

使用 TOC/TN 评价胺类水溶液吸收 CO<sub>2</sub>

田中美奈子

## 特点描述

- ◆ 可使用 TOC-L, 评价通过胺类溶液分离、回收温室效应气体 CO<sub>2</sub> 的过程。
- ◆ 通过对胺类溶液进行 IC 测定, 可求出溶解 CO<sub>2</sub> 和碳酸氢离子浓度等无机碳浓度。
- ◆ 也可通过 TOC/TN 测定, 进行胺类溶液的浓度管理。

## 简介

近年来温室效应成为一大问题, 主要由大气中的温室效应气体增加所导致, 其中 CO<sub>2</sub> 可能对全球范围内的生态体系产生影响。作为应对措施, 目前正在对分离、回收 CO<sub>2</sub>, 转化为有价值物品二次利用的技术 (CCS 或 CCUS) 进行研究, 以实现碳中和。

CO<sub>2</sub> 的回收方法包括化学吸收法、物理吸收法、膜分离法等, 根据排放源的 CO<sub>2</sub> 浓度和压力等物理性质选择最佳方法。

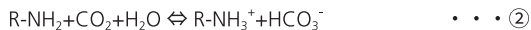
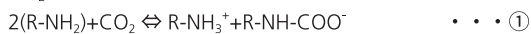
其中通过与 CO<sub>2</sub> 的化学反应强力结合, 使用胺类溶液的化学吸收法具有较强反应性, 具有可适用于燃烧排气等低分压 CO<sub>2</sub> 的优点, 目前正在开展各种研究。

本文介绍了在岛津总有机碳分析仪 TOC-L 中增加总氮单元 TNM-L, 进行胺类溶液的 CO<sub>2</sub> 吸收量测定及胺类溶液的 TN 测定和 TOC 测定。

## 分析方法

胺类溶液准备了 2- 胺基 -2- 甲基 -1- 丙醇 [ 简称 AMP、化学式 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OH ] 及单乙醇胺 [ 简称 MEA、化学式 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ] 等 2 种溶液。AMP 使用纯水稀释, 制备为 20 wt%, MEA 制备为 30 wt%。

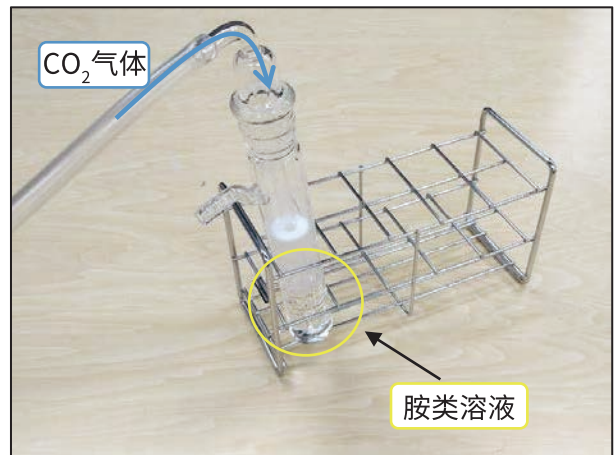
胺类与 CO<sub>2</sub> 的反应中包括以下①和②所示两种途径 (1 级胺类 R-NH<sub>2</sub> 的情况)。



MEA 由于价格低廉, 与 CO<sub>2</sub> 的反应性较强, 因而得到广泛利用, 但由于以①的反应为主, 因此胺基分子与 CO<sub>2</sub> 分子的计量比为 2 比 1, 与 CO<sub>2</sub> 的反应热量增加, CO<sub>2</sub> 回收时消耗较多能量。

另一方面, AMP 的胺基周围结合有膨胀性取代基, 因此不易发生①, 以②为主反应。②的反应中胺基分子与 CO<sub>2</sub> 分子的计量比为 1 比 1, 因此可抑制 CO<sub>2</sub> 回收能量的消耗量, 同时 AMP 还具有 CO<sub>2</sub> 吸收速度较快的优点。

此次如图 1 所示, 在此 2 种胺类溶液中流过 CO<sub>2</sub> 进行吸收, 准备了样品。

图1 胺类溶液的CO<sub>2</sub>吸收试验状态

将 20.6 mL 胺类溶液装入冲击式吸收管, 从 4.74 vol% CO<sub>2</sub> (in N<sub>2</sub>) 气瓶流入 CO<sub>2</sub> 气体约 2 个小时, 流量为 100 mL/min, 吸收 CO<sub>2</sub>。胺类溶液所吸收的部分 CO<sub>2</sub> 通过②的反应, 以碳酸氢根离子的形式存在。

通过 TOC-L 评价了这些样品。TOC-L 具有分别定量样品中有机碳 (Total Organic Carbon: TOC) 和无机碳 (Inorganic Carbon: IC) 的功能。IC 测定的原理是通过氧化样品, 将样品中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 转化为溶解 CO<sub>2</sub> 的形式, 之后利用干净气体提取, 通过红外线式 CO<sub>2</sub> 检测器进行定量。利用此原理, 可不受 CO<sub>2</sub> 吸收量中所含源自胺类的碳的影响, 定量 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的碳量。此外, 增加选配的总氮单元 TNM-L 后, 可测定样品的总氮 (Total Nitrogen: TN), 由此可进行胺类溶液的浓度管理。

使用 TOC-L 进行 IC 测定, 求出胺类溶液所吸收的 CO<sub>2</sub> 量, 通过 TOC 及 TN 测定, 求出胺类溶液的总氮浓度及总有机碳浓度。

## 测定条件

在胺类溶液吸收 CO<sub>2</sub> 前后测定了 IC、TN、TOC 浓度。IC 测定时，以纯水将样品稀释至 100 倍后使用，TN 和 TOC 测定时稀释至 500 倍。测定条件如表 1 所示。

表 1 测定条件

分析仪	: 总有机碳分析仪 TOC-L <sub>CPH</sub> + 总氮测定单元 TNM-L
催化剂	: TOC/TN 催化剂
测量项目	: IC、TN、TOC (= 不挥发性 TOC)
标准曲线	: IC: 使用 200 mgC/L 碳酸钠、碳酸氢钠水溶液绘制 1 点标准曲线 TN: 使用 200 mgN/L 硝酸钾水溶液绘制 1 点标准曲线 TOC: 使用 400 mgC/L 邻苯二甲酸氢钾水溶液绘制 1 点标准曲线
进样量	40 μL
样品	AMP (2- 胺基 -2- 甲基 -1- 丙醇) 浓度 20 wt% 溶液 MEA (单乙醇胺) 浓度 30 wt% 溶液
CO <sub>2</sub> 吸收条件	: 向约 20 mL 样品中吸收 4.74 Vol% CO <sub>2</sub> (in N <sub>2</sub> ) 气体约 2 小时, 流量为 100 mL/min
样品稀释倍数	: IC 测定: 100 倍 TN 测定: 500 倍 TOC 测定: 500 倍

## 测定结果

吸收 CO<sub>2</sub> 气体前后的胺类溶液 IC、TN、TOC 测定结果如表 2 所示。各测定值是经稀释倍数校正后的值。

表 2 测定结果

样品	IC 测定值 (%C)	
	AMP 溶液	MEA 溶液
CO <sub>2</sub> 吸收前	0.00118	0.0006
CO <sub>2</sub> 吸收后	1.26	1.07

样品	TN 测定值 (%N)	
	AMP 溶液	MEA 溶液
CO <sub>2</sub> 吸收前	3.37	7.18
CO <sub>2</sub> 吸收后	3.34	7.08

样品	TOC 测定值 (%C)	
	AMP 溶液	MEA 溶液
CO <sub>2</sub> 吸收前	11.7	12.2
CO <sub>2</sub> 吸收后	11.4	12.1

由表 2 可知，通过吸收 CO<sub>2</sub> 气体，AMP 溶液和 MEA 溶液的 IC 浓度均大幅增加至 1000 倍以上。胺类溶液吸收 CO<sub>2</sub> 气体，CO<sub>2</sub> 以碳酸氢根离子的形式溶解于溶液中，导致 IC 浓度增加。

而 TOC 和 TN 浓度则没有较大变化。由此可知，此次 CO<sub>2</sub> 气体吸收试验中，没有对胺类溶液浓度产生较大影响。

## 结论

使用 TOC-L 可定量胺类溶液所吸收的 CO<sub>2</sub> 量，同时还可管理胺类溶液的浓度。为实现碳中和，目前正在开展各种低成本、节能的 CO<sub>2</sub> 分离、回收技术研究。其中使用胺类溶液的化学吸收法备受关注，期待 TOC 分析仪在该项研究中发挥作用。



图2 岛津总有机碳分析仪TOC-L和总氮测定单元TNM-L

岛津应用云

