功能材料

N-(2-乙氧基乙基)-3-吗啉丙-1-胺为主体的 双溶剂吸收剂用于 CO₂ 捕集

刘岳能,吴亚杰,曹蒙欢,单楠烁, 苟 湘*

(河北工业大学 能源与环境工程学院,天津 300401)

摘要:为开发具备吸收负载量高、解吸率高和解吸能耗低的 CO₂吸收剂,以 *N*-(2-乙氧基乙基)-3-吗啉丙-1-胺(2-EEMPA)、 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)和哌嗪(PZ)为活性组分, *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 H₂O为溶剂,构建了3种吸收剂体系(2-EEMPA/DMF/H₂O、2-EEMPA/AMP/DMF/H₂O和2-EEMPA/PZ/DMF/H₂O)。考察了3种吸收剂体系在不同活性组分、溶剂配比下对 CO₂的吸收和解吸性能,并与质量分数 30%单乙醇胺(30% MEA)水溶液(简称为 30% MEA)进行了性能比较。结果表明,2-EEMPA、PZ、DMF、H₂O的质量比为 20:10:40:30 的 2-EEMPA/PZ/DMF/H₂O 吸收剂(20E10P40D30H)具有最佳性能,CO₂解吸负载量达到 0.573 mol CO₂/mol 胺,是 30% MEA(0.274 mol CO₂/mol 胺)的 2.09 倍;在 80 °C下 CO₂解吸率为 82.7%,较 30% MEA(54.6%)提高 28.1%,且解吸能耗(18.9 kJ/g CO₂)仅为 30% MEA(54.6 kJ/g CO₂)的 34.6%;经过5次吸收-解吸循环后,20E10P40D30H的 CO₂吸收负载量仍保持在 0.609 mol CO₂/mol 胺,比 30% MEA(0.369 mol CO₂/mol 胺)提高了 65.0%。

关键词:碳捕集; *N*-(2-乙氧基乙基)-3-吗啉丙-1-胺; 双溶剂; 复配; 解吸能耗; 功能材料 中图分类号: X701; TQ016 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0521-09

Dual-solvent absorbents based on *N*-(2-ethoxyethyl)-3-morpholinopropan-1-amine for CO₂ capture

LIU Yueneng, WU Yajie, CAO Menghuan, SHAN Nanshuo, GOU Xiang*

(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: In order to develop CO₂ absorbents with high absorption loading, high desorption efficiency and low desorption energy consumption, three absorbent systems 2-EEMPA/DMF/H₂O, 2-EEMP/AMP/DMF/H₂O and 2-EEMPA/PZ/DMF/H₂O were synthesized using *N*-(2-ethoxyethyl)-3-morpholinopropan-1-amine (2-EEMPA), 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and piperazine (PZ) as active components, and *N*,*N*-dimethylformamide (DMF) and H₂O as solvent. The three absorbent systems under different active components and solvent ratios were evaluated for their CO₂ absorption and desorption performances, and compared with monoethanolamine (MEA) aqueous solution with 30% mass fraction (referred to as 30% MEA). The results showed that 2-EEMPA/PZ/DMF/H₂O absorbent prepared with *m*(2-EEMPA) : *m*(PZ) : *m*(DMF) : *m*(H₂O)=20 : 10 : 40 : 30 (20E10P40D30H) exhibited the best performances, with the CO₂ desorption loading reaching 0.573 mol CO₂/mol amine, 2.09 times that of 30% MEA (54.6 kJ/g CO₂). After 5 absorption energy consumption (18.9 kJ/g CO₂) only 34.6% of 30% MEA (54.6 kJ/g CO₂). After 5 absorption-desorption cycles, the CO₂ absorption loading of 20E10P40D30H remained at 0.609 mol CO₂/mol amine, 65.0% higher than that of 30% MEA (0.369 mol CO₂/mol amine).

Key words: carbon capture; *N*-(2-ethoxyethyl)-3-morpholinopropan-1-amine; dual-solvents; compound; desorption energy consumption; functional materials

收稿日期: 2024-03-02; 定用日期: 2024-04-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240179

作者简介:刘岳能(1998—),男,硕士生, E-mail: liuyueneng@163.com。联系人: 苟 湘(1972—),男,教授, E-mail: gouxiang @sina.com。

自工业革命以来,大气中的 CO₂含量逐年增加, 全球温室效应日益加剧,人类的可持续发展受到了 严重威胁^[1]。为了应对全球气候变化,碳捕集、利 用与封存(CCUS)成为一项备受关注的技术,它通 过将 CO₂从工业过程、能源利用或大气中分离出来, 直接加以利用或注入地层以实现 CO₂减排^[2]。碳捕 集技术分为燃烧前捕集、富氧燃烧和燃烧后捕集。 燃烧后捕集是指通过分离设备从燃烧排放的烟气中 分离较纯净 CO₂的过程,主要方法包括低温精馏法、 膜分离法和溶剂吸收法等^[3]。由于化学吸收法技术 成熟、成本低、易于改造实施,逐渐成为人们所关 注的焦点^[4],但此工艺存在诸多问题,如胺的降解 和设备腐蚀,尤其是再生过程中的高能耗几乎占到 操作成本的一半^[5]。

单乙醇胺(MEA)作为 CO₂吸收剂典型的代表 之一,在开发新型吸收剂时,通常会将其作为比较 对象。然而,其再生能耗较高,质量分数 30%的 MEA 水溶液(简称 30% MEA,下同)的再生能耗 约为 4 GJ/t CO₂,约占其总能耗的 50%~80%^[5]。 CO₂ 吸收剂通常采用水作为溶剂,但吸收剂中含水 量过高会导致解吸过程中显热和潜热过大,从而产 生大量的能量消耗。因此,国内外学者已经开始利 用醇类化合物、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等替代吸 收剂中部分水,进行低能耗、含水量少的吸收剂的 研究。

刘飞等^[6]以浓度 5 mol/L 的 N-乙基乙醇胺 (EMEA) 为吸收剂,复配质量比 3:1 的 NMP 和 水,制备的 EMEA/NMP/H₂O 对 CO₂的吸收速率和 解吸速率较 30% MEA 分别提高了 30% 和 60%, 再 生能耗降低了 42%。XU 等^[7]研究发现, m(N,N-二甲 基乙二胺): m(NMP): m(H₂O) = 30:65:5 复配的 吸收剂, CO2吸收负载最大为 0.767 mol CO2/mol 胺, 循环负载量较 30% MEA 提升了 140%, 预估再生能 耗仅为 2.418 GJ/t CO2。LIU 等^[8]固定三亚乙基四胺 (TETA)和 2-氨基-2-甲基丙醇(AMP)物质的量 比为 1:2, 复配乙醇, 制备的 TETA/AMP/乙醇吸 收剂用于吸收 CO₂,结果发现,当 TETA 和 AMP 总质量分数为 40% 时, TETA/AMP/乙醇 5 次循环使 用后的 CO₂ 吸收负载量为 3.71 mol CO₂/kg 胺, 再生 效率为 95.4%, 远超 TETA/AMP/H₂O 的 CO₂ 吸收负载 量(3.54 mol CO₂/kg 胺)和再生效率(38.8%)。 YUAN 等^[9]固定 *m*(MEA): *m*(NMP): *m*(H₂O) = 30:66:4 制备了吸收剂,发现该吸收剂的平均吸 收速率比 30% MEA 高 4 倍。PAKZAD 等^[10]搭建气 液平衡装置,并测量了 AMP/NMP/H₂O 体系中 CO₂ 的平衡溶解度,发现相同 CO2分压下,不同体系的 CO2 溶解度从大到小依次为 AMP/H2O>AMP/NMP/ H₂O>AMP/NMP。沈丽等^[11]制备的质量比为 20: 40:40 的 *N*-氨乙基哌嗪 (AEP)/正丙醇/水吸收剂, 在 303.15~333.15 K 下的 CO₂ 吸收负载量为 1.09~1.35 mol CO₂/mol 胺,是 30% MEA 的 2 倍以 上,循环负载量为 0.93 mol CO₂/mol 胺,是 30% MEA 的 2.8 倍。由此可看出,能耗低、含水量少的吸收 剂已成为新型 CO₂ 吸收剂的研究热点,但以 *N*,*N*-二 甲基甲酰胺 (DMF)和 H₂O 同时作为有机胺溶剂制 备 CO₂ 吸收剂的研究鲜见报道。

本文拟以 N-(2-乙氧基乙基)-3-吗啉丙-1-胺 (2-EEMPA)、AMP 和哌嗪(PZ)作为活性组分, 并采用物理溶剂 DMF 部分代替吸收剂中的 H₂O, 构建了 2-EEMPA/DMF/H₂O、2-EEMPA/AMP/DMF/ H₂O 和 2-EEMPA/PZ/DMF/H₂O 3 种 CO₂ 吸收体系。 考察和优化不同吸收体系在不同配比下对 CO₂的吸 收和解吸性能,并与传统吸收剂 30% MEA 作比较。 以期为低能耗、少含水吸收剂的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-EEMPA(质量分数95.0%),按照文献[12]方 法制备;3-氨丙基吗啉、溴乙基乙醚,分析纯,北 京迈瑞达科技有限公司;MEA(质量分数99%)、 AMP(质量分数≥95%)、PZ(质量分数99%)、DMF (质量分数99.8%),上海阿拉丁生化科技股份有限 公司;CO₂(体积分数≥99.99%)、N₂(体积分数≥ 99.99%),天津博利明科技有限公司。

ZXF-1型针型阀、LZB-3WB型气体流量计,南 京大华仪表科技有限公司; P06S-10A型电能表、 YS-802型秒表,宁波高新区新诚电子有限公司。

1.2 CO2吸收剂的制备

采用物理混合的方式,按照表 1 所示物料配比, 配制不同的 CO₂ 吸收剂。为了方便比较,将 2-EEMPA/DMF/H₂O、2-EEMPA/AMP/DMF/H₂O、 2-EEMPA/PZ/DMF/H₂O分别缩写为E/D/H、E/A/D/H、 E/P/D/H。对吸收剂进行简洁命名,质量分数分别为 30%、20%、50%的 E/D/H 记为 30E20D50H,其他 吸收剂与之命名规则相同。

1.3 性能测试

1.3.1 CO2吸收实验

CO2吸收实验装置示意图见图 1。取 50 mL 配 制好的吸收剂置于鼓泡瓶内,待温度达到 40 ℃时, 以 500 mL/min 流速通入混合气体 (CO2 和 N2 的体 积分数分别为 15%和 85%)进行 CO2吸收实验,使 用皂膜流量计记录不同时刻混合气体的出口流速, 当进出口流速相同时,即认为吸收剂达到饱和吸收 状态,吸收实验结束^[13]。 Table 1

Table 1	Waterial fatios of CO_2 absorbents			
吸收剂体系	质量比	吸收剂		
E/D/H	30:0:70	30E70H		
	30:20:50	30E20D50H		
	30:40:30	30E40D30H		
	30 : 60 : 10	30E60D10H		
	30:70:0	30E70D		
E/A/D/H	20:10:0:70	20E10A70H		
	20:10:20:50	20E10A20D50H		
	20:10:40:30	20E10A40D30H		
	20:10:60:10	20E10A60D10H		
	20:10:70:0	20E10A70D		
E/P/D/H	20:10:0:70	20E10P70H		
	20:10:20:50	20E10P20D50H		
	20:10:40:30	20E10P40D30H		
	20:10:60:10	20E10P60D10H		
	20:10:70:0	20E10P70D		

表1 CO2吸收剂的物料配比

Material ratios of CO absorbants

流量计 混气罐 皂 刑 膜 液 流 量 减 吸收瓶 计 压 \mathbf{XO}_2 阀 浴燥 锅瓶 CO2吸收实验装置示意图 图 1

Fig. 1 Schematic diagram of CO₂ absorption experimental apparatus

 $CO_2 吸收速率(r_{abs})、吸收容量(R_{abs})和 CO_2 吸收负载量(a_{abs})是评估吸收剂吸收性能的重要指标。CO_2 吸收速率为单位时间内吸收 CO_2 的物质的量与吸收剂体积的比值,单位为 mol/(L·s);吸收容量指吸收剂随着时间的增加最终达到饱和吸收时的总吸收 CO_2 的物质的量与吸收剂体积的比值,单位为 mol/L,可通过 CO_2 吸收速率对时间变化曲线的积分面积求得;CO_2 吸收负载量是单位物质的量的胺随着时间的增加最终达到饱和吸收时总 CO_2 的物质的量,单位为 mol CO_/mol 胺。固液相变吸收剂的液相 CO_2 吸收负载量通过酸碱中和滴定测定^[14],固相CO_2 吸收负载量为总 CO_2 吸收负载量与液相负载量的差值。根据公式(1)~(3)计算 <math>r_{abs}$ 、 R_{abs} 和 a_{abs} 。

$$r_{\rm abs} = \frac{Q_{\rm in} - Q_{\rm out}}{1000 \times 60V} \times \frac{273.15}{22.4(273.15 + T)}$$
(1)

$$R_{\rm abs} = \int_0^t r_{\rm abs} dt \qquad (2)$$

$$a_{\rm abs} = \frac{R_{\rm abs}}{c_{\rm amine}} \tag{3}$$

式中: r_{abs} 为 CO₂吸收速率, mol/(L·s); Q_{in} 为气体

进口流速, mL/min; Q_{out} 为气体出口流速, mL/min; V 为吸收剂体积, L; T 为气体温度, °C; R_{abs} 为吸收容量, mol/L; t 为吸收时间, s; a_{abs} 为 CO₂ 吸收负载量, mol CO₂/mol 胺; c_{amine} 为有机胺的浓度, mol/L。 1.3.2 CO₂ 解吸实验

CO₂解吸实验装置示意图见图 2。首先用 N₂进 行吹扫,直至系统内空气完全被除尽后,将 30 mL 解吸液(富液)倒入三口烧瓶中,控制油浴温度为 80 ℃,以 300 mL/min 流速通入 N₂进行解吸,使用 皂膜流量计记录不同时刻的气体出口流速,当进出 口流速相同时,即认为解吸完成^[13]。



图 2 CO₂解吸实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of CO₂ desorption experimental apparatus

 CO_2 解吸速率 (r_{des})、 CO_2 解吸负载量 (a_{des})、 CO_2 解吸率 (ϕ)和解吸能耗 (E_{des})是用来评估吸 收剂解吸性能的重要指标。 CO_2 解吸速率为单位时 间内解吸 CO_2 的物质的量与富液体积的比值,单位 为 mol/(L·s);解吸容量可通过 CO_2 解吸速率对时间 变化曲线的积分面积求得,单位为 mol/L; CO_2 解吸 负载量是单位物质的量的胺随着时间的增加最终解 吸的总吸收 CO_2 的物质的量,单位为 mol CO_2 /mol 胺; CO_2 解吸率为 CO_2 解吸负载量与 CO_2 吸收负载量的 百分比。根据公式 (4)~(7)计算 r_{des} 、 R_{des} 和 ϕ 。

$$r_{\rm des} = \frac{Q_{\rm out} - Q_{\rm in}}{1000 \times 60V} \times \frac{273.15}{22.4(273.15 + T)}$$
(4)

$$R_{\rm des} = \int_0^t r_{\rm des} \mathrm{d}t \tag{5}$$

$$a_{\rm des} = \frac{R_{\rm des}}{c_{\rm amine}} \tag{6}$$

$$\Phi / \% = \frac{a_{\rm des}}{a_{\rm abs}} \times 100 \tag{7}$$

式中: r_{des} 为 CO₂解吸速率, mol/(L·s); V 为解吸液体积, L; R_{des} 为解吸容量, mol/L; t 为解吸时间, s; a_{des} 为 CO₂解吸负载量, mol CO₂/mol 胺; Φ 为 CO₂解吸率,%。

解吸能耗为解吸消耗能量与 CO2 解吸量的比

值,单位为 kJ/g CO₂,利用电能表对解吸过程的电能消耗进行监测^[15]。相对能耗指在相同条件下,吸收剂与传统 30% MEA 解吸能耗的百分比值。根据公式(8)~(10)计算 *E*_{des}。

$$E_{\rm des} = \frac{(E_{\rm total} - E_{\rm blank}) \times 3600}{m_{\rm des}} \tag{8}$$

$$m_{\rm des} = R_{\rm des} \times V \times 44 \tag{9}$$

$$E_{\rm re} / \% = \frac{E_{\rm des}}{E_{\rm MEA}} \times 100 \tag{10}$$

式中: E_{des} 为解吸能耗, kJ/g CO₂, 简写为 kJ/g; E_{total} 为消耗的总电量, kW·h; E_{blank} 为空白对照实验(未加入解吸液)消耗的电量, kW·h; m_{des} 为 CO₂ 解吸量, g; V 为所取解吸液体积, L; E_{re} 为相对能耗, %; E_{MEA} 为 30% MEA 的解吸能耗, kJ/g。 1.3.3 循环吸收-解吸稳定性实验

基于上述 CO2吸收和解吸实验,筛选出性能优 异的 CO2吸收剂进行循环吸收-解吸实验。将完成首 次吸收-解吸实验的吸收剂冷却到 40 ℃后,重新倒 入吸收装置中进行回收,并按照吸收和解吸实验步骤 连续进行 5次循环吸收-解吸实验,同时与 30% MEA 进行比较,以考察其循环稳定性。

2 结果与讨论

2.1 CO2吸收性能分析

图 3 为不同吸收剂体系的 CO₂ 吸收速率和 CO₂ 吸收负载量随时间变化的曲线。表 2 为 DMF 与水的质量比对不同吸收剂体系的吸收和解吸性能的影响。

从图 3 可以看出, CO₂ 吸收速率随时间的推移 逐渐降低, 然后趋于平缓, 直至吸收剂吸收饱和时, CO₂ 吸收速率归为零(图 3a~c)。这是因为, 在起始 阶段, 吸收剂中有机胺与 CO₂之间发生化学反应生 成了盐类物质(如氨基甲酸盐、碳酸盐/碳酸氢盐), 所以 CO₂ 吸收速率较高;随着有机胺逐渐反应并被 耗尽, 吸收速率也趋于平缓,并最终降至零^[16]。还 可以观察到, 吸收剂的 CO₂ 吸收负载量随着时间的 推移迅速增加, 然后趋于平缓, 直至吸收剂吸收饱 和时, CO₂ 吸收负载量不再变化(图 3d~f)。这一趋 势对于含有 DMF 的吸收剂来说更为明显,其原因在 于 DMF 提高了吸收剂捕集 CO₂ 的速率,可以更早 地达到吸收平衡^[17-18]。

从图 3a 和表 2 可以看出, E/D/H 体系吸收剂和 30% MEA 的初始吸收速率大小排序为: 30E70D> 30E60D10H>30% MEA>30E20D50H>30E40D30H> 30E70H。LU 等^[19]在开发 AMP 基无水吸收剂时也

发现, DMF 的存在对吸收剂的初始 CO₂ 吸收速率有 相似影响规律:相对于二甲基亚砜(DMSO)、*N*-甲基甲酰胺(NMF)、二甘醇乙醚(DEGMEE)和 水等溶剂而言, AMP/DMF 表现出最大的初始吸收 速率。并且随着 AMP/EG/DMF 双溶剂体系中 DMF 占比的不断提高,吸收剂的初始速率也相应增加。

从图 3d 和表 2 可以看出, 30E20D50H 的 CO₂ 吸收负载量为 0.580 mol CO₂/mol 胺,为 30% MEA (0.501 mol CO₂/mol 胺)的 1.16 倍。







Fig. 3 Change curves of CO₂ absorption rate and CO₂ absorption loading with time in different systems

这是因为, DMF 相较于水具有更大的 CO₂物 理溶解度, 适量添加 DMF 可以增加吸收剂的吸收

容量^[20]。

从图 3b 和表 2 可以看出, E/A/D/H 吸收剂体系的 初始 CO₂ 吸收速率随着 DMF 质量分数(0~70%)的 增加而增大。当 DMF 质量分数为 40%、60%和 70% 时, 3 种吸收剂(20E10A40D30H、20E10A60D10H、 20E10A70D)的初始吸收速率〔8.99×10⁻⁴~9.58× 10⁻⁴ mol/(L·s)〕相差不大,且明显高于其他两种吸 收 剂 20E10A70H〔4.30×10⁻⁴ mol/(L·s)〕、 20E10A20D50H〔5.97×10⁻⁴ mol/(L·s)〕和 30% MEA 〔8.17×10⁻⁴ mol/(L·s)〕。

从图 3e 和表 2 可以看出, E/A/D/H 吸收剂体系的 CO₂ 吸收负载量随着 DMF 质量分数(20%~60%)的升高呈先升后降趋势。其中 20E10A20D50H、20E10A40D30H 和 20E10A60D10H 的 CO₂ 吸收负载量分别为 0.601、0.611 和 0.530 mol CO₂/mol 胺,为 30% MEA 的 1.20、1.22 和 1.06 倍。尽管 DMF 的 CO₂ 物理溶解度比 H₂O 大,然而在 40 ℃下,DMF 的黏度(0.673 mPa·s)高于水(0.656 mPa·s)^[21],导致吸收剂的黏度随着 DMF 质量分数的增加而增加,由此直接影响溶液中 CO₂ 的扩散系数,进而导致 CO₂ 吸收负载量降低。

从图 3c 和表 2 可以看出, E/P/D/H 吸收剂体 系 的 初 始 CO₂ 吸 收 速 率 〔8.24×10⁻⁴~1.09× 10⁻³ mol/(L·s) 〕 均 大 于 30% MEA 〔8.17× 10⁻⁴ mol/(L·s) 〕。

表 2 DMF 与水的质量比对不同吸收剂体系的吸收和解吸性能的影响 Table 2 Effects of mass ratios of DMF to water on absorption and desorption performances of absorbents in different systems

吸收剂体系	吸收剂	DMF 与水的 质量比	初始 CO2 吸收速率/ [×10 ⁻⁴ mol/(L·s)]	最大 CO ₂ 解吸速率/ [×10 ⁻⁴ mol/(L·s)]	a _{abs} /(mol CO ₂ / mol 胺)	a _{des} /(mol CO ₂ / mol 胺)	Φ /%
E/D/H	30E70H	0:70	3.10	5.71	0.451	0.350	77.6
	30E20D50H	20:50	7.24	7.32	0.580	0.490	84.5
	30E40D30H	40:30	6.69	8.87	0.517	0.460	89.0
	30E60D10H	60:10	9.28	11.08	0.486	0.442	90.9
	30E70D	70:0	10.04	11.15	0.437	0.398	91.1
E/A/D/H	20E10A70H	0:70	4.30	11.50	0.628	0.572	91.1
	20E10A20D50H	20:50	5.97	12.95	0.601	0.555	92.3
	20E10A40D30H	40:30	8.99	15.99	0.611	0.566	92.6
	20E10A60D10H	60:10	9.26	17.21	0.530	0.493	93.0
	20E10A70D	70:0	9.58	19.62	0.432	0.403	93.3
E/P/D/H	20E10P70H	0:70	8.24	11.48	0.766	0.593	77.4
	20E10P20D50H	20:50	10.68	14.99	0.725	0.563	77.7
	20E10P40D30H	40:30	11.79	16.82	0.693	0.573	82.7
	20E10P60D10H	60:10	10.78	19.54	0.626	0.536	85.6
	20E10P70D	70:0	10.90	17.97	0.557	0.497	89.2
30% MEA	MEA	_	8.17	11.45	0.501	0.274	54.6

注:初始 CO2吸收速率指吸收剂在吸收过程中 CO2吸收速率的初始值;最大 CO2解吸速率指吸收剂在解吸过程中 CO2解吸速 率所达到的最大值;"一"代表无数据。 图4为E/P/D/H体系捕集CO₂后溶液的分相特性。 从图4可以看出,20E10P40D30H、20E10P60D10H 和20E10P70D在吸收过程中发生了固液相变。这是 因为,氨基甲酸酯在 DMF 中的溶解度相对于水较 小,导致了固液分相^[20]。





Fig. 4 Phase separation characteristics of E/P/D/H systems

2.2 CO2解吸性能分析

图 5 为不同吸收剂体系的 CO₂解吸速率和 CO₂ 解吸负载量随时间变化的曲线。

从图 5 可以看出, CO₂ 解吸速率在 10 min 内迅 速增加并达到最大值, 然后快速下降并趋于平缓, 直至解吸结束, CO₂ 解吸速率归为零(图 5a~c)。可 能的原因是, 解吸初始阶段能量主要用于溶液升温, CO₂ 释放速率较低。随着吸收剂温度的持续升高, CO₂ 释放速率快速增加至峰值。解吸最终阶段,由 于只存在少量的产物未分解,CO₂释放速率减缓至 解吸结束^[22]。在工业碳捕集过程中,具有较高解吸 速率和较短解吸时间的吸收剂可以提高CO₂捕集装 置的运行效率,降低再生能耗和捕集成本^[23]。

从图 5a 和表 2 可以看出, 吸收剂的最大解吸速 率从大到小依次为: 30% MEA>30E70D>30E60D10H> 30E40D30H>30E20D50H>30E70H。从图 5d 和表 2 可以看出, 30E20D50H的 CO₂解吸负载量为 0.490 mol CO₂/mol 胺, 是 30% MEA(0.274 mol CO₂/mol 胺) 的 1.79 倍。





 a_{\sim} d—E/D/H; b_{\sim} e—E/A/D/H; c_{\sim} f—E/P/D/H

不同吸收剂体系的 CO2 解吸速率和 CO2 解吸负载 图 5 量随时间变化的曲线

Change curves of CO₂ desorption rate and desorption Fig. 5 loading with time in different systems

由图 5b 和表 2 可知,当 DMF 质量分数从 20% 增加到 70%时, 20E10A20D50H、20E10A40D30H、 20E10A60D10H、20E10A70D 的最大 CO2 解吸速率 [1.295×10⁻³~1.962×10⁻³ mol/(L·s)] 为 30% MEA 〔1.145×10⁻³ mol/(L·s)〕的 1.13~1.71 倍。从图 5e 和表 2 可以看出, 20E10A70H 具有最高的 CO2解 吸负载量,为 0.572 mol CO₂/mol 胺;当 DMF 质量 分数由 20% 增加到 70% 时, 20E10A20D50H、 20E10A40D30H、20E10A60D10H、20E10A70D 的 CO2 解吸负载量分别为 0.555、0.566、0.493、0.403 mol CO₂/mol 胺,是 30% MEA (0.274 mol CO₂/mol 胺)的2.03、2.07、1.80和1.47倍。

由图 5c 和表 2 可知, 在添加 DMF 后, 吸收剂 的最大 CO₂解吸速率普遍有所提高。当 DMF 质量 分数从 20% 增加到 70% 时, 20E10P20D50H、 20E10P40D30H、20E10P60D10H、20E10P70D 的最 大 CO₂解吸速率〔1.499×10⁻³~1.797×10⁻³ mol/(L·s)〕 为 30% MEA [1.145×10⁻³ mol/(L·s)] 的 1.31~1.57 倍。从图 5f 和表 2 可以看出, 20E10P70H 的 CO2 解吸负载量为 0.593 mol CO₂/mol 胺; 当 DMF 质量 分数由 20% 增加到 70% 时, 20E10P20D50H、 20E10P40D30H、20E10P60D10H、20E10P70D 的 CO2解吸负载分别为 0.563、0.573、0.536、0.497 mol CO₂/mol 胺, 是 30% MEA (0.274 mol CO₂/mol 胺)

的 2.05、2.09、2.05、1.96 和 1.81 倍。

从表 2 还可以看出, 在 80 ℃下, 不同吸收剂 体系与 30% MEA 解吸率的大小关系。加入 DMF 后, 吸收剂的解吸率均有不同程度的提升,且都高于 30% MEA。这是因为,有机胺水溶液的分解能垒比 少水吸收剂要高得多^[24]。E/D/H 吸收剂体系中, 30E70D的CO2解吸率最高为91.1%。相比之下,当 DMF 质量分数逐渐增加时, 30E70H、30E20D50H、 30E40D30H、30E60D10H、30E70D 相较于 30% MEA 的 CO2 解吸率(54.6%)分别高 23.0%、29.9%、34.4%、 36.3%和 36.5%。由表 2 还可见, E/A/D/H 吸收剂体 系的 CO₂ 解吸率均高于 91.0%。当吸收剂中 DMF 质量分数从 0 增加到 70% 时, 20E10A70H、 20E10A20D50H、20E10A40D30H、20E10A60D10H、 20E10A70D的CO2解吸率较30%MEA的CO2解吸 率分别同比提高 36.5%、37.7%、38.0%、38.4%、 38.7%,这是因为,AMP作为空间位阻胺,与CO2 的反应产物不稳定,更易分解^[25]。从表 2 还可以观 察到, E/P/D/H 吸收剂体系中, 20E10P70H、 20E10P20D50H 、 20E10P40D30H 、 20E10P60D10H 和 20E10P70D 的 CO2解吸率分别为 77.4%、77.7%、 82.7%、85.6%和 89.2%,较 30% MEA 的 CO₂解吸 率分别提高 22.8%、23.1%、28.1%、31.0%和 34.6%。

2.3 CO2 解吸能耗分析

图 6 为不同吸收剂体系与 30% MEA 的 CO₂解 吸能耗。

从图 6 可以看出,随着溶液中 DMF 质量分数的 提高,各吸收剂体系的CO2解吸能耗相应下降。这是 因为,在常压下水的比热容远高于 DMF, 但是 DMF 的沸点高于水,在引入 DMF 后,可有效降低吸收剂 在解吸过程中的显热和潜热。张娇娇^[26]通过改变 N-甲基二乙醇胺(MDEA)/二乙烯三胺(DETA)/1-丁 基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF₄])/H₂O体系 中[Bmim][BF₄]与水的比例,筛选出 3 mol/L MDEA+1 mol/L DETA+1.8 mol/L [Bmim][BF₄] (3M1D1.8B) 吸 收剂,其再生能耗比 MEA 水溶液降低了 48.8%。

从图 6 还可以看出, 30E20D50H 的 CO2 解吸能 耗(40.7 kJ/g CO₂)为 30% MEA(54.6 kJ/g CO₂) 的 74.5% (图 6a)。而 E/A/D/H 吸收剂体系中, 20E10A70H 、 20E10A20D50H 、 20E10A40D30H 、 20E10A60D10H、20E10A70D 解吸能耗分别为 30% MEA的86.6%、67.4%、54.4%、52.4%和38.8%(图 6b); E/P/D/H 吸收剂体系中,当 DMF 质量分数从 0 增加到 70%, 20E10P70H、20E10P20D50H、 20E10P40D30H、20E10P60D10H 和 20E10P70D 的 解吸能耗为 46.5、23.6、18.9、18.0 和 11.3 kJ/g CO2, 分别为 30% MEA(54.6 kJ/g CO₂)的 85.2%、43.2%、

34.6%、33.0%和 20.7%。需要注意的是,增加 DMF 质量分数虽然可以有效降低吸收剂的再生能耗,然 而在选择吸收剂时还需考虑其 CO₂吸收负载量的降低。





2.4 循环吸收-解吸稳定性分析

图 7 为筛选的 3 种吸收剂(30E20D50H、20E10A40D30H和20E10P40D30H)和30% MEA 经过 5 次循环吸收-解吸实验的 CO2 吸收负载量对比。





从图 7 可以看出,在第 2 次循环后,吸收剂的 CO₂ 吸收负载量相比首次循环均大幅下降,而 30% MEA 降幅更明显,其首次循环后,CO2吸收负载量从0.501 mol CO₂/mol 胺下降到 0.398 mol CO₂/mol 胺。这是因 为,有机胺与CO2反应会形成一部分稳定性盐,在解 吸过程中难以分解,导致第2次循环后的吸收容量明 显低于第1次^[27]。另外,随着循环次数的增加,吸收 剂的 CO2吸收负载量均略有降低,各吸收剂的 CO2吸 收负载量在循环过程中从大到小排序为: 20E10P40D30H>20E10A40D30H>30E20D50H>30% MEA。经过5次循环吸收-解吸后, 20E10P40D30H、 20E10A40D30H 和 30E20D50H 的 CO2吸收负载量仍 能保持在 0.609、0.551 和 0.502 mol CO₂/mol 胺, 较 30% MEA(0.369 mol CO₂/mol 胺)分别提高了 65.0%、 49.3%和36.0%。这表明所筛选的3种吸收剂均具有良 好的循环稳定性,可重复使用。

表 3 为筛选的 20E10P40D30H 吸收剂与不同文 献的 30% MEA 性能对比。可以看出,20E10P40D30H 吸收剂的 CO₂ 吸收负载量、CO₂ 解吸负载量和 CO₂ 解吸率均显著高于传统 30% MEA 吸收剂,具有良 好的 CO₂ 吸收和解吸性能。

表 3 20E10P40D30H 与不同文献的 30% MEA 性能对比 Table 3 Performance comparison of 20E10P40D30H with 30% MEA in different literatures

吸收剂	a _{abs} /(mol CO ₂ / mol 胺)	a _{des} /(mol CO ₂ / mol 胺)	Φ /%	参考 文献
20E10P40D30H	0.693	0.573	82.7	本文
30% MEA	0.500	0.330	66.0	[11]
30% MEA	0.580	0.280	48.3	[13]
30% MEA	0.528	0.235	44.5	[28]

3 结论

备 3 种以 2-EEMPA 为主体的双溶剂吸收剂体系 (E/D/H、E/A/D/H 和 E/P/D/H)。这种优化方式不 仅可以提高吸收剂的初始 CO₂吸收速率、最大 CO₂ 解吸速率和 CO₂解吸率,同时还能降低再生能耗。

(2)从 E/D/H、E/A/D/H 和 E/P/D/H 3 个吸收 剂体系中分别选取吸收负载量高、解吸率高和再生 能耗低的吸收剂 30E20D50H、20E10A40D30H 和 20E10P40D30H。

(3)吸收剂 20E10P40D30H 具有最佳性能, CO₂ 解吸负载量为 0.573 mol CO₂/mol 胺, 是 30% MEA 的 2.09倍;在80 ℃下 CO₂解吸率为 82.7%,较 30% MEA (54.6%)同比提高 28.1%,且解吸能耗(18.9 kJ/g CO₂)仅为 30% MEA(54.6 kJ/g)的 34.6%;经过 5 次吸收-解吸循环后,20E10P40D30H 的 CO₂吸收负载 量仍保持在 0.609 mol CO₂/mol 胺,较 30% MEA (0.369 mol CO₂/mol 胺)提高了 65.0%。

参考文献:

- AGHEL B, JANATI S, WONGWISES S, et al. Review on CO₂ capture by blended amine solutions[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2022, 119: 103715.
- [2] ZHAO R L (赵然磊), MA W T (马文涛), XU X (徐晓), *et al.* Research progress of chemical absorbents for carbon dioxide capture[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(1): 1-9.
- [3] HE X W, HE H, BARZAGLI F, et al. Analysis of the energy consumption in solvent regeneration processes using binary amine blends for CO₂ capture[J]. Energy, 2023, 270: 126903.
- [4] WU Y X, XU J H, MUMFORD K, et al. Recent advances in carbon dioxide capture and utilization with amines and ionic liquids[J]. Green Chemical Engineering, 2020, 1(1): 16-32.
- [5] HU X Y, HUANG J T, HE X W, et al. Analyzing the potential benefits of trio-amine systems for enhancing the CO₂ desorption processes[J]. Fuel, 2022, 316: 123216.
- [6] LIUF(刘飞), QIZF(祁志福), HUHT(胡杭天), et al. Structureactivity relationship-based selection of amine solvent for CO₂ capture from coal-fired flue gas[J]. Proceedings of the CSEE (中国电机工程 学报), 2023, 43(9): 3458-3468.
- [7] XU Y J, FANG M X, YANG Q, et al. Diamine based water-lean CO₂ solvent with extra high cyclic capacity and low viscosity[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2021, 11(5): 828-836.
- [8] LIU F, JING G H, ZHOU X B, et al. Performance and mechanisms of triethylene tetramine (TETA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) in aqueous and nonaqueous solutions for CO₂ capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(1): 1352-1361.
- [9] YUAN Y, ROCHELLE G. CO₂ absorption rate in semi-aqueous monoethanolamine[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 182: 56-66.
- [10] PAKZAD P, MOFARAHI M, IZADPANAH A, et al. An experimental and modeling study of CO₂ solubility in a 2-amino-2-methyl-1propanol (AMP) + N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 175: 365-376.
- [11] SHEN L (沈丽), LIU F (刘凡), SHEN Y (沈遥), et al. Study on novel AEP-based biphasic solvents for CO₂ capture[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2021, 35(6): 1067-1072.

- [12] ZHENG R, BARPAGA D, MATHIAS P, et al. A single-component water-lean post-combustion CO₂ capture solvent with exceptionally low operational heat and total costs of capture-comprehensive experimental and theoretical evaluation[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(11): 4106-4113.
- [13] LIANG H Y (梁怀勇), ZHOU X B (周小斌), YAO J (姚靖), et al.
 2-(2-Aminoethylamino)ethanol/dimethyl sulfoxide solution for highly-efficient carbon dioxide capture: Performance and mechanism
 [J]. Environmental Chemistry (环境化学), 2021, 40(6): 1895-1902.
- [14] WANG H (王皓), TANG S Y (唐思扬), ZHONG S (钟山), et al. An investigation of the enhancing effect of solid particle surface on the CO₂ desorption behavior in chemical sorption process with MEA solution[J]. CIESC Journal (化工学报), 2023, 74(4): 1539-1548.
- [15] AGHEL B, MALEKI M, SAHRAIE S, *et al.* Desorption of carbon dioxide from a mixture of monoethanolamine with alcoholic solvents in a microreactor[J]. Fuel, 2021, 306: 121636.
- [16] DONG J (董杰). Study of carbon dioxide capture by homogeneous non-aqueous absorbents of polyamines/organic solvents[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2023.
- [17] YOKOZEKI A, SHIFLETT M, JUNK C, et al. Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(51): 16654-16663.
- [18] ZENG S J, GAO H S, ZHANG X C, *et al.* Efficient and reversible capture of SO₂ by pyridinium-based ionic liquids[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 251: 248-256.
- [19] LU G C, WANG Z, YUE Z Y, *et al.* Development of novel AMP-based absorbents for efficient CO₂ capture with low energy consumption through modifying the electrostatic potential[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145929.
- [20] LI Y N, CHENG J, HU L Q, et al. Phase-changing solution PZ/DMF for efficient CO₂ capture and low corrosiveness to carbon steel[J]. Fuel, 2018, 216: 418-426.
- [21] NIKAM P S, KHARAT S J. Density and viscosity studies of binary mixtures of *N*,*N*-dimethylformamide with toluene and methyl benzoate at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005, 50(2): 455-459.
- [22] KONG W X (孔维鑫). Performance and regeneration regulation of CO₂ capture into AEP/sulfolane/H₂O phase change absorbent[D]. Xiamen: Huaqiao University (华侨大学), 2022.
- [23] SHEN Y (沈遥). Kinetics, thermodynamics and mechanism of TETA-DMCA for carbon dioxide absorption from flue gas[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2019.
- [24] ZHANG T T, YU Y S, ZHANG Z X. Effects of non-aqueous solvents on CO₂ absorption in monoethanolamine: *Ab initio* calculations[J]. Molecular Simulation, 2018, 44(10): 815-825.
- [25] WANG D H (王冬涵). Screening and performance study of organic amine absorbents for absorption and desorption of CO₂[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2020.
- [26] ZHANG J J (张娇娇). Development of novel MDEA-based phase change absorbents and study on the carbon capture process[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大 学), 2023.
- [27] CHEN S M (陈思铭). Carbon dioxide capture by ethylethanolamine based nonaqueous solution[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2018.
- [28] GAO H X, WU Z Y, LIU H L, et al. Experimental studies on the effect of tertiary amine promoters in aqueous monoethanolamine (MEA) solutions on the absorption/stripping performances in postcombustion CO₂ capture[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12): 13883-13891.