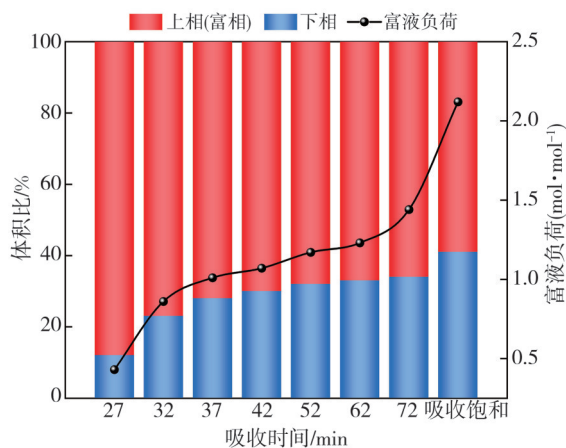


图 4 不同 CO₂ 负载上、下层体积的变化

Fig. 4 Volume changes of upper and lower layers under different CO₂ loads

3.2 动力学参数计算

改变反应转速和持液量, 判断反应级数。恒温磁力搅拌器开始加热, 恒温调节 303 K, 持液量为 100 mL, 调节液相的搅拌速度为 100~500 r/min, 液相搅拌速度为 100 r/min, 改变持液量为 100~300 mL。可以发现, 液相搅拌速度和持液量对吸收速率的影响较微弱(0.041 6~0.041 66), 因此, 确定吸收剂与 CO₂ 的反应为快速拟一级反应^[21], 吸收剂可快速吸收 CO₂, 有利于工业化应用。

通过使用 BR 探究相变吸收剂与 CO₂ 反应的动力学。吸收剂溶液的质量配比为 2:4:4, 空气的流量为 2.4 L/min, CO₂ 的流量为 0.1 L/min, 吸收剂持液量为 100 mL, 分别测量和计算反应温度为 303, 308, 313, 318 和 323 K 时的 CO₂ 吸收反应动力学数据, 如表 1 所示。

表1 吸收剂在不同条件下传质系数

Tab. 1 Mass transfer coefficient of absorbent under different conditions

温度/K	负荷/(mol·mol ⁻¹)	$N_{CO_2}/$ (kmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	$H_{CO_2}/$ (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)	$D_{CO_2}/$ (m ² ·s ⁻¹)	$(k_{app}/k_{ov})/s^{-1}$	$k_{mix}/$ (m ³ ·kmol ⁻¹ ·s ⁻¹)	E
303	0.1	6.942×10 ⁶	984	4.489×10 ¹⁰	5.55×10 ¹³	2.87×10 ⁸	178.909
308	0.1	7.033×10 ⁶	1 086	4.755×10 ¹⁰	6.51×10 ¹³	3.37×10 ⁸	203.009
313	0.1	7.105×10 ⁶	1 285	4.912×10 ¹⁰	8.51×10 ¹³	4.41×10 ⁸	241.366
318	0.1	7.150×10 ⁶	1 430	5.253×10 ¹⁰	9.69×10 ¹³	5.02×10 ⁸	267.802
323	0.1	7.215×10 ⁶	1 684	5.46×10 ¹⁰	1.32×10 ¹⁴	6.84×10 ⁸	318.804
303	1.0	5.950×10 ⁶	984	2.798×10 ¹⁰	1.96×10 ¹¹	1.02×10 ⁶	11.796
308	1.0	6.050×10 ⁶	1 086	3.008×10 ¹⁰	2.09×10 ¹¹	1.08×10 ⁶	12.624
313	1.0	6.167×10 ⁶	1 285	3.222×10 ¹⁰	3.02×10 ¹¹	1.57×10 ⁶	15.712
318	1.0	6.333×10 ⁶	1 430	3.429×10 ¹⁰	3.64×10 ¹¹	1.89×10 ⁶	17.791
323	1.0	6.500×10 ⁶	1 684	3.613×10 ¹⁰	4.38×10 ¹¹	2.27×10 ⁶	20.038
303	2.1	2.500×10 ⁵	984	2.276×10 ¹⁰	1.17×10 ⁷	60.434	0.091
308	2.1	3.170×10 ⁵	1 086	2.495×10 ¹⁰	2.15×10 ⁷	111.541	0.128
313	2.1	4.170×10 ⁵	1 285	2.699×10 ¹⁰	5.57×10 ⁷	288.776	0.213
318	2.1	5.000×10 ⁵	1 430	2.920×10 ¹⁰	8.04×10 ⁷	416.574	0.264
323	2.1	5.500×10 ⁵	1 684	3.037×10 ¹⁰	1.26×10 ⁸	652.526	0.34

由表1可知,随着溶液反应过程中温度的升高,表观反应速率常数增加,加速了化学反应速率。但是,CO₂的 D_A 和亨利常数也变大,从而使得CO₂在醇胺溶液中的物理溶解度降低,导致溶液对CO₂吸收效果的减弱。

根据Arrhenius公式,拟合得到不同负荷相变吸收剂对CO₂的反应速率常数与温度的关系,找到一个平衡温度,使得系统既能保持较高的吸收速率,又能保证足够的CO₂溶解度,具体如图5所示。

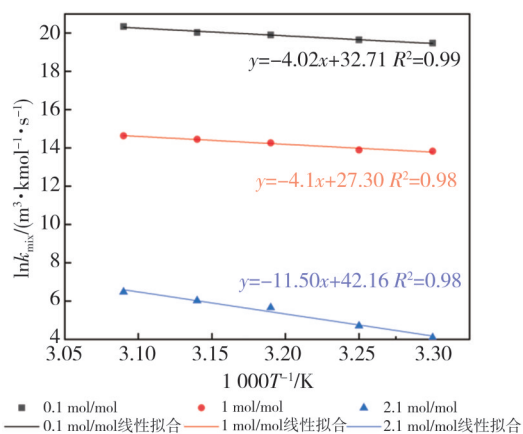


图5 吸收剂的反应速率常数与温度及负荷的关系

Fig. 5 Relationship between reaction rate constant of absorbent and temperature and load

根据图5可以拟合得到负荷为0.1 mol/mol时反应速率常数 k_{mix} 和温度 T 的关系式为

$$k_{mix} = 1.61 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{3907}{T}\right) R^2 = 0.99. \quad (20)$$

相变吸收剂对CO₂的反应速率常数 k_{mix} 与温度的关系如图5所示。可以看出,在不同负荷下,趋势相同,拟合公式的 R^2 值都接近于1,表明 $\ln k_{mix}$ 和 T

的线性相关度高,式(20)能够对不同温度下的 k_{mix} 作出准确的预测。随着温度的升高,反应速率会加快,与化学反应动力学中的Arrhenius公式相符。同时,根据阿伦尼乌兹公式,计算得出反应的表观活化能为32.48 kJ/mol,与单一DETA溶液的活化能32.26 kJ/mol接近^[22],说明环丁砜的加入并未对DETA溶液与CO₂反应活化能造成影响。相比MEA溶液(吴思等^[23]的表观活化能 E_a 为64.6 kJ/mol, Aboudheir等^[24]的表观活化能为59.7 kJ/mol, Luo等^[25]的表观活化能为50.0 kJ/mol),本文的活化能有很大程度的降低,与CO₂有更快的反应速率。

3.3 黏度 μ

为考察物性变化,测量了不同温度下的黏度变化,结果如图6所示。

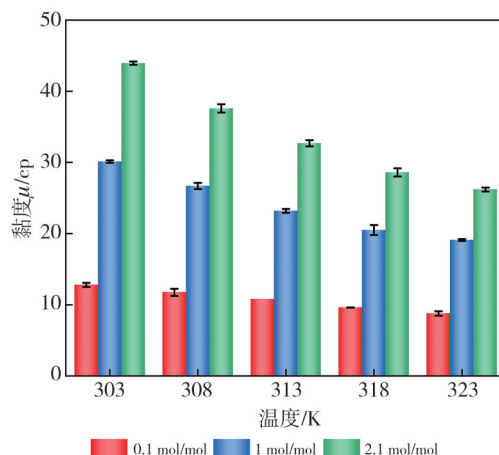


图6 不同负荷和温度条件下吸收剂黏度的变化

Fig. 6 Changes in absorbent viscosity under different load and temperature conditions

由图 6 可以看出,随着 CO₂ 负载的增加,DETA 与 CO₂ 发生反应生成氨基甲酸酯,溶液黏度明显增加。以 313 K 为例,当 CO₂ 负载从 0.1 mol/mol 增加到 1 mol/mol 时,DETA/环丁砜/水溶液的黏度从 10.79 cp 增加到 32.38 cp。此外,当 CO₂ 负载一定时,随着温度的升高,吸收剂的黏度逐渐降低。因此,高温可以为 DETA/环丁砜/水系统提供较低的传质阻力。

3.4 传质速率 N_{CO_2}

计算相变吸收剂 DETA(质量分数 20%) + 环丁砜(质量分数 40%) + 水(质量分数 40%) 的混合溶液在不同负荷、不同吸收温度和反应时间下的传质速率,结果如图 7 和图 8 所示。

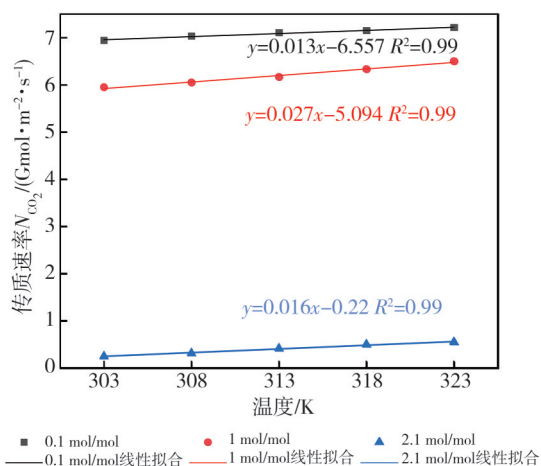


图 7 传质速率随温度的变化

Fig. 7 Changes in mass transfer rate with temperature

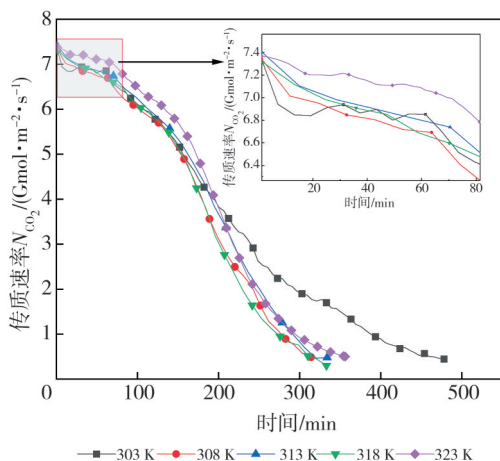


图 8 不同温度下传质速率随时间的变化

Fig. 8 Changes in mass transfer rate over time at different temperatures

由图 7 和图 8 可以看出,温度的升高加速了传质速率,使得液侧传质系数增加。环丁砜的存在增

强了溶液的整体稳定性,使得该吸收剂体系在较高的温度下仍能维持较高的 CO₂ 吸收效率。当温度恒定时,吸收液为一次性添加,其浓度随着反应的进行而降低,导致反应速率降低;且随着反应的进行,出现分相行为,富液中的氨基逐渐消耗,导致溶液反应速率降低。此外,由表 1 可知,随着 CO₂ 负荷的增加,溶液的黏度增大,从而提高了液相扩散阻力,因此,传质速率呈现逐渐减缓的趋势。

3.5 增强因子 E

计算相变吸收剂 DETA(质量分数 20%) + 环丁砜(质量分数 40%) + 水(质量分数 40%) 的混合溶液反应过程中的增强因子,并结合不同负荷,探究传质过程中的增强因子随温度的变化,结果如图 9 和图 10 所示。

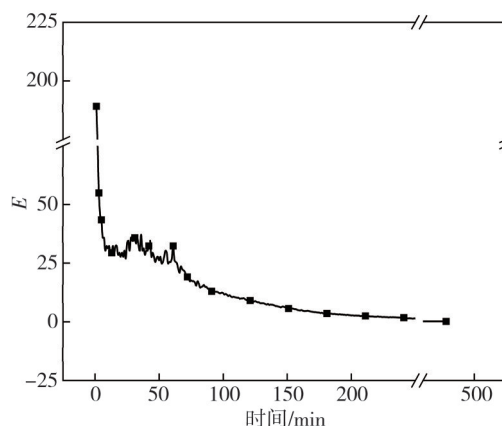


图 9 303 K 时增强因子随反应时间的变化

Fig. 9 Variation of enhancement factor with reaction time at 303 K

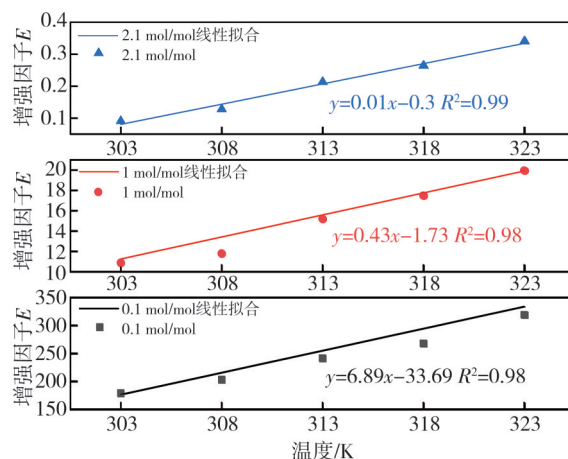


图 10 不同温度和负荷下吸收剂的增强因子随反应过程的变化
Fig. 10 Changes in enhancement factor of absorbent with reaction process under different temperatures and load conditions

增强因子 E 用于表达化学反应过程中对传质增强的效果。由图 9 和图 10 可以看出:吸收负荷随反应时间增大,增强因子则不断减小直至为 0。

推测是因为随着反应的进行,发生分相,富液中环丁砜转移至贫相,随着环丁砜浓度的减少,增强因子下降。反应结束时,富液中环丁砜的含量减少90%^[26],所以增强因子下降明显。

随着温度的升高,相变吸收剂的增强因子也逐渐增大。在低负荷时,增强因子变化明显;在负荷为2.1 mol/mol时,随着温度的升高,反应增强因子由0.091增加到0.34,变化微小,此时吸收剂负载量已达到最大值,对CO₂的吸收能力趋于0,吸收速率小。

3.6 交互作用

分析DETA(质量分数20%)的溶液和DETA(质量分数20%)+环丁砜(质量分数40%)+水(质量分数40%)的混合溶液对CO₂的吸收速率、负荷随时间的变化,结果如图11所示。

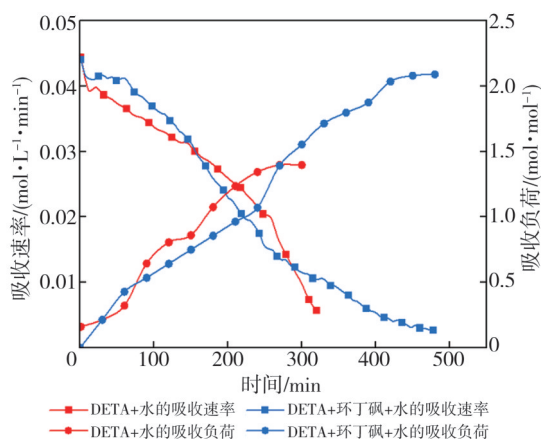


图11 单一胺液和相变吸收剂的吸收速率和负荷随时间的变化
Fig. 11 Changes in absorption rate and load over time for single amine solution and phase change absorbent

环丁砜作为一种有机物理溶剂,自身具有非挥发性、惰性和中性的特性。随着环丁砜添加至DETA中,吸收剂不仅发生了相变分离,较单一胺液的吸收速率和容量也有明显提高。这是因为环丁砜本身具有强大的结合力,提高了CO₂在溶液中的溶解度和传质速率,然后将其转移至DETA。因此,环丁砜也可以被视为反应的促进剂,其与DETA之间发生了交互作用。这种协同效应提高了系统的整体效率,尤其是在吸收速率方面。所以,混合胺液的传质速率和吸收负荷并不是两个单一组分的叠加。尤其在反应刚开始阶段,CO₂的吸收负荷较低,环丁砜的加入提高了CO₂在溶液中的物理溶解度,促进了贫相中DETA与CO₂的快速反应,继而又促进了气相CO₂的溶解。本文吸收剂展现的高吸收速率和大

吸收容量的双重特性,正是它们在交互作用下,相互影响的结果,因而比较适合低CO₂含量、大气体流量的工作环境。

DETA和环丁砜的相互促进,使得DETA/环丁砜/水相变吸收剂的初始CO₂吸收速率高于DETA水溶液。随着反应的进行,发生相分离,富液为上相,DETA中的活性成分减少,环丁砜也随着反应的进行逐渐向贫液中转移,吸收速率逐渐减小。这种分相行为并未降低CO₂的吸收通量,反而强化了相分离吸收剂的传质性能。同时,环丁砜取代水作为CO₂分离的胺溶剂,改变了气液平衡,从而最终通过水分蒸发大幅降低能耗^[27]。

4 结论

本文利用鼓泡反应器测量计算了DETA/环丁砜/水相变吸收剂和DETA水溶液的动力学参数,分析了相变吸收剂的动力学特性,主要结论如下:

1) 随着反应温度的升高,亨利常数增大,吸收速率和吸收容量减小。其中,拟合公式能够对不同温度下的反应速率常数做出准确的预测,可用于计算DETA/环丁砜/水溶液吸收CO₂的传质动力学参数,此时反应表观活化能 E_a 为32.48 kJ/mol。

2) 吸收剂的黏度 μ 随温度的升高而减小,随负载的增大而增加,其表观反应速率常数 k_{ov} 、传质速率 N_{CO_2} 和增强因子 E 同温度成正比,与负载成反比例;在323 K时,吸收效果最佳。

3) 环丁砜通过其物理活化作用和相分离特性,显著提升了DETA吸收CO₂的效率和性能,同时优化了溶液的吸收速率,展现出良好的协同效应。相变吸收剂的吸收速率、吸收容量均高于DETA水溶液;且具有吸收速率高和吸收容量大的双重特性,比较适合CO₂含量低、烟气量大的工况,有利于烟气高效捕碳的工业应用。

参考文献:

- [1] 刘大李,王聪,刘新伟,等.用于二氧化碳捕集的化学吸收剂研究进展[J].低碳化学与化工,2024,49(1):94-104.
LIU Dali, WANG Cong, LIU Xinwei, et al. Research advances in chemical absorbents for carbon dioxide capture [J]. Low Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(1): 94-104. (in Chinese)
- [2] PAPAPOPOULOS A I, TZIRAKIS F, TSIVINTZELIS I, et al. Phase-change solvents and

- processes for postcombustion CO₂ capture: A detailed review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(13): 5088-5111.
- [3] XU M M, WANG S J, XU L Z. Screening of physical-chemical biphasic solvents for CO₂ absorption [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 85: 199-205.
- [4] 洪淑敏, 胡兴, 郑壮壮, 等. 高效 3AP-DMEA-正丁醇-水相分离 CO₂ 吸收剂的开发[J]. *能源环境保护*, 2024, 38(3): 100-108.
HONG Shumin, HU Xing, ZHENG Zhuangzhuang, et al. Development of high-efficiency 3AP-DMEA-n-butanol water phase separation CO₂ absorbent [J]. *Energy and Environmental Protection*, 2024, 38(3): 100-108. (in Chinese)
- [5] 刘飞. 胺基两相吸收剂捕集二氧化碳机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [6] 唐建峰, 陈洁, 桑伟, 等. MDEA/正丁醇/水相变吸收剂的 CO₂ 吸收性能及动力学特性[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(5): 115-124.
TANG Jianfeng, CHEN Jie, SANG Wei, et al. CO₂ absorption properties and kinetics characteristics of MDEA/n-butanol/water phase change absorbent [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(5): 115-124. (in Chinese)
- [7] 田志杰. 环丁砜/MEA 相变体系吸收 CO₂ 反应动力学研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2019.
- [8] 罗沁澜, 冯斌, 强磊, 等. 复合胺砜溶液吸收 CO₂ 传质动力学研究[J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(8): 1763-1768.
LUO Qinlan, FENG Bin, QIANG Lei, et al. Mass transfer and kinetics of CO₂ absorption in aqueous MDEA/DMSO solutions [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2018, 39(8): 1763-1768. (in Chinese)
- [9] 于松华. 湿壁塔中新型相变溶剂吸收 CO₂ 反应动力学研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2018.
- [10] WANG L D, YU S H, LI Q W, et al. Performance of sulfolane/DETA hybrids for CO₂ absorption: Phase splitting behavior, kinetics and thermodynamics [J]. *Applied Energy*, 2018, 228: 568-576.
- [11] 连之伟, 孙德兴. 热质交换原理与设备[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011: 60-61.
- [12] 仲伟龙. CO₂ 化学吸收技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [13] 宿辉, 崔琳. 二氧化碳的吸收方法及机理研究[J]. *环境科学与管理*, 2006, 31(8): 79-81.
SU Hui, CUI Lin. Research on absorption method and mechanism of carbon dioxide [J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31(8): 79-81. (in Chinese)
- [14] 王挹薇, 张成芳, 钦淑均. MDEA 溶液吸收 CO₂ 动力学研究[J]. *化工学报*, 1991, 42(4): 466-474.
WANG Yiwei, ZHANG Chengfang, QIN Shujun. Kinetics study on absorption of carbon dioxide in aqueous MDEA [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 1991, 42(4): 466-474. (in Chinese)
- [15] 张云, 李水娥, 李冰, 等. DETA 溶液脱除烟气中 CO₂ 的试验研究[J]. *现代机械*, 2013(1): 74-76.
ZHANG Yun, LI Shui'e, LI Bing, et al. Study on flue gas decarburization through DETA solution [J]. *Modern Machinery*, 2013(1): 74-76. (in Chinese)
- [16] 张艺峰. 相变溶剂吸收二氧化碳反应的动力学研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2019.
- [17] DANCKWERTS P V. The reaction of CO₂ with ethanolamines [J]. *Chemical Engineering Science*, 1979, 34(4): 443-446.
- [18] LADDHA S S, DIAZ J M, DANCKWERTS P V. The N₂O analogy: The solubilities of CO₂ and N₂O in aqueous solutions of organic compounds [J]. *Chemical Engineering Science*, 1981, 36(1): 228-229.
- [19] VERSTEEG G F, VAN SWAAIJ W P M. Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1988, 33(1): 29-34.
- [20] PACHECO M A. Mass transfer, kinetics and rate-based modeling of reactive absorption [D]. Austin: The University of Texas at Austin, 1998.
- [21] 沈丽, 刘凡, 沈遥, 等. 新型 AEP-相变吸收剂捕集 CO₂ 研究[J]. *高校化学工程学报*, 2021, 35(6): 1067-1072.
SHEN Li, LIU Fan, SHEN Yao, et al. Study on novel AEP-based biphasic solvents for CO₂ capture [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2021, 35(6): 1067-1072. (in Chinese)
- [22] HARTONO A, SVENDSEN H F. Kinetics reaction of primary and secondary amine group in aqueous solution of diethylenetriamine (DETA) with carbon dioxide [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 853-859.
- [23] 吴思, 赫佳琳, 唐思扬, 等. 搅拌式反应器用于测定乙醇胺溶液吸收 CO₂ 动力学研究[J]. *应用化工*, 2025, 54(2): 322-329.
WU Si, HE Jialin, TANG Siyang, et al. Study on the kinetics of CO₂ absorption using MEA solution in

- stirred tank reactor [J]. Applied Chemical Industry, 2025, 54(2): 322-329. (in Chinese)
- [24] ABOUDHEIR A, TONTIWACHWUTHIKUL P, CHAKMA A, et al. Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(23/24): 5195-5210.
- [25] LUO X, HARTONO A, SVENDSEN H F. Comparative kinetics of carbon dioxide absorption in unloaded aqueous monoethanolamine solutions using wetted wall and string of discs columns [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 82: 31-43.
- [26] LUO W L, GUO D F, ZHENG J H, et al. CO₂ absorption using biphasic solvent: Blends of diethylentriamine, sulfolane, and water [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 53: 141-148.
- [27] GUO C Y, WEI F J, DING T, et al. Multistage network DEA: Decomposition and aggregation weights of component performance [J]. Computers & Industrial Engineering, 2017, 113: 64-74.