

文章编号: 2095-0411 (2014) 03 - 0088 - 05

MDEA 脱硫液的表面张力研究^{*}

周诗崇¹, 王 恒¹, 王树立¹, 张 前¹, 李 辉²

(1. 常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016; 2. 苏州苏净保护气氛有限公司, 江苏 苏州 215122)

摘要: N - 甲基二乙醇胺 (MDEA) 水溶液的表面张力是硫化氢醇胺吸收工艺的一个重要参数。用德国 KUASS K11 全自动界面张力仪的铂金板法测定了 288.15~348.15K 全浓度范围内的 MDEA 水溶液的表面张力, 并用经验公式对实验数据进行了拟合, 拟合曲线与实验值吻合良好。在此基础上对 MDEA 的热力学性质 (表面熵, 表面焓) 进行了进一步分析, 结果表明, 表面熵在摩尔分数为 0.016 5 以下时熵变化较快, 在 0.016 5~0.184 7 之间变化不明显, 但随着摩尔分数的继续增加表面熵呈下降趋势。表面焓在摩尔分数为 0.060 8 以下和 0.184 7~0.260 6 之间变化较快, 在 0.060 8~0.184 7 和 0.260 6 以上时焓变化趋于缓慢。

关键词: N - 甲基二乙醇胺; 表面张力; 表面熵; 表面焓

中图分类号: TQ 028.1

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2014.03.018

Investigation of the Surface Tension for MDEA Desulfurization Liquid

ZHOU Shi-dong¹, WANG Heng¹, WANG Shu-li¹, ZHANG Qian¹, LI Hui²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. Suzhou Sujing Protective Atmosphere Co. Ltd, Suzhou 215122, China)

Abstract: The surface tension of N-methyldiethanolamine (MDEA) aqueous solution is an important parameter for the hydrogen sulfide absorption technology by alcohol amine aqueous solutions. The surface tensions of MDEA aqueous solution were measured by using the platinum plate method of German KUASS K11 automatic interfacial tension-meter from 288.15 to 348.15K. The empirical formula was used to correlate the experimental data, and the simulation values have a good agreement with the experimental ones. Based on these experiments, the thermodynamic properties of MDEA (surface entropy, surface enthalpy) were further analyzed. The results showed that the change of the surface entropy and enthalpy were related to the mole fraction. When the mole fraction was less than 0.016 5, the surface entropy changed faster; it didn't change obviously while the mole fraction was between 0.016 5 - 0.184 7, and with the increase of the mole fraction, the surface entropy tended to decline. For the surface enthalpy, it changed faster when the mole fraction was less than 0.060 8 and between 0.184 7 - 0.260 6, and the change speed tended to fall when the mole fraction was between 0.060 8 - 0.184 7 and more than 0.260 6.

Key words: MDEA; surface tension; surface entropy; surface enthalpy

随着天然气用量的增加, 高含硫的天然气必将得到进一步的开发和利用^[1]。醇胺法是目前使用

* 收稿日期: 2013 - 08 - 15。

基金项目: 江苏省产学研联合创新资金资助项目 (BY2012095); 中国石油科技创新基金项目 (2012D50060604)。

作者简介: 周诗崇 (1978-), 男, 江苏东台人, 副教授。E-mail: zsd@cczu.edu.cn

最普遍的天然气脱硫方法, 其中用 MDEA 溶液脱除天然气中硫化氢目前在我国使用的最多^[2-6]。MDEA 水溶液的表面张力是控制气液传质的重要参数, 在膜吸收组件中, 吸收液的表面张力较小时, 硫化氢气体更容易穿过液膜, 从而对硫化氢的吸收具有强化作用^[7]。因此研究 MDEA 水溶液的表面张力对脱除硫化氢有重要意义。

在 MDEA 水溶液及其复配溶液的表面张力研究方面, 其表面张力的数据已有一些报道。Estrela Alvarez 等^[8]测定了 298.15~323.15K 全浓度范围内的 MDEA 水溶液的表面张力; J. Aguila-Hernández 等^[9]测量了 323.15K 和 293.15K~373.15K 温度范围内 MDEA 质量分数为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 时 MDEA 的表面张力; Ayyaz Muhammad 等^[10]测量了 303.15~333.15K 质量分数为 0.322 8, 0.488 0 和 1 时的表面张力; Y. Maham, A. E. Mather^[11]测量了 298.15~328.15K 全浓度范围内的表面张力, 并用基于温度的线性关系的经验公式对 MDEA 水溶液的表面张力进行了拟合, 并用经验公式求解了表面熵和表面焓。近年来, Fu^[12-13]等测定了 293.15~323.15K 温度范围内 MDEA - PZ 和 MDEA - MEA 水溶液的表面张力, 以上研究中对温度在 328.15K 以上的 MDEA 溶液全浓度范围内的表面张力研究较少, 对 MDEA 溶液在高温情况下吸收硫化氢时传质速率和界面性质研究带来不便。

因此, 实验用 K11 全自动表面张力仪测定了 288.15~348.15K 温度范围内 MDEA 摩尔分数分别为 0, 0.016 5, 0.036 4, 0.060 8, 0.091 5, 0.131 2, 0.184 7, 0.260 6, 0.376 6, 0.576 2 和 1 时, MDEA 水溶液的表面张力, 用经验公式对实验数据进行了关联, 并且对影响 MDEA 水溶液的表面张力、表面熵和表面焓等热力学性质的因素进行了定量的分析。

1 实验

1.1 实验试剂

去离子水, 实验室自制; MDEA: 分析纯, 常州巨顺化工有限公司。

1.2 实验设备及过程

实验所用的 K11 全自动表面张力仪是由德国 KUASS 公司生产, 可测定 -10~130℃ 范围内液

体的表面张力, 量程为 1~999dyn/cm, 精度为 0.1mN/m, 采集速度为 10 个/s。溶液温度由外部的 HAAKE Phoenix II P1 恒温水浴器控制, 温度的误差为 0.1℃, 配制 11 组质量分数从 0~100% 的 MDEA 水溶液, 质量分数的间隔为 10%, 所有待测溶液的质量分数偏差不大于 0.05%。表面张力的测定温度范围是 288.15K~348.15K, 温度间隔为 10K。

当温度条件改变时, 首先要测量去离子水和纯 MDEA 在该温度条件下的表面张力, 对仪器的可靠性进行校验。用 K11 全自动表面张力仪测定的 298.15K 时去离子水和 MDEA 的表面张力, 其与文献值^[11]的相对偏差分别为 0.97% 和 1.56%, 如表 1 所示。校验结果表明, 所用的实验仪器是可靠的。

表 1 水和 MDEA 在 298.15 K 的表面张力

Table 1 Surface tensions for water and MDEA at 298.15 K

物质	实验值 $\sigma/$ (mN·m ⁻¹)	文献值 $\sigma/$ (mN·m ⁻¹)	相对偏差/%
去离子水	71.3	72	0.97
MDEA	38.9	38.3	1.56

2 实验结果及讨论

用 K11 全自动表面张力仪测定系列摩尔分数的 MDEA 水溶液在 288.15~348.15K 温度范围内的表面张力。实验结果如表 2 所示。

为了更好的研究 MDEA 水溶液的表面张力与温度的关系, 以及 MDEA 溶液的表面熵和表面焓等热力学性质, 采用与温度成线性关系的醇胺溶液表面张力的经验公式进行数据分析^[11]。经验公式如 (1) 所示:

$$\sigma = K_1 + K_2 T \quad (1)$$

式中: σ —表面张力, K_1 、 K_2 为表面张力系数, T —温度。 K_1 、 K_2 的值如表 3 所示。

表 2 列出了 MDEA 溶液在同一质量分数不同温度以及同一温度不同质量分数下的表面张力。在同一质量分数不同温度下 MDEA 水溶液表面张力的实验结果的趋势线如图 1 所示。

从图 1 可以看出不同质量分数的 MDEA 溶液, 其表面张力都随着温度的上升而降低。MDEA 溶液的表面张力在温度 288.15~348.15K 范围内与浓度仍呈线性关系。在同一温度时, MDEA 的质

量分数越大, 表面张力越小。这个结论与 Y Ma-ham, A E Mather^[11] 测量的 298.15~328.15 K 全浓度范围内的表面张力的变化趋势是一致的。在温

度 (288.15 K、318.15 K、348.15 K) 一定时, 表面张力与摩尔分数的变化趋势如图 2 所示。

表 2 MDEA 水溶液在 288.15~348.15 K 范围内的表面张力

Table 2 Surface tension of MDEA aqueous solution at temperature from 288.15 to 348.15 K

w/%	X _a	σ/(mN·m ⁻¹)						
		288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K	328.15 K	338.15 K	348.15 K
0	0	72.5	71.3	70	68.1	66.9	64.8	63.5
10	0.016 5	61.5	59.3	57.7	56.0	55.2	54.7	53.3
20	0.036 4	57.3	55.2	53.9	53.1	51.7	50.5	49.1
30	0.060 8	54.2	53.0	52.1	50.2	49.3	48.2	46.8
40	0.091 5	52.7	50.5	49.3	48.2	47.0	45.5	44.7
50	0.131 2	50.8	48.8	48.0	46.5	44.9	44.2	42.8
60	0.184 7	48.0	47.1	45.3	44.1	42.6	41.4	40.3
70	0.260 6	45.9	44.9	43.4	42.5	40.7	40.3	39.6
80	0.376 6	44.1	42.4	41.7	40.8	39.3	38.6	37.8
90	0.576 2	41.7	40.8	39.7	39.2	37.3	37.0	36.3
100	1	40.0	38.9	38.5	37.6	36.1	35.6	35.4

表 3 MDEA 水溶液表面张力的表面张力系数

Table 3 Coefficients for the surface tension of MDEA aqueous solution

w/%	X _a	K ₁ /(mJ·m ⁻²)	K ₂ /(mJ·m ⁻² ·K ⁻¹)
0	0	117.1295	-0.153 9
10	0.016 5	98.060 2	-0.129 6
20	0.036 4	94.103 7	-0.129 3
30	0.060 8	89.857 1	-0.123 6
40	0.091 5	89.517 3	-0.129 6
50	0.131 2	87.817 3	-0.129 6
60	0.184 7	86.382 8	-0.132 9
70	0.260 6	77.467 9	-0.110 0
80	0.376 6	73.509 1	-0.103 2
90	0.576 2	68.626 9	-0.093 6
100	1	63.349 4	-0.081 4

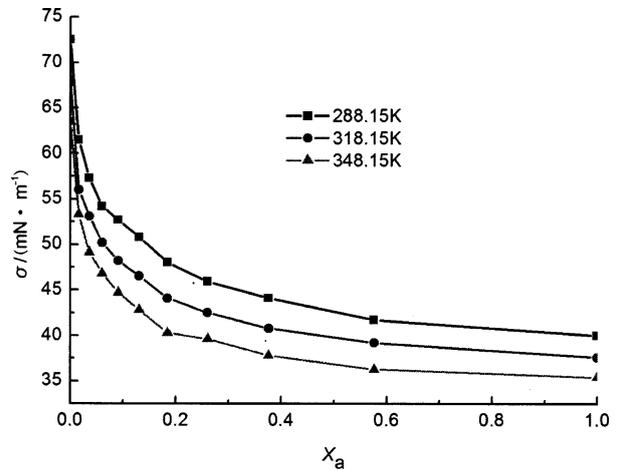


图 2 MDEA 水溶液表面张力与摩尔分数的关系

Fig. 2 Mole fraction dependence of the surface tension of MDEA aqueous solution

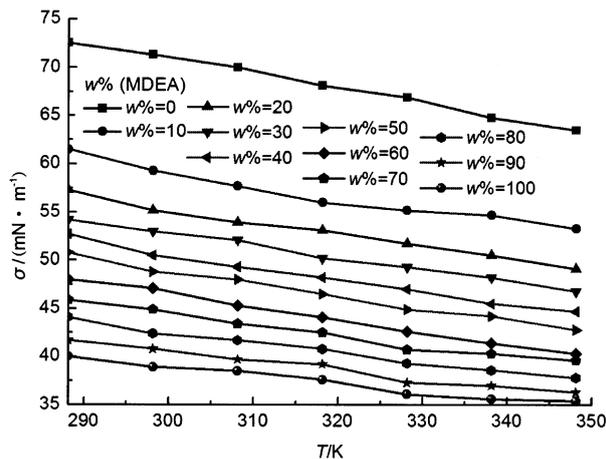


图 1 MDEA 水溶液的表面张力与温度的关系

Fig. 1 Temperature dependence of the surface tension of MDEA aqueous solution

从图 2 中可以看出, MDEA 溶液在低摩尔分数时表面张力下降较快, 随着摩尔分数增加到 0.184 7 后, 表面张力的变化较慢, 其表面张力与摩尔分数呈非线性关系。由表面活性原理可知, 有机物具有两亲性结构, 在其水溶液中, 亲水基团有伸入水内部的趋势, 而憎水的碳氢链则竭力阻止其在水中溶解而从溶剂内部迁移, 向水的外部逃离。这两种趋势平衡的结果是溶剂分子在表面富集, 亲水基团伸入水内部, 而疏水的碳氢链则趋向空气, 从而导致水溶液表面似被一层非极性的碳氢键覆盖, 使得水的表面张力下降。溶质在界面富集一般为单分子层, 当富集达到饱和时, 表面层富集不在继续, 而疏水基的则开始在水溶液中内聚, 形成胶

团, 亲水基朝外与水接触^[14]。依据上述理论, MDEA 摩尔分数在 0.184 7 以下时, MDEA 分子在溶液表面快速富集, 降低了水与空气的接触几率, 从而使溶液的表面张力快速下降; 随着摩尔分数的继续增大, MDEA 分子在表面层富集达到饱和且形成紧密的单分子层, 摩尔分数的增加会使胶团数目快速增加, 但表面张力的下降较慢。

为了更加直观的看出实验数据与经验公式 (1) 的吻合程度, 将实验数据通过最小二乘法进行线性拟合, 拟合曲线与实验值的比较如图 3 所示。

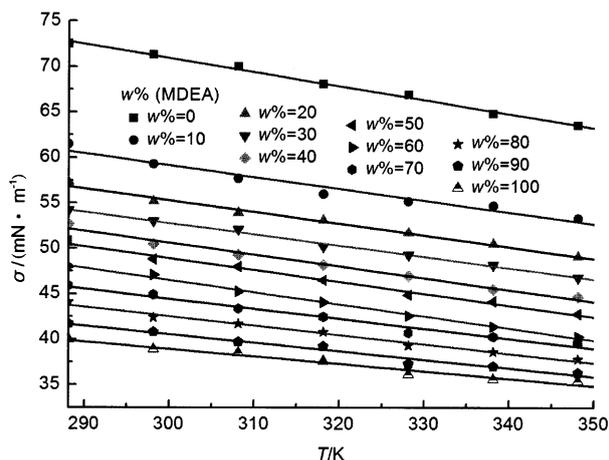


图 3 MDEA 水溶液表面张力计算值与实验值的比较

Fig. 3 Comparison between the calculated and experimental value of the surface tension of MDEA aqueous solution

从图 3 中可以看出实验值与拟合曲线吻合良好。由此可以看出在 288.15~348.15K 温度范围内表面张力为温度的线性函数。进而可以进一步的对该温度范围内 MDEA 水溶液的表面熵和表面焓利用经验公式进行分析。表面熵和表面焓的计算公式如下^[11]:

$$S^s = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{C,P} \quad (2)$$

$$H^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{C,P} \quad (3)$$

式中: C —MDEA 的摩尔分数; P —体系压力, 本实验的实验压力为 1 标准大气压。

从实验图像可以看出, 表面张力与温度成线性关系, 由经验公式可知表面熵与温度无关, 仅与溶液摩尔分数有关; 表面焓与溶液的温度和摩尔分数都相关。在 288.15~348.15K 范围内全浓度下 MDEA 水溶液的表面熵与表面焓如图 4 和图 5 所示。

由图 4 可以看出表面熵在摩尔分数为 0.016 5 以下时熵变化较快, 在 0.016 5~0.184 7 之间变化

不明显, 但随着摩尔分数的继续增加表面熵呈下降趋势。表面焓既受摩尔分数的影响又与温度有关, 由图 5 可以看出在 MDEA 摩尔分数一定时, 表面焓的变化曲线随温度变化不明显, 温度对表面焓的影响较小; 当温度保持恒定时, 摩尔分数的改变对表面焓有显著的影响, 摩尔分数是影响表面焓变化的主要因素。表面焓在摩尔分数为 0.060 8 以下和 0.184 7~0.260 6 之间变化较快, 在 0.608~0.184 7 和 0.260 6 以上时焓变化趋于缓慢。

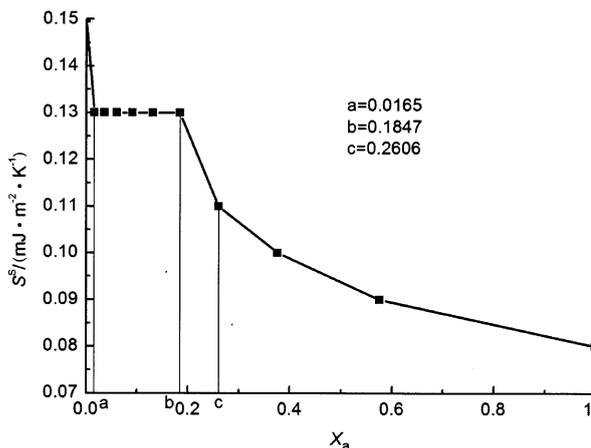


图 4 MDEA 水溶液在 288.15~348.15 K 范围内的表面熵

Fig. 4 The surface entropy of MDEA aqueous solution at temperatures from 288.15 to 348.15 K

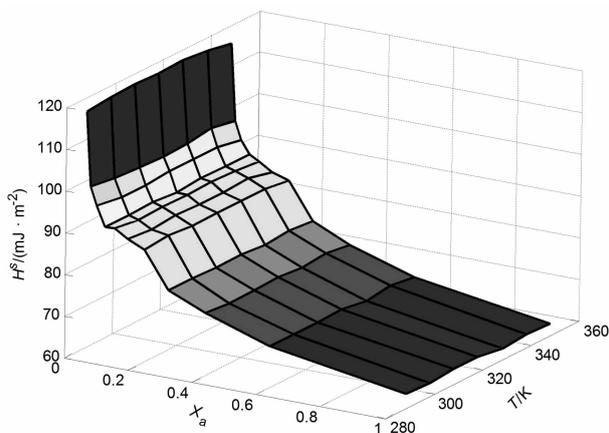


图 5 MDEA 水溶液在 288.15~348.15 K 范围内的表面焓

Fig. 5 The surface enthalpies of aqueous solution at temperatures from 288.15 to 348.15 K

3 结论

用德国 KUASS K11 全自动界面张力仪的铂金板法测定了 288.15~348.15K 全浓度范围内的 MDEA 水溶液的表面张力, 实验表明, 在更宽的温度范围内 MDEA 表面张力变化趋势仍与经验公式相吻合。在 288.15~348.15K 时, MDEA 溶液

的表面张力与温度仍呈线性关系。在同一温度时,随着 MDEA 的摩尔分数越大,其表面张力呈不断减小的趋势。在摩尔分数小于 0.184 7 时,表面张力下降较快,随着摩尔分数的增加表面张力的下降趋于缓慢,表面张力与摩尔分数呈非线性关系。表面熵的变化与溶液温度无关,仅受溶液摩尔分数的影响,表面熵在摩尔分数为 0.016 5 以下时熵变化较快,在 0.016 5~0.184 7 之间变化不明显,但随着摩尔分数的继续增加表面熵呈下降趋势。表面焓与摩尔分数和温度有关,但受温度的影响较小,而摩尔分数的变化使表面焓产生显著的变化。

参考文献:

- [1] 温重荣, 彭子成, 郑必伟. 川渝地区含硫天然气净化技术研究 [J]. 石油与天然气化工, 2005, 34 (5): 370 - 374.
- [2] 杨超越. 天然气脱硫脱碳工艺进展 [J]. 广东化工, 2013, 40 (2): 48 - 49.
- [3] 陈庚良. 醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾与展望 [J]. 石油与天然气化工, 2003, 32 (3): 134 - 138.
- [4] 熊运涛, 吴学东, 郭庆生, 等. 天然气净化脱硫研究进展 [J]. 当代化工, 2013, 42 (3): 288 - 289.
- [5] 王剑, 张晓萍, 李恩田, 等. 天然气脱硫技术研究现状与发展趋势 [J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2013, 25 (3): 88 - 92.
- [6] 王开岳. 天然气脱硫脱碳工艺发展进程的回顾 [J]. 油气加工, 2011, 29 (1): 15 - 21.
- [7] 王维德. 表面张力对传质过程的影响 [J]. 化学工程, 2004, 32 (2): 14 - 18.
- [8] Alvarez E, Rendo R, Sanjurjo B, et al. Surface Tension of Binary Mixtures of Water + N - Methyl-diethanolamine and Ternary Mixtures of This Amine and Water with Monoethanolamine, Diethanolamine, and 2 - Amino - 2 - methyl - 1 - propanol from 25 to 50°C [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1998, 43: 1027 - 1029.
- [9] Aguila - Hernández J, Trejo A, Gracia - Fadrique J. Surface tension of aqueous solutions of alkanolamines: single amines, blended amines and systems with nonionic surfactants [J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 185: 165 - 175.
- [10] Muhammad A, Mutalib MIA, Wilfred C D, et al. Viscosity, Refractive Index, Surface Tension, and Thermal Decomposition of Aqueous N - Methyl-diethanolamine Solutions from (298.15 to 338.15) K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2008, 53: 2226 - 2229.
- [11] Maham Y, Mather A E. Surface thermodynamics of aqueous solutions of alkylethanolamines [J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 182: 325 - 336.
- [12] Fu Dong, Xu Yifei, Hua Xueying. Experiments and theory for the surface tensions of carbonated MDEA - PZ aqueous solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 314: 121 - 127.
- [13] Fu Dong, Wei Lin, Liu SongTao. Experiment and model for the surface tension of carbonated MEA - MDEA aqueous solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 337: 83 - 88.
- [14] 董国君, 苏玉, 王桂香. 表面活性剂化学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2009: 62 - 64.