



移动扫码阅读

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 an efficient 3AP-DMEA-butanol-water phase change absorbent for CO₂ capture[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(3): 100-108.

高效 3AP-DMEA-正丁醇-水相分离 CO₂ 吸收剂的开发

洪淑敏, 胡兴, 郑壮壮, 肖珉, 高红霞*, 梁志武

(湖南大学 化学化工学院 化石能源低碳化高效利用湖南省重点实验室
二氧化碳捕获与封存国际合作中心(iCCS), 湖南 长沙 410082)

摘要: 燃煤电厂、钢铁企业等尾气中低浓度 CO₂ 的排放控制是实现“碳中和”目标的关键。目前胺法捕获 CO₂ 技术被认为是最有产业化应用前景的技术。为突破现有胺法在降能耗方面的技术瓶颈, 旨在开发高效的相分离 CO₂ 吸收剂。探究了伯/仲胺结构对与胺-正丁醇-水吸收剂吸收 CO₂ 后分相特性的构效关系, 研究了叔胺结构对 3-氨基丙醇(3AP)-正丁醇(NBA)-水吸收-解吸和分相性能的作用规律。实验结果显示, 3AP-NBA-H₂O 吸收剂在富 CO₂ 相黏度、胺分布、体积和相变临界点等方面均具有一定的优势, 表明其具有良好的分相特性。添加叔胺可以明显降低富 CO₂ 相黏度, 同时提高单位体积溶液的 CO₂ 循环容量和解吸率。新型 20% 3AP-10% N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)-40% NBA-30% H₂O 相分离吸收剂的富相体积为 61.2%, 黏度仅为 6.73 mPa·s, 富相中胺的占比为 91.2%, 其解吸率和 CO₂ 循环容量分别达 72.00% 和 1.42 mol·L⁻¹, 分别比 30% 3AP-40% NBA-30% H₂O 吸收剂提高了 88.6% 和 86.8%, 比 30% 单乙醇胺(MEA) 溶液提高了 46.8% 和 13.6%。

关键词: 二氧化碳; 吸收; 解吸; 相分离; 构效关系

中图分类号: X51; X701

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)03-0100-09

Development of an efficient 3AP-DMEA-butanol-water phase change absorbent for CO₂ capture

HONG Shumin, HU Xing, ZHENG Zhuangzhuang, XIAO Min, GAO Hongxia*, LIANG Zhiwu
(Joint International Center for CO₂ Capture and Storage (iCCS), Provincial Hunan Key Laboratory for Cost-effective Utilization of Fossil Fuel Aimed at Reducing CO₂ Emissions, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Controlling CO₂ emissions from low-concentration sources like coal-fired power plants and steel mills is crucial for achieving "carbon neutrality". Amine-based CO₂ capture technology is a leading contender for industrial application. This study aims to overcome limitations in energy consumption associated with amine-based processes by developing an efficient phase-separating CO₂ absorbent. The structural effects of primary and secondary amines on the phase separation characteristics of amine-*n*-butanol-water absorbents after CO₂ absorption were investigated. The role of tertiary amines in the absorption-desorption and phase separation performance of 3AP-NBA-H₂O was also studied. Experimental results showed that the 3-aminopropanol (3AP)-*n*-butanol (NBA)-water absorbent had certain

收稿日期: 2024-02-22

修回日期: 2024-04-10

DOI: 10.20078/j.eep.20240402

基金项目: 国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”重点专项资助项目(2021YFE0112800)

作者简介: 洪淑敏(1998—), 女, 福建漳州人, 硕士研究生, 主要研究方向为二氧化碳捕获。E-mail: smhong@hnu.edu.cn

通讯作者: 高红霞(1987—), 女, 河北石家庄人, 教授, 主要研究方向为气体分离, 化工过程模拟、控制与优化, 胺法 CO₂ 捕获技术开发。

E-mail: hxgao@hnu.edu.cn

advantages in terms of rich CO₂ phase viscosity, amine distribution, volume, and phase transition critical point, indicating good phase separation characteristics. The addition of tertiary amines significantly reduced the viscosity of the rich CO₂ phase while increasing the CO₂ cycling capacity and desorption rate per unit volume of the solution. The novel 20% 3AP-10% *N,N*-dimethylethanolamine (DMEA)-40% NBA-30% H₂O phase-separating absorbent had a rich phase volume of 61.2% and a viscosity of only 6.73 mPa · s. The proportion of amine in the rich phase was 91.2%, with desorption rate and CO₂ cycling capacity reaching 72.00% and 1.42 mol · L⁻¹, respectively. Compared to the absorbent with 30% 3AP-40% NBA-30% H₂O, the desorption rate and CO₂ cycling capacity were improved by 88.6% and 86.8%, respectively, while showing an improvement of 46.8% and 13.6% compared to a 30% monoethanolamine (MEA) solution.

Keywords: Carbon dioxide; Absorption; Desorption; Phase separation; Structure-performance relationship

0 引言

“温室效应”是当今困扰人类发展的重大环境问题,CO₂大量排放是造成“温室效应”的主要原因。减少碳排放、实现碳中和是应对气候变化、实现人类可持续发展的重要举措^[1-3]。近年来,相分离吸收剂的出现,打破了传统均相胺溶液吸收CO₂的局限性,为大幅度降低吸收剂再生能耗提供了新思路^[4-6]。相分离吸收剂根据产物形态可分“液-液”和“固-液”相分离2种类型^[7]。固-液相分离型吸收剂因分相后的富相固体需通过管道输送至再生装置进行解吸再生,容易造成设备堵塞,不利于物料的换热和输送,且设备投入过大,工业生产的连续化难度大^[8-10]。液-液相分离型吸收剂更易实现CO₂吸收-解吸全流程连续稳定的工业生产。液-液相分离型吸收剂在吸收了一定量CO₂后可形成特征明显的两相(即富CO₂相和贫CO₂相),只需对富CO₂溶液进行加热再生,减少了再生液处理量;再生后的吸收剂与贫CO₂溶液相混合后返回至吸收塔继续吸收CO₂,实现吸收液的循环利用。与高效非相分离胺吸收剂相比,相分离型吸收剂可减少进入解吸装置的液体量,有望从显热和潜热方面进一步降低能耗且提高CO₂循环量,使胺法捕获CO₂低设备投资和低运行能耗成为可能^[11]。

液-液相变吸收剂可大致分为“胺-胺-水”和“胺-物理溶剂-水”相分离吸收剂2种。胺-胺-水相分离吸收剂通常由2种不同类型的胺和少量的水组成,主吸收剂为吸收速率快和吸收容量大的伯/仲胺,辅助吸收剂(分相促进剂)为吸收速率较慢的叔胺或位阻胺,这类吸收剂因使用的总胺浓度较高(质量分数>70%),具有较高的吸收速率

和CO₂循环容量、较低的再生能耗。挪威科技大学 SVENDSEN 团队^[12]利用中试装置研究了5 mol/L *N,N*-二乙基乙醇胺(DEEA)+2 mol/L *N*-甲基-1,3-丙二胺(MAPA)溶液的传质性能和解吸性能,发现其在具有与30% MEA溶液相当吸收速率的情况下,再生能耗可低至2.3 GJ/t CO₂,较30% MEA溶液再生能耗(3.7 GJ/t CO₂)降低了约38%。XU等^[13]利用快速筛选装置,比较了不同浓度1,4-丁二胺(BDA)+DEEA+水吸收剂的CO₂循环容量,实验结果表明2 mol/L BDA+4 mol/L DEEA相分离吸收剂循环容量可达2.2 mol · kg⁻¹,循环能力较30% MEA溶液提高了48%。研究发现,较高的胺浓度提高了该类相分离型吸收剂在CO₂吸收-解吸过程的氧化降解速率和热降解速率。因此,胺-胺-水相分离型吸收剂在抗降解和热稳定等方面面临巨大挑战,是其工业应用的一大痛点^[14]。

为解决上述难题,研究者们提出利用低热容和低蒸发焓的有机溶剂代替部分水作为溶剂,即开发胺+物理溶剂+水相分离吸收剂^[15]。YANG等^[16]构建了MDEA+C₄-C₆醇+水相分离吸收剂,其中质量比为3:5:2的MDEA+NBA+H₂O吸收剂CO₂循环容量为2.48 mol · kg⁻¹,较30% MDEA水溶液提高了70%,是30% MEA水溶液吸收剂的2.5倍,解吸能耗降低至2.9 GJ/t CO₂。ZHANG等^[17]开发了“MEA+醇+H₂O”吸收剂,正丙醇、异丙醇和异丁醇为分相剂,研究发现30% MEA+60%正丙醇+10% H₂O吸收剂的最大CO₂循环容量为2.59 mol · kg⁻¹,比30% MEA水溶液高62%,送至解吸塔的再生液体积可减少67%。然而胺-醇-水相分离吸收剂的富CO₂相黏度过大,高黏度将

对扩散速率、质量传递等方面产生负面影响,这是相分离吸收剂应用的一个关键瓶颈^[18]。因此,除良好分相特性外,低黏度和高循环 CO₂ 容量的相分离 CO₂ 吸收剂成为研发重点。

本文探究了伯/仲胺结构对胺-正丁醇-水的分相特性(贫富相体积分布、胺分布、黏度、密度)和吸收性能的影响规律,遴选出分相特性和吸收性能较佳的相分离型 CO₂ 吸收剂;研究了叔胺结构与胺-叔胺-正丁醇-水的吸收-解吸性能和分相特性的构效关系,厘清叔胺在相分离吸收剂捕获 CO₂ 过程的作用,以期开发出低黏度、低富相体积和大循环 CO₂ 容量的高效相分离 CO₂ 吸收剂。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂和仪器

单乙醇胺(MEA, 99%)、1-氨基-2-丙醇(1AP, 99%)、3-氨基丙醇(3AP, 98%)、2-(甲基)乙醇(MAE, 99%)、2-(乙氨基)乙醇(EAE, 98%)、二乙醇胺(DEA, 99%)、N,N-二甲基乙醇胺(DMEA, 99%)、N-甲基二乙醇胺(MDEA, 98%)、3-二甲氨基-1-丙醇(3DMA1P, 99%)、1-二甲氨基-2-丙醇(1DMA2P, 99%)以及正丁醇(NBA, 99%),均购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP, 99%)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供;2-胺基-1-丙醇(2AP, 99%)于上海迈瑞尔生化科技有限公司购买;1-二乙胺基-1-丙醇(1DEA2P, 98%)购买于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。浓盐酸(36%~38%)购买于国药集团药业股份有限公司。氮气(N₂)和二氧化碳(CO₂)由长沙日臻气体有限公司提供,纯度>99.9%。

本论文使用的仪器设备名称、生产厂家及型号见表 1。

表 1 仪器设备

Table 1 Instruments and apparatuses

名称	生产厂家	型号
气体质量流量 显示仪	北京七星华创电子股份有限公司	D07-2F
恒温水浴槽	南京凡帝朗信息科技有限公司	SC-40
椎板黏度计	美国博勒飞 Brookfield	DV2T
恒温磁力搅拌器	巩义市予华仪器有限责任公司	DF-101S
核磁共振仪	瑞士 Bruker 公司	AVANCE III 400 MHz
核磁管	美国 Wilmand Lab Glass	L=7 in/Φ=5 mm
手动可调式移液器	大龙兴创实验仪器有限公司	YE3K161722
电子天平	上海青海仪器有限公司	FA2004N

1.2 CO₂ 吸收-解吸实验

吸收实验装置和解吸实验装置基本类似,区别于反应器,本实验中 CO₂ 吸收-解吸实验装置如图 1 所示^[19]。吸收实验的具体步骤:①实验开始前,校准 CO₂ 红外分析仪;②将 25 g 吸收液置于 U 型多孔玻板鼓泡器(CO₂ 吸收反应器)中;③设置恒温水浴锅,水浴温度 313 K,待温度稳定;④向反应器中通入 CO₂ 分压为 15 kPa 的模拟烟气(CO₂ 和 N₂ 流量分别为 150 mL·min⁻¹ 和 850 mL·min⁻¹),同时开始计时并开启软件记录数据,吸收反应时间为 30 min;⑤实验结束,关闭气体和热源,保存数据;⑥待溶液稳定分相后(4 h 以上),测定贫、富相溶液的负载值。解吸实验的具体步骤:①校准 CO₂ 分析仪;②将未分相富液 150 g 或富 CO₂ 相(150 g 吸收剂分相后得到的富相 X g)X g 置于 250 mL 三口烧瓶中;③以 30% MEA 溶液解吸温度 353 K 为基准,调节油浴温度恒定为 370 K,待溶液温度升到 333 K,开始通入 850 mL·min⁻¹ 的 N₂,开始计时并开启软件记录数据,时间为 150 min;④实验结束,关闭气体和热源,保存数据,并测定贫液 CO₂ 负载。

实验过程中 N₂ 流速固定,因此可以通过式(1)得出 CO₂ 的吸收速率 $Q_{\text{abs}}(\text{mol} \cdot (\text{s} \cdot \text{kg})^{-1})$:

$$Q_{\text{abs}} = \frac{1}{m \times 22.4 \times 1\,000 \times 60} \times \left(V_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \frac{V_{\text{N}_2} \times X_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{1 - X_{\text{CO}_2}^{\text{out}}} \right) \quad (1)$$

其中, $V_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 是 CO₂ 的进气流速, $V_{\text{N}_2}(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 是 N₂ 的流速, $X_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ 和 $X_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ 分别代表入口气体和出口气体的 CO₂ 摩尔分数, $m(\text{g})$ 代表胺溶液的质量。

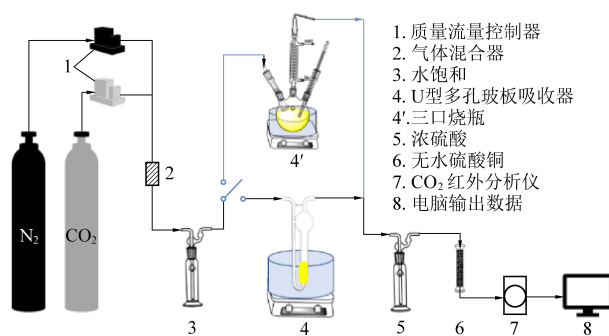


图 1 吸收-解吸实验装置图

Fig. 1 Diagram of absorption-desorption devices

1.3 黏 度

本实验采用椎板黏度计测量相分离吸收剂分相后贫富相的黏度。黏度测定的具体步骤:在测

量前首先使用丙酮清洗盛装待测液体的圆盘和凹槽,然后将 0.5 mL 的待测溶液滴入黏度计凹槽中,利用 313 K 去离子水循环通入凹槽外壁中以调控待测溶液的温度,待温度稳定后测定溶液黏度。样品重复测量 3 次,取测量结果的平均值。

1.4 CO₂负载测定实验

利用 Chittick 装置^[20]测定吸收剂的 CO₂ 负载,计算如式(2)所示:

$$\alpha = \frac{V}{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 22.4} \times \frac{273.15}{T} \quad (2)$$

其中, α (mol/mol) 为 CO₂ 负载, V (mL) 为滴定负载时释放出的 CO₂ 气体体积, C_{HCl} (mol · L⁻¹) 为盐酸的浓度, V_{HCl} (mL) 为盐酸的使用量, T (K) 为滴定实验操作时的环境温度。

式(3)和(4)为循环容量和解吸率计算公式:

$$\Delta\alpha_{\text{cyclic}} = (\alpha_{\text{rich}} - \alpha_{\text{lean}}) \times C_{\text{amine}} \quad (3)$$

$$\theta = \left(1 - \frac{\alpha_{\text{lean}}}{\alpha_{\text{rich}}}\right) \times 100\% \quad (4)$$

其中, $\Delta\alpha_{\text{cyclic}}$ (mol · L⁻¹) 为体系的循环容量, α_{rich} 和 α_{lean} (mol/mol) 分别是解吸前后的溶液负载, C_{amine} (mol · L⁻¹) 为新鲜溶液中的胺浓度, θ (%) 为溶液的解吸率。

2 实验结果与讨论

2.1 伯/仲胺结构与胺-正丁醇-水 CO₂ 吸收剂的分相和吸收性能的构效关系

2.1.1 分相行为

胺结构对 CO₂ 吸收后吸收剂的分相特性具有显著影响,本文探究了 MEA、1AP、2AP、3AP、AMP、MAE、DEA、EAE 等 8 种伯/仲胺结构(如图 2 所示)对质量分数为 30% 胺:40% 正丁醇:30% 水(下文将质量分数省略)吸收剂的分相行为和分相特性(贫富相体积百分数、胺分布百分数、黏度和密度等)作用规律。表 2 为 8 种伯/仲胺-正丁醇-水吸收剂在 30 min 吸收实验结束后静置 4 h 以上溶液的分相行为。从表 2 可知,MEA-NBA-H₂O、2AP-NBA-H₂O、3AP-NBA-H₂O、DEA-NBA-H₂O 和 MAE-NBA-H₂O 吸收剂在测试条件下吸收 CO₂ 后发生了液-液相变,1AP-NBA-H₂O、EAE-NBA-H₂O 吸收 CO₂ 前后均保持均相,位阻胺 AMP-NBA-H₂O 吸收剂吸收 CO₂ 产生液-固分相。原因可能是以下几方面:与 MEA 相比,MAE 和 EAE 氨基取代基分别为甲基、乙基,空间位阻随烷基链长的增加逐渐增大,导致 EAE 与 CO₂ 反应产

物氨基甲酸盐水解生成更多碳酸(氢)盐^[21],而较多的碳酸(氢)盐不利于发生相分离;由于支链的作用,AMP 在 8 种胺中具有最大的空间位阻,其溶液吸收 CO₂ 后的产物几乎为碳酸(氢)盐,理论上其吸收 CO₂ 后应为均相,可能因 AMP 及其产物的溶解性较低,析出固体,这与前期砵-水溶剂的实验结果一致^[22];碳链增长会影响胺的极性,从而影响其水溶性;1AP-正丁醇-水吸收剂未发生相分离的原因可能是 1AP 的空间位阻效应使水合作用力变差,从而在该实验条件下未出现分相现象。因此,进一步对比分析了 5 种液-液相分离吸收剂的分相特性。

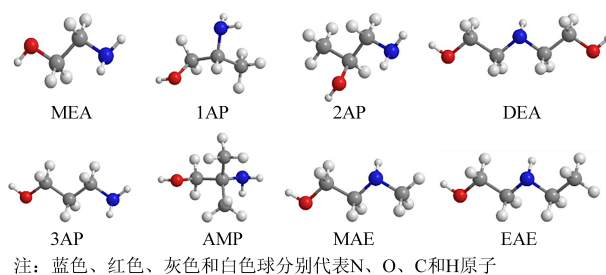


图 2 MEA、1AP、2AP、3AP、AMP、MAE、DEA、EAE 分子结构图

Fig. 2 Molecular structure of MEA, 1AP, 2AP, 3AP, AMP, MAE, DEA, and EAE

表 2 伯/仲胺-正丁醇-水相分离吸收剂的分相情况

Table 2 Phase separation of primary/secondary amine-butyl alcohol-H₂O phase change absorbent

吸收剂	是否分相
MEA-NBA-H ₂ O	是
1AP-NBA-H ₂ O	否
2AP-NBA-H ₂ O	是
3AP-NBA-H ₂ O	是
DEA-NBA-H ₂ O	是
MAE-NBA-H ₂ O	是
AMP-NBA-H ₂ O	是(固体析出)
EAE-NBA-H ₂ O	否

2.1.2 分相特性

在相分离 CO₂ 吸收剂的评估中,富 CO₂ 溶液相体积越小、胺分布率越多、黏度越小,可认为其分相性能越好。因此,本文对比研究了 MAE-NBA-H₂O、DEA-NBA-H₂O、2AP-NBA-H₂O、3AP-NBA-H₂O 和 MEA-NBA-H₂O 5 种相分离 CO₂ 吸收剂实验结束后富液的分相特性(贫富相溶液的体积分布、胺分布、黏度和密度),结果如图 3 所示。从图 3(a)中可知,伯/仲胺-正丁醇-水吸收剂的富相体积分数集中在 45%~55%,在减小再生液体积方面均体现了较好的特性,其中 MAE-NBA-H₂O 吸收剂呈现出最小的富相体积 45%。胺在富相中

占比越大意味着胺有效载碳效率越高、循环过程中的利用率高,利于提高单位体积溶液的 CO_2 循环量。从图 3(b)可知,MAE-NBA- H_2O 和 2AP-NBA- H_2O 相分离吸收剂的富 CO_2 相中仅富集了 73%和 76%的胺,DEA-NBA- H_2O 、3AP-NBA- H_2O 和 MEA-NBA- H_2O 3 种吸收剂吸收 CO_2 后,胺在富 CO_2 溶液相中的富集率高达 92%以上,3AP-NBA- H_2O 和 MEA-NBA- H_2O 的富集率高于 97%,也就意味着 3AP-NBA- H_2O 和 MEA-NBA- H_2O 富 CO_2 相富集了绝大部分的 CO_2 。黏度和密度是溶液重要的物理性质,其中黏度会直接影响吸收剂的吸收性能,黏度低的吸收剂传质阻力低,因此能较快地捕获 CO_2 ,与之相反,若黏度过高会

使气液接触效率大幅降低。因此探究黏度和密度对相分离吸收剂具有十分重要的意义。从图 3(c)可知,313 K 条件下 5 种相分离吸收剂富 CO_2 相黏度在 $10\sim 16 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之间,贫 CO_2 相黏度均在 $6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下。与文献相比,该吸收剂具有更低的富相黏度^[15]。图 3(d)列出了 5 种吸收剂贫富相的密度分布,富相的密度均高于贫相密度,这是因为胺与 CO_2 反应的产物氨基甲酸盐、碳酸(氢)盐和游离胺主要集中在富相,贫相中的成分主要是溶剂正丁醇和部分游离胺;富 CO_2 相密度均高于 $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,贫 CO_2 相的密度均低于 $1.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,其中 3AP-NBA- H_2O 吸收剂的贫富相密度差为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,密度差大,利于相分离^[23]。

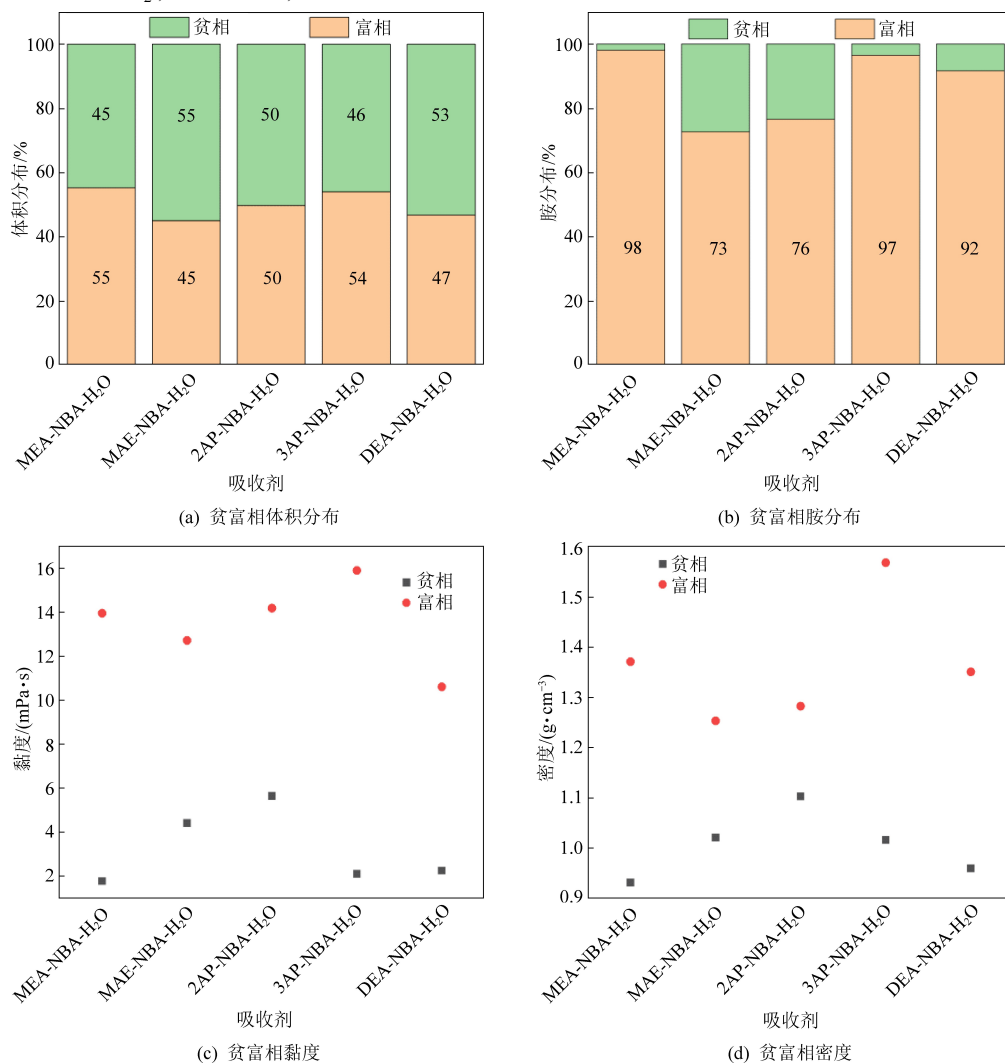


图3 伯/仲胺-正丁醇-水相分离吸收剂的分相特性

Fig. 3 Phase change behaviors of primary/secondary amine-butyl alcohol- H_2O absorbent

2.1.3 吸收性能

为进一步评价相分离吸收剂吸收 CO_2 过程的分相特性,测定了其吸收 CO_2 过程中的相变发生时的 CO_2 负载值(即相变临界点负载)和吸收

30 min后溶液的 CO_2 负载值,如图 4 所示。LIU 等^[24]对一元伯/仲胺的碱性进行探究,得出碱性的相对大小关系为 $3\text{AP} > \text{MAE} > 2\text{AP} > \text{MEA} > \text{DEA}$ 。由于 DEA 结构中的 2 个羟基,增强了吸电子效

应,进而降低了伯/仲胺的碱性和 CO₂溶解度,因此表现出了最低的 CO₂吸收终点负载;与 MEA 相比,3AP 在结构上增加了一个—CH₂,显著增强了其碱性,导致 3AP 与 CO₂反应生成的氨基甲酸盐稳定性较强,难以水解生成更多的碳酸(氢)盐,故与分子量相当的 2AP 组成的吸收剂相比具有较低的吸收终点负载,但 3AP-NBA-H₂O 相分离吸收剂的吸收终点负载仍高于其他胺基相分离吸收剂。相变临界点负载也是相分离吸收剂的一个重要指标,其值过高造成不分相的风险较高,过低造成吸收前后均为液-液两相,失去了相分离吸收剂的意义。从图中可以看出,相分离吸收剂相变临界点负载从小到大的顺序依次为 MEA-NBA-H₂O>3AP-NBA-H₂O>DEA-NBA-H₂O>MAE-NBA-H₂O>2AP-NBA-H₂O。MAE 基和 DEA 基吸收剂相变临界点负载较高,特别是 MAE 基相分离吸收剂,其相变临界点负载接近吸收终点负载,对吸收塔高度和吸收操作的稳定性要求较高;MEA 基吸收剂具有较低的相变临界点负载,会造成吸收前后均为液-液两相状态;3AP 基吸收剂具有较合适的相变临界点负载。当 MAE 基吸收剂在真实吸收塔内可能因各种原因,吸收过程未达到相变临界点负载离开吸收塔,或烟气杂质造成相变临界点负载向更高值移动,因此相变临界点负载太高可能会导致在复杂烟气和操作工况下吸收-解吸循环过程中不发生液-液分相。

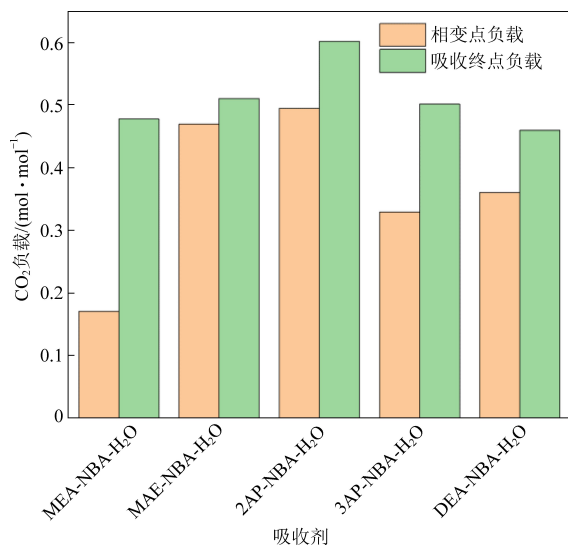


图4 伯/仲胺-正丁醇-水相分离吸收剂的相变临界点负载和吸收终点负载

Fig. 4 CO₂ loading of phase change point and endpoint of primary/secondary amine-butyl alcohol-H₂O absorbent

综合而言,3AP-NBA-H₂O 在富相体积、胺富集率和黏度等方面较为优异,以及具有适宜的分相临界点负载和较高的单位体积溶液的载碳量。

2.2 叔胺调控 3AP-NBA-H₂O 相分离和 CO₂吸收-解吸特性的研究

虽然 3AP-NBA-H₂O 相分离吸收剂具有良好的分相特性,但 CO₂吸收-解吸全流程预实验表明,3AP-NBA-H₂O 相分离吸收剂单位体积溶液 CO₂循环容量较低,意味着在相同烟气 CO₂处理量情况下,较 30%MEA 溶液需要更大的吸收液流量才能实现相当的 CO₂捕获任务,需增加吸收塔尺寸且再生溶液体积并未明显降低,失去了真正相分离的意义。因此,良好的分相特性并不是相分离 CO₂吸收剂的唯一衡量标准,即并非分相优势越显著就意味其越具有 CO₂捕获性能优势,需要整合考虑 CO₂吸收-解吸综合性能和分相特性。因此,如何较好地保持 3AP-NBA-H₂O 相分离吸收剂分相特性,又能提高相同吸收-解吸操作工况下单位体积吸收剂的 CO₂循环量,是本研究的重点。

3AP 为典型的伯胺,因其可与 CO₂直接反应生成氨基甲酸盐而具有较快的吸收速率,但解吸能耗大(解吸速率慢)。在混合胺吸收 CO₂的研究中发现,叔胺加入伯/仲胺溶液,既能作为碱参与吸收过程和伯/仲胺两性离子去质子的过程,使其保持较高的吸收速率,又可提高单位体积溶液的 CO₂循环量,降低吸收剂再生能耗。因此,本部分将添加质量分数为 10%的不同结构叔胺(图 5)构成 20%3AP-10%叔胺-40%正丁醇-30%水相分离吸收剂,探究叔胺对吸收剂分相特性和吸收-解吸性能的调控规律。

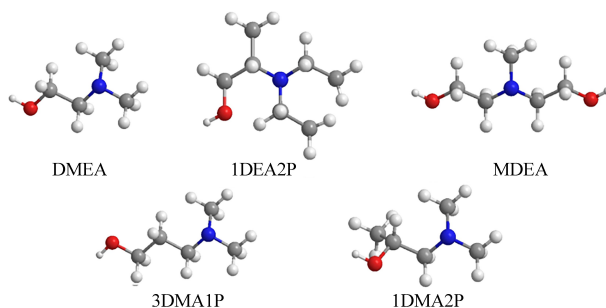


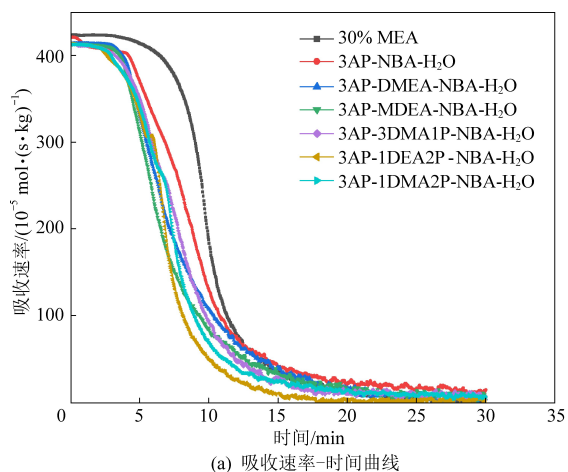
图5 叔胺(DMEA、MDEA、3DMA1P、1DEA2P、1DMA2P)分子结构图

Fig. 5 Molecular structure of tertiary amine (DMEA, MDEA, 3DMA1P, 1DEA2P, and 1DMA2P)

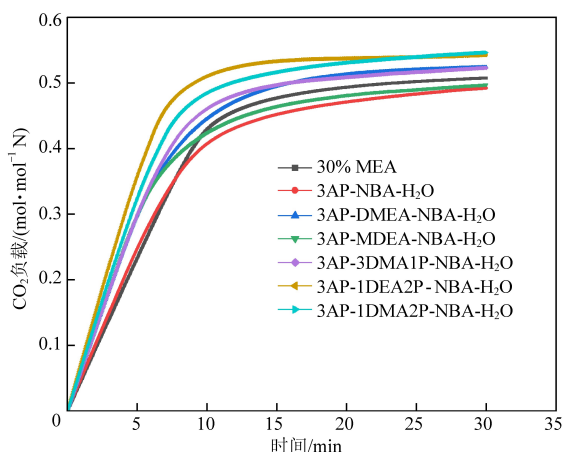
2.2.1 吸收性能

利用 CO₂吸收实验装置探究了 30%MEA、3AP

-NBA-H₂O、3AP-DMEA-NBA-H₂O、3AP-MDEA-NBA-H₂O、3AP-3DMA1P-NBA-H₂O、3AP-1DEA2P-NBA-H₂O、3AP-1DMA2P-NBA-H₂O 7 种吸收剂的吸收速率和 CO₂ 负载随时间的变化规律,结果如图 6 所示。由图 6 可知,加入叔胺的吸收剂吸收速率较 30% MEA 体系低,在相同实验时间 30 min 内,所有吸收剂均能达到近似平衡的状态。除了 3AP-MDEA-NBA-H₂O,剩余 4 个体系的吸收终点负载均高于 30% MEA,其中 3AP-1DEA2P-NBA-H₂O 体系吸收的速率可达到 0.543 2 mol/mol N,这与叔胺本身的平衡溶解度相关:(1)MDEA 分子结构中具有 2 个羟基,由于吸电子效应使得其碱性变弱,进而导致溶解度降低;(2)由于乙基的供电子效应强于甲基,因此胺基取代基是乙基的 1DEA2P 的碱性和溶解度会高于取代基是甲基的 DMEA 和 3DMA1P。



(a) 吸收速率-时间曲线



(b) 吸收负载-时间曲线

图 6 3AP-叔胺-正丁醇-水相分离吸收剂的吸收性能

Fig. 6 CO₂ absorption performance of 3AP-tertiary amine-butyl alcohol-H₂O absorbent

2.2.2 解吸性能

图 7 为 7 种吸收剂的解吸实验过程中 CO₂ 负

载随时间的变化曲线,CO₂ 负载随时间的增加逐渐降低并趋于平缓,这主要是受热力学平衡的限制。结合表 3 可以看出,添加叔胺的混合胺基相分离吸收剂的解吸率较 3AP-NBA-H₂O 显著提高,达到高于 30% MEA 的解吸率,说明叔胺的加入利于 CO₂ 解吸,可明显提高溶液再生性能^[25]。其中 3AP-1DEA2P-NBA-H₂O 和 3AP-1DMA2P-NBA-H₂O 相分离吸收剂富 CO₂ 相的解吸率较低,可能是因为 1DEA2P 和 1DMA2P 的分子结构存在支链,会使得胺产生分子内氢键,增强质子化胺的稳定性,从而在解吸过程中需要更高的能量进行分解,因此它们的解吸终点负载较高,CO₂ 循环容量较低;3AP-MDEA-NBA-H₂O 和 3AP-DMEA-NBA-H₂O 展现出较好的解吸率,则是因为它们的质子化胺的稳定性和水溶性均较弱,容易分解;此外,由于 3AP-DMEA-NBA-H₂O 初始负载较高,又因单位体积溶液中摩尔浓度较大(DMEA 分子

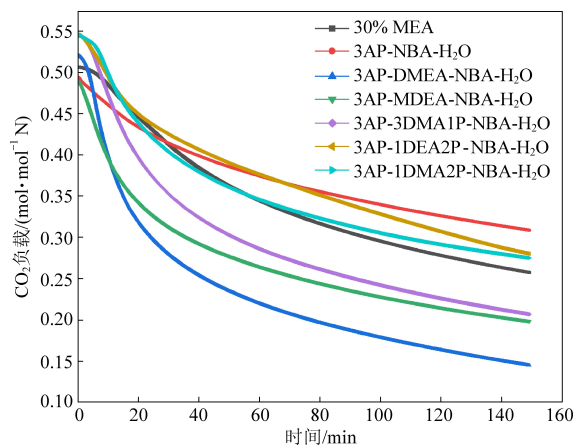


图 7 3AP-叔胺-正丁醇-水相分离吸收剂的解吸性能

Fig. 7 CO₂ desorption performance of 3AP-tertiary amine-butyl alcohol-H₂O absorbent

表 3 3AP-叔胺-正丁醇-水相分离吸收剂的解吸率和循环容量

Table 3 Desorption efficiency and cyclic CO₂ capacity of 3AP-tertiary amine-butyl alcohol-H₂O absorbent

吸收剂	解吸率/%	CO ₂ 循环容量/ (mol · L ⁻¹)
30% MEA	49.06	1.25
3AP-NBA-H ₂ O	38.18	0.76
3AP-DMEA-NBA-H ₂ O	72.00	1.42
3AP-MDEA-NBA-H ₂ O	59.34	1.02
3AP-3DMA1P-NBA-H ₂ O	61.80	1.22
3AP-1DEA2P-NBA-H ₂ O	48.75	0.91
3AP-1DMA2P-NBA-H ₂ O	49.67	0.98

量小,故溶液中 DMEA 含量高),解吸率最高达 72.00%,且 CO₂ 循环容量达 $1.42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,较 3AP-NBA-H₂O 分别提高了 88.6%和 86.8%,较 30%MEA 吸收剂分别提高了 46.8%和 13.6%。

2.2.3 分相特性

相分离吸收剂吸收 CO₂ 分相后贫富两相的体积、胺分布和黏度等特性是评估相分离吸收剂性能的重要指标,图 8 和图 9 列出上述 5 种 3AP-叔胺-正丁醇-水的分相特性。从图中可知,3AP-叔胺-正丁醇-水吸收剂的富 CO₂ 相体积较 3AP-NBA-H₂O 略有升高,其中 3AP-DMEA-NBA-H₂O 的富相体积占比为 61.2%;胺在富相中的占比比较 3AP-NBA-H₂O 有所降低,但仍高于 88%。这可能是因为叔胺在相分离吸收剂吸收 CO₂ 过程中既充当有效活性胺又可作为分相剂,具有双重角色。此外,由于混合胺基相分离溶液中 3AP 质量分数为 20%,与 3AP-NBA-H₂O 溶液吸收 CO₂ 过程相比,反应生成氨基甲酸酯量减少了,且溶液中增加了分子量较大的叔胺,富 CO₂ 相中胺的分配率降低,富相体积也相对增加了,导致富 CO₂ 相胺浓度降低,综合结果显示叔胺添加使富 CO₂ 相黏度显著下降(均较 3AP-NBA-H₂O 降低了 50%以上),其中,3AP-DMEA-NBA-H₂O 的富相黏度为 $6.73 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。黏度的降低可显著提高填料塔内吸收 CO₂ 的扩散和传质效率^[26]。

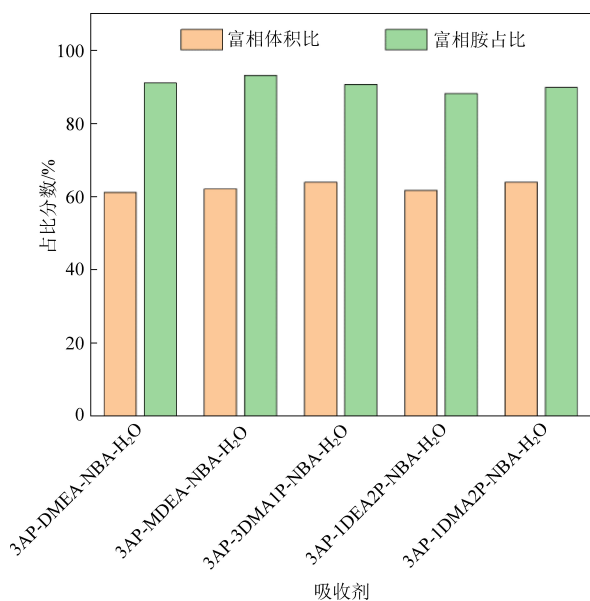


图 8 3AP-叔胺-正丁醇-水相分离吸收剂的富相体积分数和富相胺占比

Fig. 8 Volume and amine fraction of CO₂-rich phase of 3AP-tertiary amine-butyl alcohol-H₂O absorbent

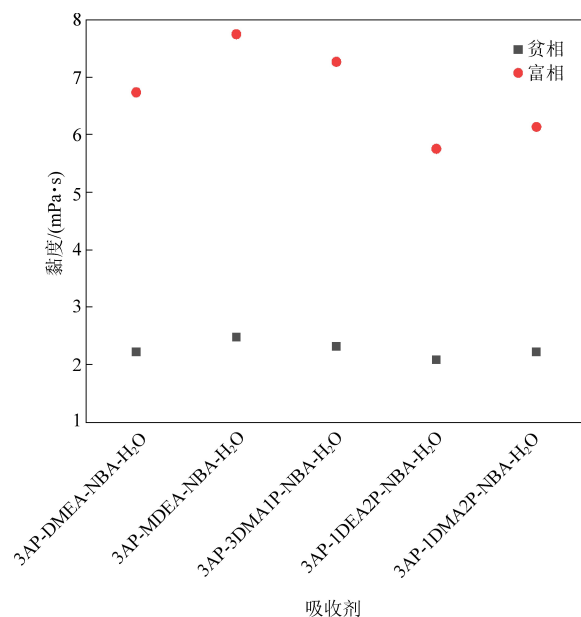


图 9 3AP-叔胺-正丁醇-水相分离吸收剂的贫富相黏度
Fig. 9 Viscosity of 3AP-tertiary amine-butyl alcohol-H₂O absorbent

3 结 论

针对目前胺法捕获 CO₂ 能耗高的关键性问题,相分离吸收剂以其只需将 CO₂ 富相送至解吸塔解吸的特点,极大地改善了传统溶剂再生能耗高的问题,因此新型相分离吸收剂的开发成为新的发展趋势。本论文以正丁醇作为分相剂和溶剂,详细探究了分相特性、吸收性能、解吸性能和循环容量,具体研究结果如下。

(1) 3AP-NBA-H₂O 相分离吸收剂在 8 种伯/仲胺-正丁醇-水吸收剂中表现出适宜的相分离临界点负载和较高的单位体积溶液的载碳量。

(2) 加入叔胺可有效提升 3AP-NBA-H₂O 相分离吸收剂的 CO₂ 循环容量和解吸率,同时明显降低富 CO₂ 相黏度。

(3) 20%3AP-10%DMEA-40%NBA-30%H₂O 相分离吸收剂的富相体积为 61.2%,黏度仅为 $6.73 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,解吸率和 CO₂ 循环容量较 3AP-NBA-H₂O 吸收剂分别提高 88.6%和 86.8%。

参考文献 (References):

- [1] ZHOU Xiaobin, LIU Chao, FAN Yinming, et al. Energy-efficient carbon dioxide capture using a novel low-viscous secondary amine-based nonaqueous biphasic solvent: Performance, mechanism, and thermodynamics[J]. Energy, 2022, 255: 124570.
- [2] 徐奕莎, 崔国凯, 葛春亮, 等. 低共熔溶剂在 CO₂ 捕集分离中的应用[J]. 能源环境保护, 2021, 35(6): 10-17.

XU Yisha, CUI Guokai, GE Chunliang, et al. Deep eutectic

- solvents for CO₂ capture and separation[J]. *Energy Environmental Protection*, 2021, 35(6): 10–17.
- [3] 王煦清, 严圣林, 朱礼涛, 等. 填料塔中有机胺吸收 CO₂ 气液传质的研究进展[J]. *化工学报*, 2023, 74(1): 237–256. WANG Xuqing, YAN Shenglin, ZHU Litao, et al. Research progress on the mass transfer process of CO₂ absorption by amines in a packed column[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 74(1): 237–256.
- [4] LUO Qinlan, YOON Bohak, GAO Hongxia, et al. Combined experimental and computational study on the promising monoethanolamine + 2-(ethylamino) ethanol + sulfolane biphasic aqueous solution for CO₂ absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446(Part 1): 136674.
- [5] ZHAO Xiaomeng, LI Xingyu, LU Houfang, et al. Predicting phase-splitting behaviors of an amine-organic solvent-water system for CO₂ absorption: A new model developed by density functional theory and statistical and experimental methods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130389.
- [6] JIANG Wufeng, WU Fan, GAO Ge, et al. Absorption performance and reaction mechanism study on a novel anhydrous phase change absorbent for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420(Part 1): 129897.
- [7] 许咪咪, 王淑娟. 液-液相变溶剂捕集 CO₂ 技术研究进展[J]. *化工学报*, 2018, 69(5): 1809–1818. XU Mimi, WANG Shujuan. Research progress in CO₂ capture technology using liquid-liquid biphasic solvents[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 69(5): 1809–1818.
- [8] WANG Shuo, LONG Qinghai, SHEN Shufeng, et al. Regulating phase change behaviors of water-lean absorbents containing potassium proline and 2-butoxyethanol for CO₂ capture: Effect of water content[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 301: 122059.
- [9] LI Yannan, CHENG Jun, HU Leiqing, et al. Phase-changing solution PZ/DMF for efficient CO₂ capture and low corrosiveness to carbon steel[J]. *Fuel*, 2018, 216: 418–426.
- [10] ZHANG Shudong, TAO Mengna, LIU Qing, et al. Capturing CO₂ into the precipitate of a phase-changing solvent after absorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 8905–8910.
- [11] PAPADOPOULOS Athanasios I, TZIRAKIS F, TSIVINTZELIS I, et al. Phase-change solvents and processes for post-combustion CO₂ capture—A detailed review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 5088–5111.
- [12] MONTEIRO Juliana G M S, MAJEED Hammad, KNUUTILA Hanna, et al. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous blends of *N,N*-diethylethanolamine (DEEA) and *N*-methyl-1,3-propanediamine (MAPA)[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 129: 145–155.
- [13] XU Zhicheng, WANG Shujuan, CHEN Changhe. Kinetics study on CO₂ absorption with aqueous solutions of 1,4-butanediamine, 2-(diethylamino)-ethanol, and their mixtures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(29): 9790–9802.
- [14] ZHOU Xiaobin, LI Xiaoling, WEI Jianwen, et al. Novel nonaqueous liquid-liquid biphasic solvent for energy-efficient carbon dioxide capture with low corrosivity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24): 16138–16146.
- [15] HU Hangtian, FANG Mengxiang, LIU Fei, et al. Novel alkanolamine-based biphasic solvent for CO₂ capture with low energy consumption and phase change mechanism analysis[J]. *Applied Energy*, 2022, 324: 119570.
- [16] YANG Fushen, JIN Xianhang, FANG Jiawei, et al. Development of CO₂ phase change absorbents by means of the cosolvent effect[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(10): 2328–2336.
- [17] ZHANG Weidong, JIN Xianhang, TU Weiwei, et al. Development of MEA-based CO₂ phase change absorbent[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 316–323.
- [18] ZHANG Zhien, LI Yifu, ZHANG Wenxiang, et al. Effectiveness of amino acid salt solutions in capturing CO₂: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 98: 179–188.
- [19] WANG Nan, PENG Zhengqi, GAO Hongxia, et al. New insight and evaluation of secondary Amine/*N*-butanol biphasic solutions for CO₂ capture: Equilibrium solubility, phase separation behavior, absorption rate, desorption rate, energy consumption and ion species[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133912.
- [20] ALEKSIS Dreimanis. Quantitative gasometric determination of calcite and dolomite by using Chittick apparatus[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1962, 32(3): 520–529.
- [21] LIU Sen, GAO Hongxia, HE Chuan, et al. Experimental evaluation of highly efficient primary and secondary amines with lower energy by a novel method for post-combustion CO₂ capture[J]. *Applied Energy*, 2019, 233–234: 443–452.
- [22] CIFTJA Arlindaf, HARTONO Ardi, DA SILVA Eirikf, et al. Study on carbamate stability in the AMP/CO₂/H₂O system from ¹³C-NMR spectroscopy[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4(4): 614–620.
- [23] YANG Fushen, DU Changshun, HUANG Lei. Ensemble sentiment analysis method based on R-CNN and C-RNN with fusion gate[J]. *International Journal of Computers, Communications & Control*, 2019, 14(2): 272–285.
- [24] LIU Sen, LING Hao, GAO Hongxia, et al. Kinetics and new brønsted correlations study of CO₂ absorption into primary and secondary alkanolamine with and without steric-hindrance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233: 115998.
- [25] QIU Yijiao, LU Houfang, ZHU Yingming, et al. Phase-change CO₂ absorption using novel 3-dimethylaminopropylamine with primary and tertiary amino groups[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(19): 8902–8910.
- [26] 金宋, 尹少武, 童莉葛, 等. 物理溶剂型相变吸收剂捕集 CO₂ 研究进展[J/OL]. *精细化工*: 1–14[2024-04-08]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20230659>. JIN Song, YIN Shaowu, TONG Lige, et al. Research progress in physical solvent type phase change adsorbents for CO₂ capture[J/OL]. *Fine Chemicals*: 1–14[2024-04-08]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20230659>.