

有机胺基氨基酸盐吸收剂的沼气 CO₂ 分离特性*

晏水平 贺清尧 蔡凯 艾平 王媛媛 张衍林

(华中农业大学工学院, 武汉 430070)

摘要: 在鼓泡式 CO₂ 吸收和再生装置中对有机胺基氨基酸盐吸收剂的沼气 CO₂ 吸收和再生特性进行了研究,并与乙醇胺(MEA)和哌嗪(PZ)进行了对比。试验中,气相为典型的模拟沼气氛围(CO₂ 与 CH₄ 体积分数比为 4:6,常压),液相 CO₂ 吸收温度为 35℃,再生温度为 75℃,并辅以纯 CH₄ 作为吹扫气。结果表明:当达到 CO₂ 吸收和再生平衡时,质量分数为 30% 的 4 种乙醇胺基氨基酸盐吸收剂对 CO₂ 的净携带容量均优于 MEA,且乙醇胺基鸟氨酸盐(MEAORN)的 CO₂ 净携带容量最高(0.733 mol/mol),比第二位、质量分数为 15% 的 PZ 高 82.34%。同时,综合考虑能耗与投资成本,对吸收剂 CO₂ 分离成本的对比分析表明,MEAORN 和 PZ 的沼气 CO₂ 分离成本低于 MEA,而乙醇胺基氨基乙酸盐(MEAGLY)在大规模沼气提纯上具有替代 MEA 进行工程应用的潜能。

关键词: 沼气提纯 CO₂ 吸收 再生 化学吸收法 氨基酸

中图分类号: S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)06-0199-07

引言

以沼气为基础生产的生物天然气既能在一定程度上缓解天然气供应的不足,还能实现能源利用过程中 CO₂ 的近零排放^[1-2]。生物天然气制备的关键在于沼气中杂质的净化分离,尤其是 CO₂ 的高效、低成本脱除。在众多 CO₂ 分离技术中^[3-6],化学吸收法因具有高 CO₂ 分离效率、高净化气 CH₄ 体积分数、低 CH₄ 损失和操作简单等优点,成为现阶段可大型化的成熟沼气 CO₂ 分离技术之一^[1]。CO₂ 化学吸收法的关键在于吸收剂的筛选。与传统有机胺类吸收剂相比,通过氨基酸与 KOH 等无机强碱反应生成的无机型氨基酸盐吸收剂不仅具有与传统吸收剂可比的 CO₂ 吸收速率和携带负荷^[7],还具有无毒、环境友好、氧化降解小和无挥发损失等优点^[8],具备替代乙醇胺(Monoethanolamine, MEA)应用于实际的潜能^[9]。但无机型氨基酸盐在 CO₂ 吸收过程中易产生沉淀,会导致吸收塔和管道的堵塞^[10]。基于此,研究者提出了由有机胺与氨基酸反应生成的有机胺基氨基酸盐。研究表明,在烟气 CO₂ 分离中,其具有比无机型氨基酸盐更优异的 CO₂ 吸收性能^[11],且不会产生沉淀和腐蚀问题,同时再生总能耗也比 MEA 低^[12]。

因此,本文研究 MEA 基氨基乙酸盐(MEA-based glycinate, MEAGLY)、MEA 基肌氨酸盐(MEA-

based sarcosinate, MEASAR)、MEA 基脯氨酸盐(MEA-based L-prolinate, MEAPRO)和 MEA 基鸟氨酸盐(MEA-based L-ornithinate, MEAORN)的沼气 CO₂ 分离特性,与 MEA 和哌嗪(Piperazine, PZ)两种常规吸收剂进行对比,并从成本角度对吸收剂进行初步筛选。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 气体

吸收剂性能试验中,沼气由纯 CO₂ 和纯 CH₄ 混合而成,体积分数分别为 40% 和 60%,混合气体体积流量控制在 1.5 L/min(标准状态),压力为微正压。CO₂ 钢瓶气购置于武钢气体有限公司(纯度不小于 99.99%),CH₄ 钢瓶气由四川天一科技股份有限公司提供(纯度不小于 99.9%)。

1.1.2 化学吸收剂

有机胺基氨基酸盐 MEAGLY、MEASAR、MEAPRO 分别由物质量相同的 MEA 与氨基乙酸(Glycine)、肌氨酸(Sarcosine)和 L-脯氨酸(L-proline)中和反应而成,而 MEAORN 则由 L-鸟氨酸盐酸盐(L-ornithine hydrochloride)与 2 倍物质量的 MEA 中和反应而成。有机胺基氨基酸盐的配制及与 CO₂ 的反应机理可参见文献[13-14]。研究中也对 MEA 和 PZ 的沼气 CO₂ 分离特性进行对比研

收稿日期: 2013-05-22 修回日期: 2013-06-22

* 国家自然科学基金资助项目(51006044, 51376078)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2011PY007)

作者简介: 晏水平,副教授,主要从事沼气高质化利用及气体 CO₂ 分离技术研究, E-mail: yanshp@mail.hzau.edu.cn

究。化学吸收剂溶液由蒸馏水与纯吸收剂配制而成,且试验中除了 PZ 质量分数为 15% 外,其余吸收剂的质量分数均为 30%。

1.2 试验系统

吸收剂的沼气 CO₂ 吸收和再生试验系统如图 1 所示。试验中,吸收剂溶液恒定为 400 g,且吸收初始温度设置为 35℃,再生温度维持在 75℃,并采用 2 L/min(标准状态)的纯 CH₄ 气进行吹扫,强化 CO₂ 再生过程。

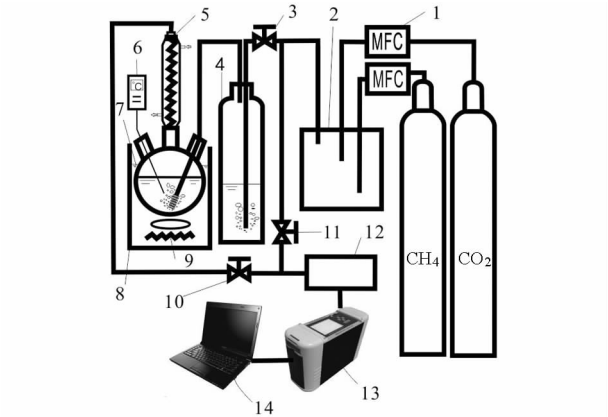


图 1 沼气 CO₂ 吸收和富 CO₂ 溶液再生系统

Fig. 1 Experimental setup of CO₂ absorption and regeneration from biogas

1. 质量流量计 2. 气体混合箱 3、10、11. 截止阀 4. 水饱和器
5. 蛇形冷凝管 6. 温控仪 7. CO₂ 吸收和再生反应器 8. 恒温水浴 9. 磁力搅拌器 12. 干燥器 13. 沼气分析仪 14. 数据存储计算机

沼气 CO₂ 吸收时,CH₄ 和 CO₂ 气体通过质量流量计 MFC(D07-7B 型,北京七星华创电子股份有限公司)控制流量后,进入到气体混合箱中进行充分混合,在水饱和器中达到饱和后进入 CO₂ 吸收和再生反应器,在其中进行鼓泡吸收。反应器置于恒温水浴中,水浴温度控制为(35±0.1)℃。净化气经蛇形冷凝管冷凝和干燥器干燥后由沼气分析仪进行气体成分分析(Gas-board 3200L 型红外沼气分析仪,武汉四方光电科技有限公司),并每隔 5~10 s 将数据存储于计算机中。当出口气体中 CO₂ 体积分数大于 39% 时即可认为吸收液达到 CO₂ 吸收平衡,此时停止 CO₂ 吸收,转为再生过程。再生过程中,先对溶液进行升温,当温度达到 50℃ 时开启 CH₄ 气进行吹扫,并检测干燥后的吹扫气的气体成分。当吹扫气中 CO₂ 体积分数小于 1% 并保持 5 min 以上时,即可认为吸收剂溶液基本达到再生平衡,可结束再生操作。

1.3 数据处理方法

以吸收剂不同 CO₂ 负荷下的沼气 CO₂ 吸收速率和再生速率作为评价指标。CO₂ 吸收速率、再生

速率及溶液 CO₂ 负荷的详细推导过程参见文献[15],计算式为

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2,\text{in}} - \frac{\phi_{\text{CO}_2,\text{out}} n_{\text{CH}_4,\text{abs}}}{1 - \phi_{\text{CO}_2,\text{out}}}}{m} \tag{1}$$

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{\int_0^t m R_{\text{CO}_2} dt}{N} \text{ 或 } \alpha_{\text{abs}} = \frac{\int_0^t m R_{\text{CO}_2} dt}{V} \tag{2}$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{\phi_{\text{CO}_2,\text{out}} n_{\text{CH}_4,\text{str}}}{m(1 - \phi_{\text{CO}_2,\text{out}})} \tag{3}$$

$$\alpha_{\text{str}} = \frac{\int_0^{t_0} m R_{\text{CO}_2} dt - \int_0^t m S_{\text{CO}_2} dt}{N} \text{ 或 } \alpha_{\text{str}} = \frac{\int_0^{t_0} m R_{\text{CO}_2} dt - \int_0^t m S_{\text{CO}_2} dt}{V} \tag{4}$$

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{R}} - \alpha_{\text{L}} \tag{5}$$

式中 R_{CO_2} ——吸收液对沼气中 CO₂ 的吸收速率, mol/(kg·s)

S_{CO_2} ——吸收液 CO₂ 再生速率, mol/(kg·s)

m ——吸收剂溶液的质量, kg

$n_{\text{CO}_2,\text{in}}$ ——沼气进口中 CO₂ 流量, mol/s

$\phi_{\text{CO}_2,\text{out}}$ ——气体出口中 CO₂ 体积分数, %

$n_{\text{CH}_4,\text{abs}}$ ——混合气体中 CH₄ 量, mol/s

$n_{\text{CH}_4,\text{str}}$ ——再生过程中 CH₄ 吹扫量, mol/s

α_{abs} ——吸收时吸收剂 CO₂ 负荷, mol/mol 或 mol/L

α_{str} ——再生时吸收剂 CO₂ 负荷, mol/mol 或 mol/L

α_{R} ——CO₂ 吸收饱和下吸收剂 CO₂ 负荷, mol/mol 或 mol/L

α_{L} ——再生平衡下吸收剂 CO₂ 负荷, mol/mol 或 mol/L

$\Delta\alpha$ ——吸收-再生循环中 CO₂ 净携带量, mol/mol 或 mol/L

t ——吸收或再生时间, s

t_0 ——达到吸收平衡时的吸收总时间, s

N ——吸收剂物质的量, mol

V ——溶液体积, L

2 结果与讨论

2.1 试验系统稳定性与可靠性

以总质量为 400 g、质量分数为 20% 的脯氨酸钾溶液(由物质的量相同的 L-脯氨酸和 KOH 反应中和而成)为吸收剂进行 2 次典型沼气氛围下 CO₂ 吸收试验,以验证系统的稳定性和可靠性,如图 2 所示。试验吸收温度为 35℃,沼气总流量为 3 L/min。

从图2中可看出,2次独立试验中,CO₂吸收速率随CO₂负荷变化趋势基本一致,且在整个CO₂负荷范围内,2次试验的吸收速率差距均在±5%以内,且最终的富液CO₂负荷差距约为1.2%,这说明本系统可靠和稳定。因此,后续的试验研究可无需重复即能获得吸收剂的沼气CO₂吸收特性参数。同时,CO₂吸收结束后最终富液的3次CO₂负荷实测值(测试方法详见文献[16])分别为0.848、0.812和0.816 mol/mol,与式(2)理论计算值0.859 mol/mol的最大差距在6%以内,吻合较好,说明可直接采用CO₂负荷理论计算值来替代实际值。另外,图2也显示,在CO₂负荷低于0.5 mol/mol区段,气体成分采样分析时间间隔为30 s/次时,CO₂负荷计算值的间距约为0.05 mol/mol,部分CO₂负荷时溶液的CO₂吸收特性并未得到体现,但当间隔降为5 s/次时,CO₂负荷间距则降为0.01 mol/mol,能很好地覆盖该区段内的所有CO₂负荷值。因此,本研究中的气体成分采样分析时间间隔定为5~10 s/次。

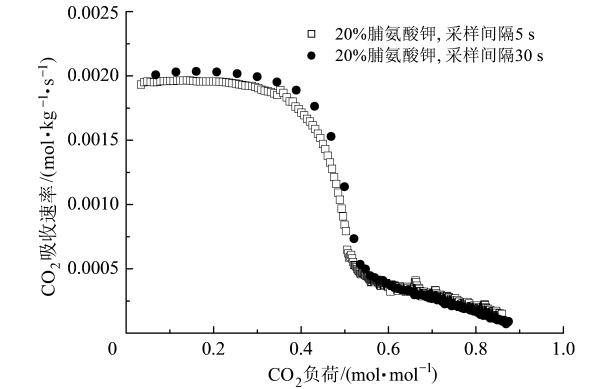


图2 系统稳定性与可靠性

Fig.2 Stability and reliability of experimental system

2.2 吸收剂的沼气CO₂吸收和再生特性

2.2.1 沼气CO₂吸收特性

不同CO₂负荷下,MEA基氨基酸盐吸收剂对沼气中CO₂的吸收速率如图3所示。图3显示,在CO₂的最大吸收速率指标上,4种有机胺基氨基酸盐吸收剂均略低于传统的MEA和PZ,这可能与有机胺基氨基酸盐的粘度较高有关^[13]。图3还显示,MEA、MEAGLY、MEASAR和MEAPRO表现出相同的CO₂吸收速率变化规律,且当CO₂负荷超过0.4 mol/mol时,CO₂吸收速率会急剧下降,并在0.5~0.6 mol/mol时均基本达到吸收平衡。而PZ可以在0~0.8 mol/mol范围内保持高的CO₂吸收速率,只有当负荷超过0.8 mol/mol时才会出现急剧下降,并在0.907 mol/mol时达到吸收平衡。值得注意的是,虽然MEAORN的最高CO₂吸收速率相对较低,但是当CO₂负荷超过0.5 mol/mol时,其吸收

速率要高于MEA、MEAGLY、MEASAR和MEAPRO,并且在负荷大于0.9 mol/mol时超过PZ。同时,在整个CO₂负荷区域内,MEAORN的CO₂吸收速率呈现出缓慢下降的趋势,并在1.265 mol/mol时达到吸收平衡。因此,如从整个负荷范围内的CO₂吸收速率稳定性与最终富液CO₂负荷看,PZ、MEAORN和MEASAR值得关注。

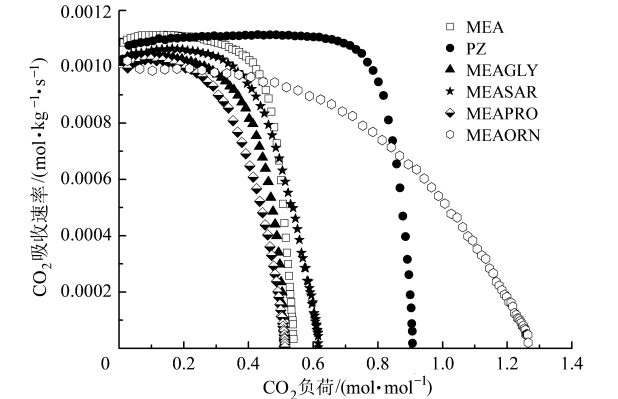


图3 不同CO₂负荷下吸收剂的吸收速率

Fig.3 Absorption rate curves at different CO₂ loadings

2.2.2 再生特性

达到CO₂吸收平衡后的6种吸收剂富CO₂溶液的再生特性曲线如图4所示。达到再生平衡状态时,MEAGLY能获得最低的贫液CO₂负荷(0.232 mol/mol),而MEAORN的贫液负荷最高(0.532 mol/mol)。同时,根据反应过程^[13],MEAGLY、MEASAR、MEAPRO和MEA均为一元胺,但前三者的再生平衡CO₂负荷均小于MEA,再考虑CO₂吸收过程中其所获得的富液CO₂负荷相近,表明MEAGLY、MEASAR和MEAPRO对温度变化的敏感性要优于MEA,将会获得比MEA更高的CO₂净循环携带量,如表1所示。而作为多元胺类吸收剂的PZ和MEAORN,其贫液CO₂负荷虽然高于MEA,但是由于吸收过程中其能获得更高的平衡CO₂负荷,因而PZ和MEAORN的CO₂净循环携带

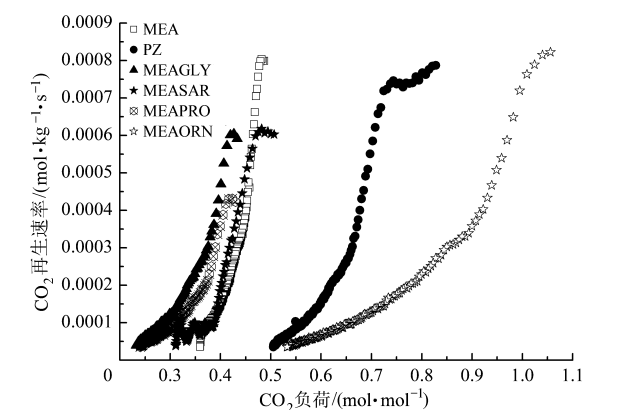


图4 不同CO₂负荷下吸收剂的再生速率

Fig.4 Desorption rate curves at different CO₂ loadings

表 1 吸收剂吸收-再生特性

Tab.1 Absorption – desorption performance for different solvents

吸收剂	贫液 CO ₂ 负荷 α _L		富液 CO ₂ 负荷 α _R		吸收速率/(mol·(kg·s) ⁻¹)		再生速率/(mol·(kg·s) ⁻¹)		CO ₂ 循环携带量	
	mol/mol	mol/L	mol/mol	mol/L	α _L	90% α _R	α _L	90% α _R	mol/mol	mol/L
MEA	0.395	1.797	0.539	2.693	0.001 03	0.000 740	3.530 × 10 ⁻⁵	0.000 800	0.144	0.896
PZ	0.505	0.881	0.907	1.583	0.001 11	0.000 915	3.568 × 10 ⁻⁵	0.000 772	0.402	0.702
MEAGLY	0.232	0.554	0.511	1.216	0.001 01	0.000 591	3.682 × 10 ⁻⁵	0.000 605	0.279	0.662
MEASAR	0.311	0.653	0.616	1.295	0.000 98	0.000 407	3.265 × 10 ⁻⁵	0.000 620	0.305	0.642
MEAPRO	0.241	0.431	0.513	0.919	0.000 91	0.000 380	3.492 × 10 ⁻⁵	0.000 434	0.271	0.488
MEAORN	0.532	0.589	1.265	1.399	0.001 03	0.000 302	3.454 × 10 ⁻⁵	0.000 831	0.733	0.810

量也大大高于 MEA(表 1)。

Meldon 认为,吸收剂的筛选更应关注吸收-再生循环过程的 CO₂ 净携带量^[17]。因此,如果单从这一角度考虑,所试验的 4 种有机胺基氨基酸盐吸收剂均值得关注。在此以 MEA 为基准,也对有机胺基氨基酸盐 and 无机型氨基酸盐吸收剂的相对 CO₂ 净携带量进行对比研究,如图 5 所示。图 5 中,氨基乙酸钾 (Potassium glycinate, PG)、肌氨酸钾 (Potassium sarcosinate, PS)、脯氨酸钾 (Potassium L-proline, PP) 和鸟氨酸钾 (Potassium L-ornithine, PO) 的数据源于文献[15]。显然,与 MEA 相比,除 PP 外,其他吸收剂的 CO₂ 净循环携带量均增加,同时对于同源氨基酸而言,有机胺基氨基酸盐吸收剂的 CO₂ 净循环携带量增幅比无机型氨基酸盐更大,说明有机胺基氨基酸盐吸收剂对沼气 CO₂ 的吸收性能将比传统氨基酸盐吸收剂更优,与 Aronu 等结论一致^[11]。

另外,图 3 和图 4 还反映出经过吸收和再生循环后,吸收剂 CO₂ 吸收能力的损失由大到小依次为: MEA (73.3%)、PZ (55.7%)、MEASAR (50.4%)、MEAPRO (47%)、MEAGLY (45.5%)、MEAORN(42.1%)。

2.2.3 平均吸收速率和再生速率

相对于吸收剂的吸收-再生 CO₂ 净循环携带量 Δα,单位 CO₂ 分离所需的吸收液循环质量流量可能更适合于工程实际,因为吸收塔和再生塔的尺寸均与吸收液流量呈正相关,且再生过程中的溶液显热需求也正比于吸收液流量^[17]。而吸收液流量不仅与 Δα 有关,还与吸收剂种类和质量分数有关,估算式为

$$Q=\frac{M_{abs}}{\Delta\alpha w}$$

(6)

式中 Q——单位 CO₂ 分离所需吸收液循环质量流量,kg/mol

M_{abs}——吸收剂分子量,kg/mol

w——吸收剂溶液的质量分数,%

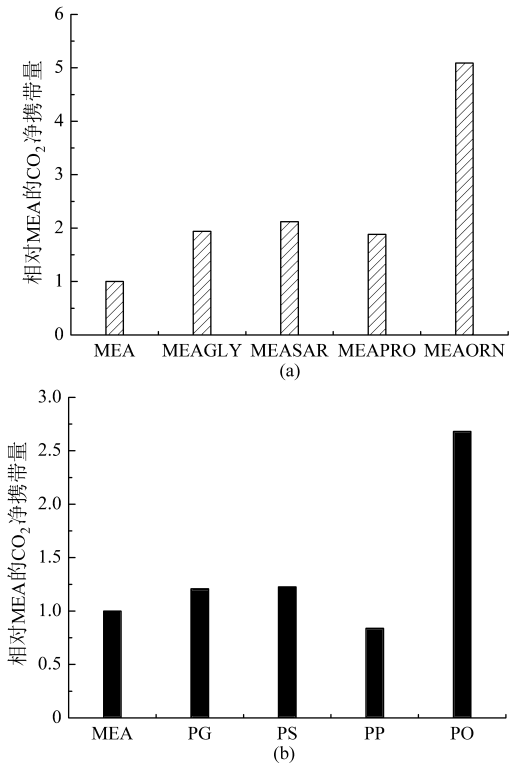


图 5 不同类型氨基酸盐吸收剂的 CO₂ 净携带量对比

Fig.5 Comparison of net cyclic CO₂ loadings of different types of amino acid salts

(a) 本研究 (b) 文献[15]

同样,在实际工程中,也看重贫、富液 CO₂ 负荷下吸收剂的 CO₂ 吸收和再生速率,均希望越大越好,因为速率越高,吸收塔和再生塔的总体高度将越低。但在实际吸收过程中,吸收剂达不到 CO₂ 吸收平衡,实际富液 CO₂ 负荷一般为 90% α_R^[18]。因此,可选择 α_L 和 90% α_R 状态下的吸收和再生速率(表 1)的对数平均值来综合表征总体的吸收和再生速率。

吸收液的循环质量流量与沼气 CO₂ 平均吸收和再生速率如图 6 所示。虽然有机胺基氨基酸盐吸收剂的 CO₂ 净循环携带量均高于 MEA,但却仅有 MEAORN 的单位 CO₂ 分离吸收液循环质量流量低于 MEA,同时 PZ 的溶液循环流量也略高于 MEA。这说明未来的 CO₂ 化学吸收剂筛选时除了重点考

考虑吸收剂的 CO₂ 净循环携带量外,还应考虑到吸收剂的分子量影响。从图 6 中还可看出,虽然 MEAORN 的平均吸收速率最低,但考虑到其溶液需求量最小,因此其吸收塔投资可能与 MEA 可比。同时,其具有最高的再生速率,说明 MEAORN 的再生塔投资将低于 MEA。PZ 的平均 CO₂ 吸收速率高于 MEA,而再生速率略低于 MEA,因而 PZ 的综合性能要优于 MEA。因此,MEAORN 和 PZ 的沼气 CO₂ 分离系统投资可能将低于 MEA。同样,无论从溶液循环流量,还是从平均吸收和再生速率来考虑,其他 3 种有机胺基氨基酸盐吸收剂均差于 MEA。

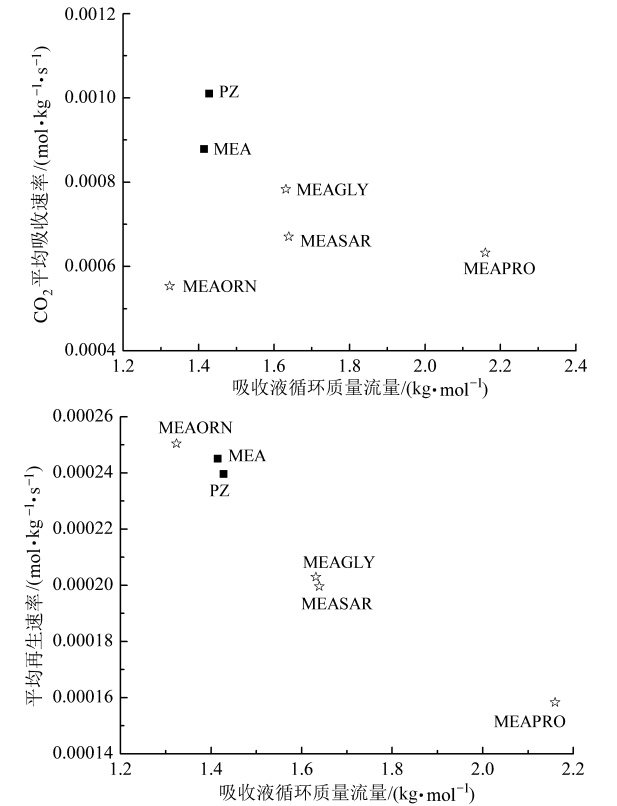


图 6 不同吸收剂的 CO₂ 平均吸收和再生速率
Fig. 6 Averaged absorption and desorption rates of different solvents

2.3 吸收反应热

由于吸收剂与 CO₂ 的化学反应属于放热反应,因而在吸收过程中,随着 CO₂ 吸收的进行,溶液温度会逐渐升高。但随着活性吸收剂分子数量的降低和热损失,在吸收后期溶液温度会逐渐下降,从而在整个 CO₂ 吸收过程中会形成溶液温度先升高后降低的温度“凸点”现象^[19]。图 7 为所研究的 6 种吸收剂溶液温度随 CO₂ 负荷的变化情况。吸收剂的最高升温幅度由大到小依次为: MEA、MEASAR、MEAPRO、PZ、MEAORN、MEAGLY。虽然此处溶液温度变化量并不能精确反映出吸收剂与 CO₂ 之间的实际吸收反应热,但其温升曲线在初始线性阶段

的斜率依然可以用于表征平均反应热大小。如果以 MEA 的反应热为基础,则其他吸收剂的相对反应热指数 ΔH 为: 1.18 (MEASAR)、1.15 (MEAPRO)、1.00 (MEA)、0.85 (MEAGLY $\approx$ PZ)、0.63 (MEAORN)。

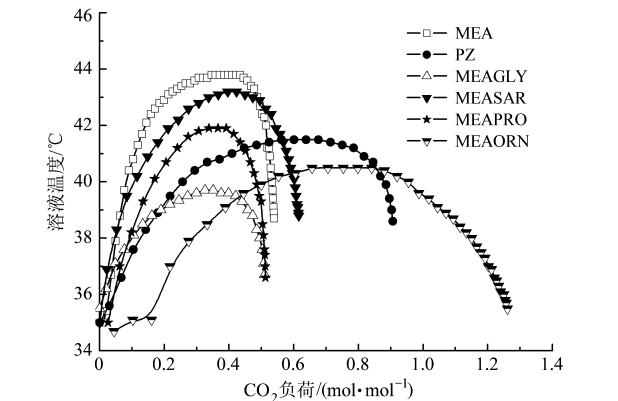


图 7 沼气 CO₂ 吸收过程中溶液温度的变化趋势
Fig. 7 Temperature variation trend of solvents in CO₂ absorption stage

2.4 吸收剂综合性能评估

选择化学吸收法进行沼气 CO₂ 分离,CO₂ 分离成本将是影响生物天然气生产成本的最主要因素,因而吸收剂筛选的最主要指标为 CO₂ 分离成本。CO₂ 分离成本 C 主要由年度运行成本 C_1 和总投资折旧费 C_2 两部分组成^[6],而年度运行成本中最大的影响因素是再生热需求费用^[6],总投资中吸收和再生塔则是最主要的支出^[20]。显然,当再生所需的饱和水蒸气价格一定时,再生热费用正比于吸收剂循环流量和吸收反应热。同样,吸收和再生塔投资也正比于吸收剂循环流量,但与平均吸收和再生速率呈反比。因此,为了方便进行对比,对 C_1 和 C_2 的计算进行简化

$$C_1 \propto \frac{M_{\text{abs}} \Delta H}{\Delta \alpha w} \tag{7}$$

$$C_2 \propto \frac{M_{\text{abs}}}{\Delta \alpha w R_{\text{CO}_2} S_{\text{CO}_2}} \tag{8}$$

式中 ΔH ——吸收剂与 CO₂ 反应热指数
 R_{CO_2} —— α_L 和 90% α_R 下吸收剂的沼气 CO₂ 平均吸收速率, mol/(kg·s)
 S_{CO_2} —— α_L 和 90% α_R 下吸收剂的平均再生速率, mol/(kg·s)

同时,受制于沼气生产的规模,CO₂ 分离成本中投资折旧 C_2 所占的比例将会发生变化,且规模越大,投资所占比例将越小^[6]。因此,在此考虑了 3 种可能情况,如图 8 所示。值得注意的是,此处沼气 CO₂ 分离成本只用于吸收剂之间的定性比较,并不

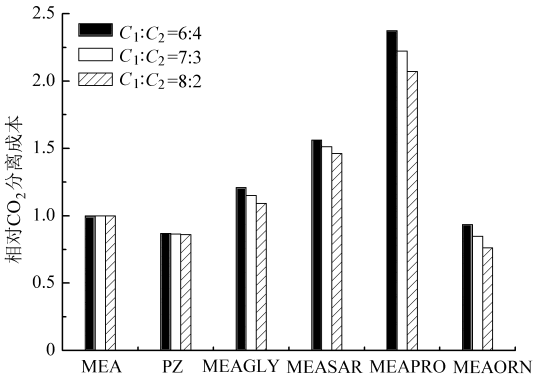


图8 吸收剂的沼气CO₂分离成本对比

Fig.8 Comparison of CO₂ removal cost from biogas

能反映其实际成本大小。

与 MEA 吸收剂相比,MEAORN 和 PZ 的沼气 CO₂ 分离成本均低于 MEA,具有取代 MEA 应用于实际的潜能。同时,与 PZ 相比,MEAORN 更适合于中大规模的沼气 CO₂ 分离。而对于其他 3 种吸收剂,CO₂ 分离成本均高于 MEA。但在较大规模 CO₂ 分离情况下,MEAGLY 的 CO₂ 分离成本与 MEA 相当。同时考虑到其独特优点^[12],可认为 MEAGLY

在大规模沼气 CO₂ 分离情况下能替代 MEA 使用。

3 结论

(1) 6 种吸收剂对沼气中 CO₂ 吸收性能表明,在 35℃ 吸收温度下,MEAORN 能获得最高的平衡 CO₂ 吸收负荷,为 1.265 mol/mol, PZ 其次,为 0.907 mol/mol。

(2) 吸收剂对 CO₂ 的净携带量由大到小依次为: MEAORN (0.733 mol/mol)、PZ (0.402 mol/mol)、MEASAR(0.305 mol/mol)、MEAGLY (0.279 mol/mol) ≈ MEAPRO(0.271 mol/mol)、MEA(0.144 mol/mol)。

(3) 吸收剂与 CO₂ 之间反应热由大到小依次为: MEASAR、MEAPRO、MEA、MEAGLY ≈ PZ、MEAORN。

(4) 从 CO₂ 分离成本角度对吸收剂进行了筛选,相对于 MEA,无论在何种沼气规模,MEAORN 和 PZ 均具有更低的 CO₂ 分离成本,而 MEAGLY 只有在大规模沼气提纯情况下才可能替代 MEA 进行实际应用。

参 考 文 献

1 Rychkebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(5): 1633 – 1645.

2 何沙,陈东升,李清林,等. 沼气现代化发展战略思考[J]. 中国沼气,2009(2):26 – 30.
He Sha, Chen Dongsheng, Li Qinglin, et al. Strategic thinking on biogas modernization development [J]. China Biogas, 2009(2): 26 – 30. (in Chinese)

3 Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2009, 3(1): 42 – 71.

4 杨海燕,李文哲,张鸿琼. CH₄/CO₂ 混合气中 CH₄ 的变压吸附法提纯试验[J]. 农业机械学报,2013,44(3):119 – 123.
Yang Haiyan, Li Wenzhe, Zhang Hongqiong. Purification of CH₄ from CH₄/CO₂ mixture by pressure swing adsorption [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(3):119 – 123. (in Chinese)

5 Zhang Y, Sunarso J, Liu S M, et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: a review [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 12(1): 84 – 107.

6 晏水平,陈竞翱,艾平,等. 利用膜吸收技术分离沼气中 CO₂ [J]. 农业工程学报,2012,28(11):197 – 204.
Yan Shuiping, Chen Jing'ao, Ai Ping, et al. CO₂ removal from biogas by using membrane absorption technology[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(11): 197 – 204. (in Chinese)

7 晏水平,陈竞翱,徐明亮,等. 自然型氨基酸及其钾盐的 CO₂ 吸收和再生特性[J]. 环境科学,2012,33(6):195 – 202.
Yan Shuiping, Chen Jing'ao, Xu Mingliang, et al. CO₂ absorption and regeneration performance of a natural amino acid and its potassium salt[J]. Environmental Science, 2012, 33(6): 195 – 202. (in Chinese)

8 Kumar P S, Hogendoorn J A, Feron P H M, et al. New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas streams using membrane contactors[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(9): 1639 – 1651.

9 Simons K, Nijmeijer K, Mengers H, et al. Highly selective amino acid salt solutions as absorption liquid for CO₂ capture in gas-liquid membrane contactors[J]. Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 2010, 3(8):939 – 947.

10 Majchrowicz M E, Brilman D W F, Groeneveld J. Precipitation regime for selected amino acid salts for CO₂ capture from flue gases[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 979 – 984.

11 Aronu U E, Svendsen H F, Hoff K A. Investigation of amine amino acid salts for carbon dioxide absorption[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4(5):771 – 775.

12 Aronu U E, Svendsen H F, Hoff K A, et al. Pilot plant study of 3-(methylamino)propylamine sarcosine for post-combustion CO₂ capture[C]//Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium, 2010, 2: 339 – 348.

13 Aronu U E, Hartono A, Svendsen H F. Density, viscosity, and N₂O solubility of aqueous amino acid salt and amine amino acid salt solutions[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 45(1): 90 – 99.

14 Aronu U E, Hartono A, Svendsen H F. Kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous amine amino acid salt: 3-

- (methylamino)propylamine/sarcosine solution[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(23): 6109 – 6119.
- 15 晏水平, 陈竞翱, 贺清尧, 等. 氨基酸盐吸收剂的沼气 CO₂ 吸收特性[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2012, 40(增刊 2): 127 – 133.
Yan Shuiping, Chen Jing'ao, He Qingyao, et al. Performance of CO₂ absorption from biogas by using novel amino acid salts[J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2012, 40 (Supp. 2): 127 – 133. (in Chinese)
- 16 Yan Shuiping, Fang Mengxiang, Luo Zhongyang, et al. Regeneration of CO₂ from CO₂-rich alkanolamines solution by using reduced thickness and vacuum technology: regeneration feasibility and characteristic of thin-layer solvent [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1): 515 – 523.
- 17 Meldon J H. Amine screening for flue gas CO₂ capture at coal-fired power plants: should the heat of desorption be high, low or in between? [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2011, 1(1): 55 – 63.
- 18 Aronu U E, Hoff K A, Svendsen H F. CO₂ capture solvent selection by combined absorption – desorption analysis[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89(8): 1197 – 1203.
- 19 Kvamsdal H M, Rochelle G T. Effects of the temperature bulge in CO₂ absorption from flue gas by aqueous monoethanolamine [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(3): 867 – 875.
- 20 Abu-Zahra M R M, Niederer J P M, Feron P H M, et al. CO₂ capture from power plants. Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, 1(2): 135 – 142.

Performance of CO₂ Removal from Biogas by Using Amine-based Amino Acid Salts

Yan Shuiping He Qingyao Cai Kai Ai Ping Wang Yuanyuan Zhang Yanlin
(College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Amine based amino acid salts were investigated in this study by using a bubbling CO₂ absorption and regeneration reactor to assess their CO₂ absorption performance from the simulated biogas and regeneration characteristics. In addition, monoethanolamine (MEA) and piperazine (PZ) were also experimented to compare with these amine based amino acid salts. In the experiments, the typical biogas consisting of 40% CO₂ and 60% CH₄ was used under the ambient circumstance, while 35°C and 75°C were adopted to act as the absorption and regeneration temperatures of solvents, respectively. And pure CH₄ was also used to act as the sweeping gas during CO₂ regeneration stage. The results showed that when the equilibrium CO₂ absorption and regeneration statuses were reached, the net CO₂ cyclic capacities of all the four MEA-based amino acid salts were higher than MEA, and MEA-based L-ornithinate (MEAORN) with 30% weight fraction owned the highest value (about 0.733 mol/mol), which was approximate 82.43% higher than PZ with 15% weight fraction gaining the second higher CO₂ cyclic capacity. Furthermore, CO₂ removal costs from biogas of different absorbents were assessed and compared when considering the regeneration energy consumption and investment of absorber and desorber. Results showed that no matter the scale of CO₂ absorption plant was taken into application, the CO₂ removal costs of MEAORN and PZ might be less than MEA. And MEAGLY might have the potential to act as the most promising alternative to replace MEA in the large-scale biogas upgrading plants.

Key words: Biogas purification CO₂ absorption Regeneration Chemical absorption process Amino acid