

中国电机工程学报
Proceedings of the CSEE
ISSN 0258-8013, CN 11-2107/TM

《中国电机工程学报》网络首发论文

题目: 具有自萃取功能的相变CO₂吸收剂体系开发
作者: 陆诗建, 刘含笑, 吴黎明, 方梦祥, 俞徐林, 赵东亚, 刘玲, 康国俊
DOI: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.221485
网络首发日期: 2022-08-26
引用格式: 陆诗建, 刘含笑, 吴黎明, 方梦祥, 俞徐林, 赵东亚, 刘玲, 康国俊. 具有自萃取功能的相变CO₂吸收剂体系开发[J/OL]. 中国电机工程学报. <https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.221485>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

具有自萃取功能的相变 CO₂ 吸收剂体系开发

陆诗建¹, 刘含笑², 吴黎明³, 方梦祥⁴, 俞徐林⁵, 赵东亚⁶,
刘玲¹, 康国俊¹

(1.中国矿业大学碳中和研究院, 江苏省 徐州市 221116, 2.浙江菲达环保科技股份有限公司, 浙江省 诸暨市 311800; 3.杭州钢铁集团有限公司, 浙江省 杭州市 310000; 4.能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310058; 5.中石化江汉石油工程设计有限公司, 湖北省 武汉市 430200; 6.中国石油大学(华东) 新能源学院, 山东省 青岛市 266580)

Development of CO₂ Capture Phase Change Absorption System With Self Extraction

LU Shijian¹, LIU Hanxiao², WU Liming³, FANG Mengxiang⁴, YU Xulin⁵, ZHAO Dongya⁶, LIU Ling¹,
KANG Guojun¹

(1. China University of Mining and Technology, Institute of Carbon Neutralization, Xuzhou 221116, China; 2. Feida Environmental Protection Technology Co., LTD., Zhuji 311800, China; 3. Hangzhou Iron & Steel Group Co., LTD., Hangzhou 310000, China; 4. Zhejiang University, State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Hangzhou 310058, China; 5. Sinopec Jiangnan Petroleum Engineering Corporation, Wuhan 430200, China; 6. China University of Petroleum (East China), New Energy College, Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: At present, there are some problems in the application of CO₂ capture engineering and technology, such as high regeneration energy consumption, low mass transfer rate and large operation loss, which seriously restricts the large-scale popularization and application of CO₂ capture technology. Aiming at low energy consumption, high mass transfer rate, large absorption capacity, low corrosion and low degradation rate, a phase change absorbent for low partial pressure CO₂ capture was developed. The phase change absorption system is mainly composed of hydrophilic amine AEP, with lipophilic phase separation agent DPA and activator. The absorption test shows that the absorption load is 1.08172 mol CO₂/mol solution, and the regeneration temperature is reduced to 98.5°C. It has excellent absorption and desorption properties. NMR analysis showed that the reaction products had carbamate molecular structure. Based on the reaction products and regeneration stratification phenomenon,

absorption reaction mechanism and regeneration reaction mechanism were proposed, and the "self extraction" mechanism of regeneration process was revealed. Compared with the same concentration of 3 mol/L MEA solution, the absorption capacity of MEA in unit volume and concentration phase change system increased by more than 33% under the same regeneration energy consumption; the regeneration rate of phase change system was increased by 15% compared with MEA under the same regeneration energy consumption, and the regeneration energy consumption of phase change system decreased by more than 31% under the same regeneration rate.

KEY WORDS: CO₂ capture; hydrophilic amine; lipophilic amine; absorption; regeneration; self extraction; phase change

摘要: 当前 CO₂ 捕集工程与技术应用的吸收剂, 存在再生能耗高、传质速率低、运行损耗大等问题, 严重制约了 CO₂ 捕集技术的大规模推广应用。以低能耗、高传质速率、大吸收容量、低腐蚀性和低降解率为目标, 开发了适用于低分压 CO₂ 捕集的相变吸收剂。该相变吸收体系以亲水性胺 N-氨基乙基哌嗪 (N-aminoethyl piperazine, AEP) 为主吸收体系, 添加了亲脂性分相剂二正丁胺 (Di-n-butylamine, DPA) 和合成的活化剂 (Activator, ACT),

基金项目：国家重点研发计划项目；四川省科技厅项目 (2021ZYD0044)。

National Key R&D Program of China (2017YFB0603304);
Project of Sichuan Science and Technology Department (2021ZYD0044).

吸收实验表明吸收负载达 $1.082 \text{ mol CO}_2/\text{mol}$ 溶液, 再生温度降至 98.5°C , 具有优异的吸收性能和解吸性能。NMR 分析表明反应产物具有氨基甲酸盐分子结构, 基于反应产物和再生分层反应现象, 提出了吸收反应机理和再生反应机理, 揭示了再生过程“自萃取”机理。开展了捕集 CO_2 连续测试实验研究, 与同浓度 3 mol/L 一乙醇胺 (Monoethanolamine, MEA) 溶液进行了对比分析, 相同再生能耗下, 单位体积同浓度相变体系相比 MEA 吸收容量提高 33% 以上; 相同再生能耗下相变体系的再生率比 MEA 提高 15%, 相同再生率下相变体系的再生能耗比 MEA 降低 31% 以上。

关键词: CO_2 捕集; 亲水性胺; 亲酯性胺; 吸收; 再生; 自萃取; 相变

0 引言

化学吸收法是众多二氧化碳捕获技术中最成熟的方法。以乙醇胺、二乙醇胺为代表的传统有机胺类二氧化碳吸收剂具有在低压下可快速反应的特性^[1-3], 已在燃煤、燃气电厂低分压 CO_2 捕获回收领域实现了工业化应用。目前已应用的有机胺吸收剂存在单位 CO_2 吸收容量小、再生能耗大、腐蚀性强、降解损耗高等问题^[4-7], 导致运行成本高, 成为 CO_2 捕获技术推广应用的主要障碍, 需要通过新型吸收剂的开发来实现捕获成本的下降^[8]。

近些年, 新型吸收剂获得了跨越式发展, 实现了再生能耗从 4.2 GJ/t CO_2 不断降低^[9-12], 其中发展最为迅速的为相变吸收溶剂, 已成为 CO_2 捕获技术的研究热点^[13-14]。张艺峰^[15]通过实验研究发现 MEA/环丁砜最佳配比的相变吸收体系的再生能耗为 2.88 GJ/t CO_2 ; 沈丽^[16]发现 AEP/丙醇相变体系吸收 CO_2 的再生能耗为 2.74 GJ/t CO_2 ; 而高歌^[17]研发的三乙烯四胺 (Triethylenetetramine, TETA) -1-MI 相变体系再生能耗仅为 2.26 GJ/t CO_2 , 相比于传统 MEA 法, 在能耗方面, 相变吸收体系具有巨大的优势。相变吸收剂分为两类, 基于 CO_2 吸收反应产物在相变溶剂体系中溶解度的不同产生分相行为为第一类, 相变吸收后分层可减少吸收后解吸溶液的体积, 从而大幅降低解吸过程能耗; 第二类是解吸过程发生分相, 通过加入萃取剂, 实现解吸加热时发生热致相变, 有利于其在低于溶剂沸点的温度下进行再生。

目前国内外已经开展了相变吸收剂的研究,

研究的热点主要集中于吸收后发生相变分层的吸收体系 (第一类相变吸收体系), 通过减少再生液量来降低再生能耗。但此类相变体系吸收后分层需要新上分离设备来实现稀相和浓相的分离, 从而在实施应用中会增加分离设备和投资, 另外由于很难实现彻底分离, 因此两相再次混合时配比与起始配比会发生变化, 并且很难控制。对于再生后发生相变体系 (第二类相变吸收体系), 采用了添加萃取剂来实现解吸分层, 由于萃取剂的添加增加了成本和操作难度。针对两相吸收剂捕集 CO_2 技术的研究国内外尚处于实验室阶段, 其中 Zhang 等^[15-16]报道的 5 mol/L N,N-二甲基环己胺 (N,N-Dimethylcyclohexylamine, DMCA)/N-甲基环己胺、 3 mol/L DMCA/三乙烯四胺以及 Liu 等^[17-18]报道的 4 mol/L 二乙氨基乙醇 (Diethylaminoethanol, DEEA)/1,4-丁二胺、 4.2 mol/L DEEA/ 4 mol/L MEA 均属于第一类相变吸收分层两相吸收剂。法国石油研究院 Broutin 等^[19]提出 DMX 两相吸收剂和工艺, 相比 MEA 工艺, 解吸能耗降低 24%, 但吸收剂配方和工艺参数尚未公开。德国多特蒙德大学反应工程所 Tan Y H 筛选了近 30 种亲脂试剂^[20], 研究结果表明, 二仲丁胺 (Di-sec-butylamine, DSBA) 和 N-甲基环己胺 (N-Methylcyclohexylamine, MCA) 在脱除 CO_2 方面具有比 N,N-二甲基环己胺 (N,N-Dimethylcyclohexylamine, DMCA) 更好的吸收和解吸性能。Tan Y H 通过向亲脂吸收剂中添加萃取剂来促进再生过程相变分层, 有效提高了再生速率。

本文研究改进第二类相变吸收体系, 探索新型分相促进剂, 利用自身的萃取特性实现加热再生过程的快速分离, 并进行了连续测试评价, 达到不改变工艺流程、不新增设备、不额外添加萃取剂之目的。

1 实验工艺流程与实验参数

1) 吸收实验装置

吸收实验装置主要由 $500/1000 \text{ mL}$ 双层玻璃搅拌釜、油浴循环器、电子皂膜流量计、湿式气体流量计、GC (气相色谱仪)、电子 pH 计等组成。

吸收实验流程:

①仪器校核。对皂膜流量计进行温度、压力

校准, 吸收温度 40℃, 添加皂液至指定的刻度; 打开智能 pH 计预热 20 分钟, 然后用缓冲液进行 pH 值校核; 进行 pH 环境温度的设定。

②检验装置的气密性。用皂液在接管及仪表设备接口处进行测漏, 看是否产生气泡。若无, 则打开进气, 用皂膜流量计对空反应釜前后的流量值进行测量, 若差值 < 3 mL/min, 则装置气密性良好, 否则应该重新连接再次验证气密性。

③配置醇胺吸收溶液。利用量筒、烧杯调配 400 mL (对应 500 mL 容量的反应釜) 或 700 mL (对应 1000 mL 容量的反应釜) 1 mol/L 的吸收溶液, 加入反应釜中, 调整搅拌器转数, 连接好流量计, 插入 pH 计测试管。

④置换实验装置内空气。将氮气通入反应装置, 将反应釜内部空气置换出去。

⑤开展胺吸收实验。打开 N₂ 及 CO₂ 气瓶, 通入模拟烟气, 此时认为实验开始。用转子流量计和皂膜流量计进行进气比例调整, 进气总流量稳定在 500 mL/s (其中 CO₂ 占 15%, N₂ 占 85%), 实验开始。每隔 5 min 记录一次环境温度、进出口流量、pH 以及电位值。

⑥当反应达饱和时, 停止实验。进气和出气流量差值 < 5 mL/min, 认为吸收达到饱和。吸收速率应用 $p\Delta v = nZRT$ 进行计算 (对不同室温采用不同 Z 值进行计算); 计算测定的吸收速率对时间的积分, 即为吸收负载。

备注: 500 mL 容量的反应釜用于亲水性基液和分相促进剂 (下临界胺类) 优选; 1000 mL 容量的反应釜用于相变吸收体系的开发。

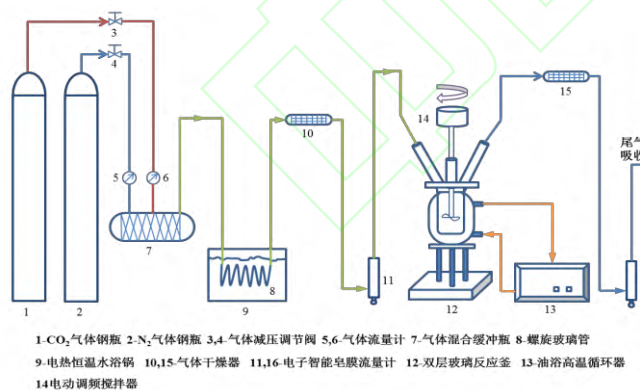


图 1 吸收实验装置图

Fig.1 Absorption test device

再生实验装置主要由再生反应器、恒温油浴、电子皂膜流量计、氢氧化钙溶液反应瓶等组成。

再生实验流程:

吸收实验结束后, 将富液放出至再生反应器 (三口烧瓶), 再生反应器采用油浴进行加热。再生温度 90~110℃, 依据不同吸收剂进行调整。利

用流量计测定再生气速率, 用饱和氢氧化钙溶液吸收再生气和确定恒沸再生温度。当再生釜出气流量小于 5 mL/min 时, 认为解吸完毕, 结束再生实验。

定义富液为吸收 CO₂ 饱和的溶液, 贫液为富液加热再生解吸 CO₂ 后的溶液。加热再生后的贫液的 CO₂ 饱和负载量与再生前富液的饱和负载量之比定义为再生率。

表达式如下:

$$\eta = \frac{L_A}{L_0} \times 100\%$$

(式1)

式中: η 为再生率, %; L_A 为再生贫液负载量, mol; L_0 为富液负载量, mol。



图 2 1000 mL 双层玻璃反应釜

Fig.2 1000 mL double layer glass reaction kettle

2) 再生实验装置

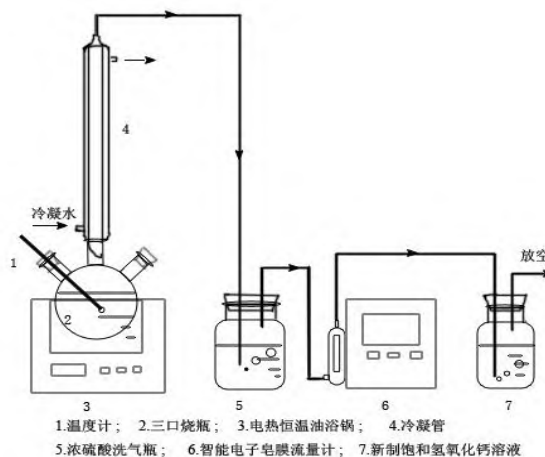


图 3 再生实验装置图

Fig.3 Regeneration test device

3) 溶液负载测定实验装置

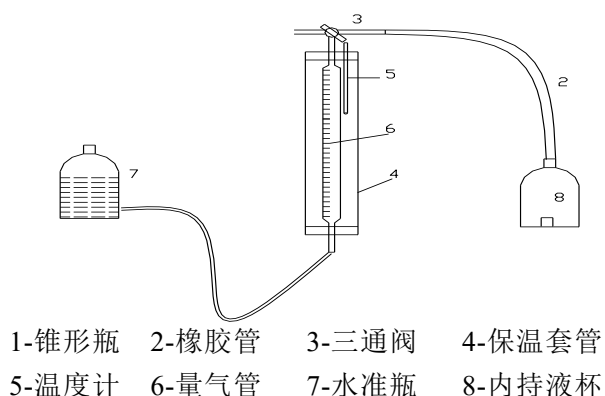


图 4 溶液负载测定实验装置图

Fig.4 Solution loading test device

如图 2-4，溶液负载测定实验装置采用 0.9 mol/L 稀 H_2SO_4 溶液将试剂吸收的 CO_2 置换出来，利用连通器原理计量试剂吸收 CO_2 的体积负载量。

$$X = \frac{V}{V_0} \times \frac{P - P_0}{101.325} \times \frac{273.15}{273.15 + t} \quad (\text{式 } 2)$$

式中： X 为 CO_2 在溶液中的吸收负载，L/L； V 为反应后量气管读数，mL； V_0 为溶液的取样量，mL； P 为测试时大气压数值，kPa； t 为测试时室内温度， $^{\circ}C$ ； P_0 为实验条件下饱和蒸汽压，kPa；273.15 是理想气体绝对温度，K；101.325 为标准大气压，kPa。

2 相变吸收体系开发

相变吸收体系主体由亲水性基液、亲脂性分相促进剂和活化剂组成。其中基液实现体系的大吸收负载，分相促进剂实现体系的低再生温度和低能耗，活化剂则用于提升体系的吸收速率。

选择了 5 种较为常见的性能优异、亲水性良好、稳定性好的胺液作为基础液备选，分别为羟乙基乙二胺（ β -hydroxyethylenediamine,AEEA）、二异丙醇胺（Diisopropanolamine,DIPA）、N,N-二乙基乙醇胺（Diethylaminoethanol,DEEA）、N-氨乙基哌嗪（N-Aminoethylpiperazine,AEP）、2-氨基-2-甲基-1-丙醇（2-amino-2-methyl-1-propanol,AMP），进行比选研究。经过吸收性能和再生性能综合对比，5 种基液溶液中 AEP 吸收量和单位体积负载量最大，同时再生温度较低，一次和六次加热再生率均为

最高，因此选定 AEP 为位阻胺最佳吸收基液。

表 1 基液对比汇总表

Tab.1 Comparison summary of 1mol/L base solution

名称	吸收负载量 /(L CO_2 /L 溶液)	再生温度 / ($^{\circ}C$)	六次再生率
AEEA	30.54	102	70.31%
DIPA	10.64	104	64.55%
DEEA	6.130	101.5	73.25%
AEP	31.02	100.5	73.61%
AMP	19.90	100	72.12%

对于再生时出现分相的系统，国外学者^[21]当前的主要研究方法是加入萃取剂萃取富液中的有机胺，促进 CO_2 反应形成的化合物分解，使 CO_2 快速释放出来，降低再生温度。如图 5 所示。

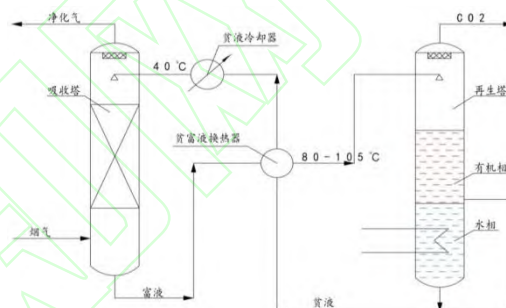


图 5 CO_2 再生后分层体系流程

Fig.5 Flow chart of stratification system after CO_2 desorption

本研究探索新型再生分层相变吸收剂，即吸收时由两相转变为均相，再生过程有机胺在溶液上方汇集，增强再生反应速率，实现有机相和水相的分离。

Aleixo M 等人指出^[22-23]，存在下临界溶解温度的吸收剂是可能的相变分层吸收剂，这样的吸收剂能够降低吸收剂富液再生温度，从而实现再生能耗降低。下临界溶解温度又称为最低临界溶解温度，部分互溶的两种液体，随着温度降低，二种液体溶解度增加，当降低至某一温度时，液相间界面消失，只有一个均匀液相；随温度升高，液体间溶解度降低，逐渐分层为界面清晰的两相。

为此，综合考虑胺的结构及其下临界溶液温度，选择了二正丙胺（Di-n-propylamine, DPA）、1,4 丁二胺（1,4-butanediamine,BDA）、二仲丁胺（Di-sec-butylamine,DSBA）、N-甲基环己胺（N-Methylcyclohexylamine,MCA）、二异辛胺（Bis(2-ethylhexyl)amine,D2EHA）、N,N-二甲基

丁胺 (N,N-Dimethylbutylamine,DMBA)、N,N-二异丙基乙胺 (N,N-Diisopropylethylamine, DPEA)、对硝基苯胺 (4-Nitroaniline,PNA)、N,N-二甲基环己胺 (N,N-Dimethylcyclohexylamine,DMCA)、吗啉 (Morpholine, MOR) 10 种存在下临界溶液温度的亲脂性胺类吸收剂作为研究目标, 对其吸收速率、吸收负载、再生速率、再生温度以及再生率等进行研究考察, 优选性能最佳的分相促进剂。

表 2 1 mol/L 下临界胺对比表

Tab. 2 Comparison table of 1 mol/L lower critical amine

名称	富液负载量 /(L CO ₂ /L 溶液)	再生温度 / (°C)	再生率
DSBA	21.20	98	96.32%
BDA	24.40	95	98.05%
DPA	25.03	95	98.35%
MCA	15.22	99	97.47%
D2EHA	19.36	99	97.39%
DMBA	17.32	96	98.09%
DPEA	18.68	97	96.45%
DMCA	20.49	96.5	96.97%
PNA	15.66	96	97.87%
MOR	22.49	98	97.94%

对 10 种亲脂性胺吸收剂进行了 6 次循环的吸收、再生实验, 见表 2。经过吸收性能和再生性能综合对比, 10 种亲脂性胺中 DPA 吸收量和单位体积负载量最大, 再生温度较低, 一次和六次加热再生率较高。选定 DPA 为最佳的具有下临界温度的亲脂性胺类, 作为相变吸收体系的分相促进剂和降耗剂。

以开发出的 AEP 醇胺吸收剂为基液, 与 DPA 下临界有机胺吸收剂组成 1 mol/L 相变复合吸收剂体系, 额外添加 0.1 mol/L 活化剂 ACT, 进行不同配比 AEP-DPA 复合吸收体系的研究。进气量 1600 mL/min, 反应釜内吸收液量为 1000 mL。

由图 6 可知, 在添加活化剂 ACT 的情况下, 对不同配比 AEP-DPA 复合吸收体系, 吸收速率对比为 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA>0.5 mol/L AEP-0.5 mol/L DPA>0.7 mol/L AEP-0.3 mol/L DPA>0.8 mol/L AEP-0.2 mol/L DPA>0.9 mol/L AEP-0.1 mol/L DPA。在吸收的前 50 min, 二氧化碳吸收速率变化平缓, 处于全吸收阶段; 之后, 由于酸碱度和浓度的下降, CO₂ 的反应速率也快速下降。

速下降。

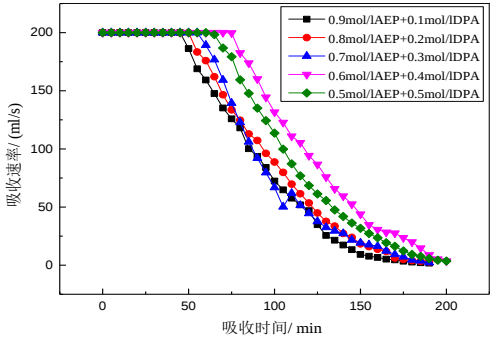


图 6 相变体系吸收速率与吸收时间关系曲线

Fig.6 Curve between absorption rate and absorption time of phase change system

如图 7, 对五种复合体系溶液, 吸收负载对比为 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA>0.5 mol/L AEP-0.5 mol/L DPA>0.7 mol/L AEP-0.3 mol/L DPA>0.8 mol/L AEP-0.2 mol/L DPA>0.9 mol/L AEP-0.1 mol/L DPA。其中 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 对 CO₂ 的吸收容量最大, 为 1.081 7 mol, 其次为 0.5 mol/L AEP-0.5 mol/L DPA, 为 0.986 7 mol。

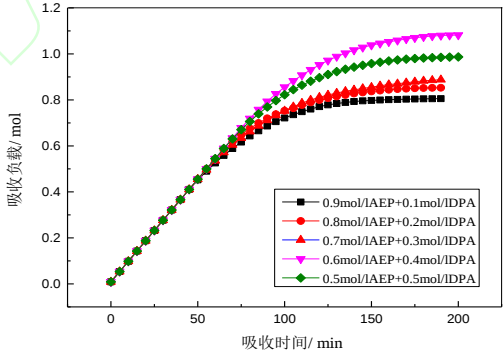


图 7 相变体系吸收负载与吸收时间关系曲线

Fig.7 Absorption capacity and absorption time curve of phase change system

由表 3 可知, 对 AEP-DPA 复合体系, 6:4 和 7:3 比例下再生温度最低, 为 98℃; 其次为 5:5 和 8:2, 为 98.5℃。

表 3 相变体系再生温度对比

Tab.3 Regeneration temperature comparison of phasechange system

类别	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
比例					
再生温度 (°C)	99.5	98.5	98	98	98.5

如图 8 所示, 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 在 18 min 时出现最大再生量, 相比其余复合体系

较早完成再生和出现再生最高点。

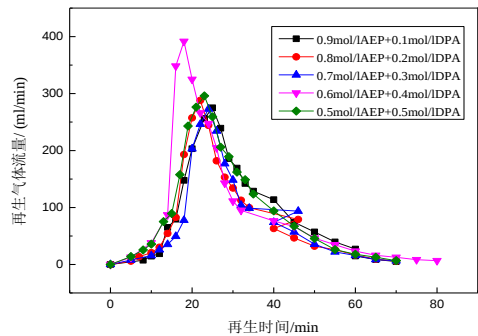


图 8 相变体系再生气量与再生时间关系曲线

Fig.8 Relation curve between regeneration gas flow and desorption time of phase change system

经过吸收性能和再生性能综合对比，复合吸收体系中 6:4 比例为最佳比例，即 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 吸收速率、吸收量和单位体积负载量最大，再生温度最低，一次以及六次循环加热再生率最高，是最佳的相变吸收复合体系。

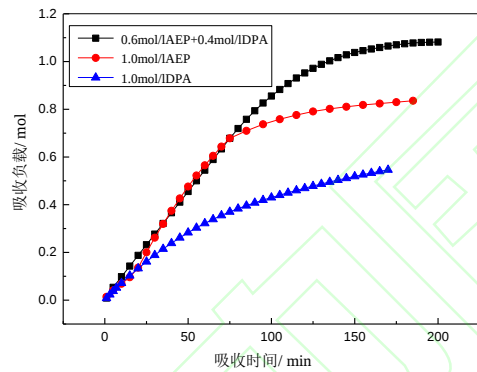


图 9 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系与同浓度单体系吸收负载对比

Fig.9 Absorption capacity comparison between phase change system and single system with the same concentration

将开发出的 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变吸收体系与 1 mol/L AEP 及 1 mol/L DPA 单体系相比，发现 AEP-DPA 相变吸收体系集成了 AEP 大吸收容量和 DPA 低再生温度的优点。同浓度下，0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系吸收负载、再生率高于 AEP 与 DPA，再生温度低于 AEP 高于 DPA，但相变体系吸收性能远高于 DPA。如图 9、图 10 与表 4 所示。

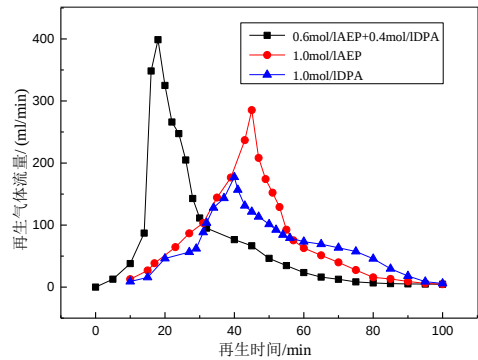


图 10 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系与同浓度单体系再生速率对比

Fig.10 Comparison of regeneration rate between phase change system and single system with the same concentration

表 4 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系与同浓度单体系再生温度对比

Tab.4 Comparison of regeneration temperature between phase change system and single system with the same concentration

类别	AEP-DPA	AEP	DPA
比例			
再生温度 (°C)	98.5	100	95

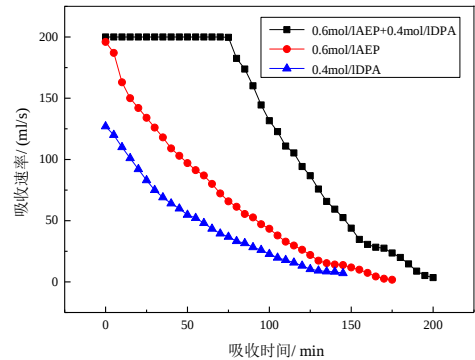


图 11 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系与单体系吸收速率对比

Fig.11 Comparison of absorption rate between phase change system and single system

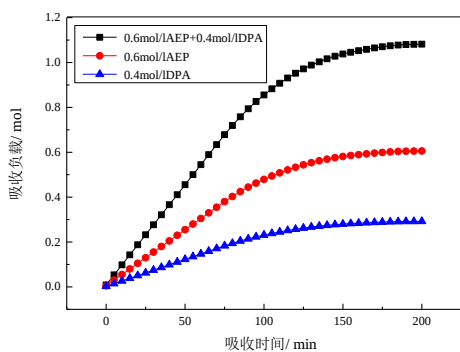


图 12 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系与单体系吸收负载对比

Fig.12 Absorption capacity comparison between phase change system and single system

研究 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变吸收体系与单体系 0.6 mol/L AEP、0.4 mol/L DPA 吸收、解吸性质，分析两种单体系的复合集成过程是否存在交互作用。如图 11、图 12 所示，0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变吸收体系平均吸收速率大于 0.6 mol/L AEP 与 0.4 mol/L DPA 平均吸收速率之和；吸收饱和负载量为 1.081 72 mol，大于 0.6 mol/L AEP (0.605 77 mol) 与 0.4 mol/L DPA (0.297 64 mol) 负载量之和。这说明 AEP 与 DPA 之间存在吸收的正交互作用，形成的相变体系吸收性能优于单体系之和。

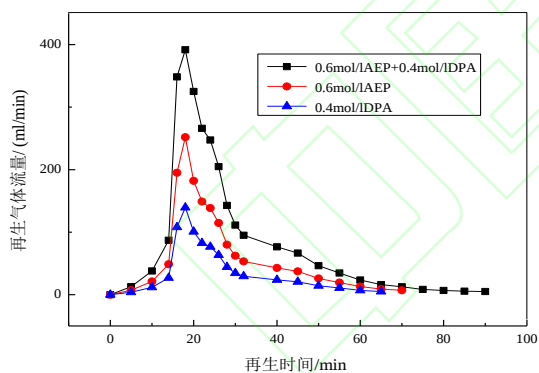


图 13 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系与单体系再生速率对比

Fig.13 Comparison of regeneration rate between phase change system and single system

0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系平均再生速率大于 0.6 mol/L AEP 与 0.4 mol/L DPA 平均再生速率之和，如图 13 所示；相变吸收体系的再生温度为 98.5 °C 小于 0.6 mol/L AEP (100 °C)，大于 0.4 mol/L DPA (95 °C)；但是 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 相变体系的饱和吸收负载量显著 (1.081 72 mol) 高于 1 mol/L DPA (0.327 84 mol)，综合考虑，0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 再生性能优于两个单体系之和。

3 反应产物与机理分析

对相变体系吸收和再生分别进行取样，样品进行了 NMR-H 谱和 DEPTQ 分析。氢谱全部出正峰；DEPTQ 谱出全部碳信号，伯碳和叔碳出正峰，仲碳和季碳出负峰。

相变体系吸收 CO₂ 后产物谱图复杂，为混合物。由图 14，氢谱中能看到正丁基的 4 组氢信号，产物结构为 (C₄H₉)₂-N-COO⁻ 对应的甲酸酯盐。

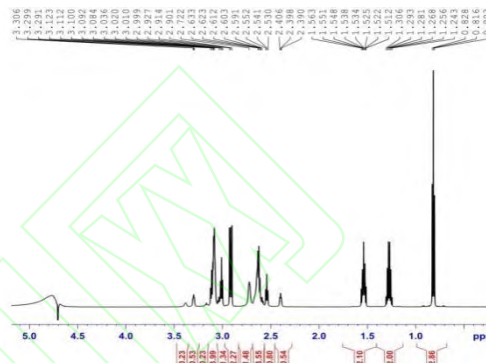


图 14 相变体系吸收 CO₂ 后 H 谱图

Fig.14 H spectrum of phase change system after CO₂ absorption

再生后，氢谱上能看到正丁基的 4 组氢信号，碳谱上能看到正丁基的 4 个碳，没有羰基信号，表明吸收反应生成的氨基甲酸酯产物分解变回了 DPA。此外再生的谱图中能看到一些低浓度的杂质峰出现，表明再生过程中有副产物产生。

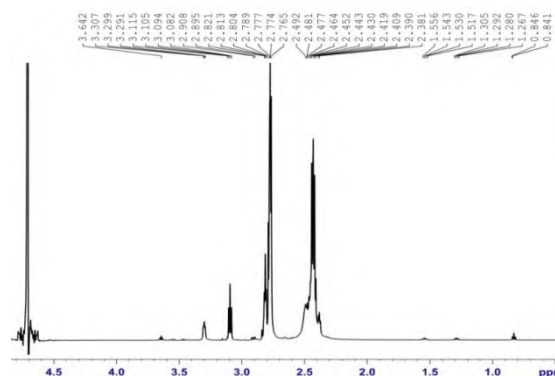


图 15 相变体系再生 CO₂ 后 DEPTQ 谱图

Fig.15 DEPTQ spectrum of phase change system after CO₂ desorption

通过 NMR 分析可知，对于相变吸收体系 AEP-DPA-ACT 与 CO₂ 反应，生成氨基甲酸酯和氨基正离子；由于 AEP 为亲水性胺，在水中溶解度大，而 DPA 为亲脂性胺，在水中水解度较小，因此在反应起始前，可以观察到有分层现象；随

着反应的进行，AEP、DPA 与 CO_2 反应均生成为类似的氨基甲酸盐类，因此在水中实现了充分互容，由双相变为均相。如图 16 所示。

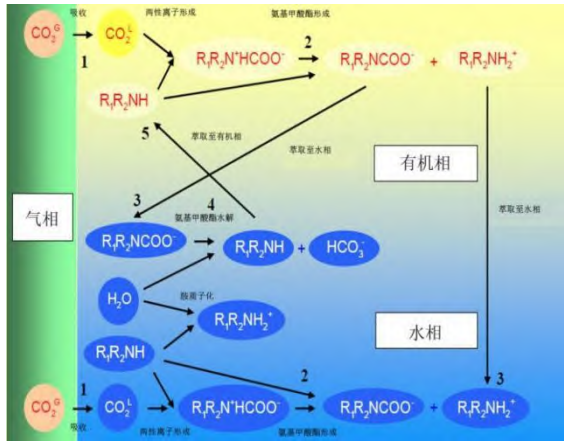


图 16 相变体系吸收机理图

Fig.16 Absorption mechanism of phase change system

对吸收反应生成物进行加热，加热到 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时可实现快速分解，化学键断裂分解出的 DPA 实现对 AEP、DPA 的“萃取”，削弱了氨基甲酸盐与水之间的氢键作用，以及生成物之间的分子间力，实现了反应物的快速分解和自发汇聚。在这个过程中，溶液中的有机相被分离出的有机相提取，从而促进解吸反应的自发进行。如图 17 所示。

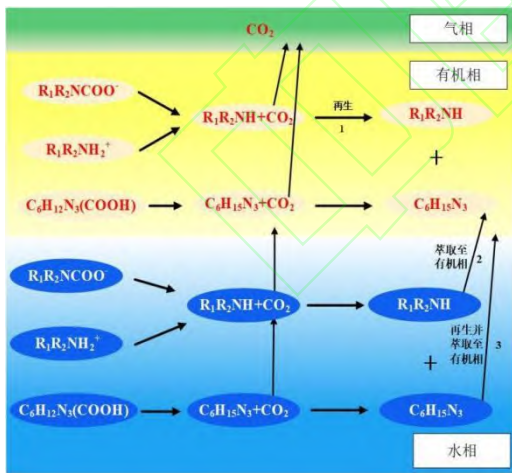


图 17 相变体系再生原理图

Fig.17 Desorption principle of phase change system

对于 AEP-DPA-ACT 相变吸收体系，再生机理过程为：加热到一定温度后，吸收体系中易于再生的胺吸收剂 DPA 将首先进行再生，在体系上方进行收敛，汇集成有机相。体系上方的有机相将连续提取从水相中分解出的游离有机胺。依据 Le Chatelier 原理，游离有机胺在水相中浓度的降

低将促进正向的再生反应。随着再生的进行，AEP 也逐渐再生出来，根据相似的相容性原理，AEP 也快速被体系上方的有机相提取，从而促进解吸反应的进行。这个分离流程即为再生过程“自萃取”现象。

4 连续测试研究



图 18 CO_2 捕获连续测试实验装置

Fig.18 CO_2 capture continuous test equipmental device

连续测试实验装置系自主创新设计和加工，装置实景如图 18 所示。装置采用框架式设计，分为燃煤炉部分、水洗预处理部分和捕集部分，可开展捕集溶剂的连续运行分析、工艺参数优化、热能回收工艺开发等相关领域的研究工作。运行参数范围与工艺流程图见表 5 和图 19。

表 5 运行参数范围

Tab.5 Operating parameter range

类别	单位	参数值
溶液浓度	mol/L	2~5
反应塔压力	kPag	10~50
溶液循环量	L/h	15~30
进气流速	m/s	5~15
进气流量	Nm^3/h	2.5~4
吸收温度	$^{\circ}\text{C}$	0~60
再生温度	$^{\circ}\text{C}$	80~120
运行时间	h	720

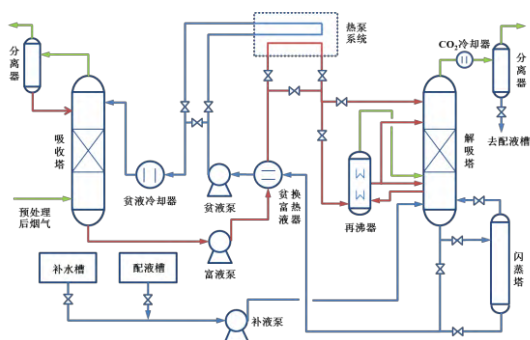


图 19 连续测试实验装置工艺流程图

Fig.19 Process flow chart of continuous test experimental device

连续测试实验过程中每 2 h 进行一次溶液浓度分析和吸收负载量分析，依据活性的衰减情况进行新鲜吸收液的补充，用以保证连续测试过程中系统浓度的稳定和运行优化基准的统一。

在连续测试中，再生能耗为主要的评价指标之一。再生能耗的计算方法为：

$$Q_B = q_{m,h}(h_{B1} - h_{B2}) \quad (\text{式 } 3)$$

式中： $q_{m,h}$ 为加热介质消耗量， kmol/h ； h_{B1} 、 h_{B2} 分别为加热介质进、出再沸器的焓， kJ/kmol 。

在 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA 在加入 0.1 mol/L ACT（活化剂）组成配方吸收体系进行连续测试研究，ACT 为合成的多胺体系，具有提高反应速率与改变吸收产物极性（促进分相）的双层性能。

1) AEP-DPA-ACT 相变吸收体系与乙醇胺 (MEA) 捕获率、再生性能对比

实验条件：总摩尔浓度为 3 mol/L 的 AEP-DPA-ACT 相变吸收体系与 3 mol/L MEA，流量为 20 L/h；进气流量 2.5 m^3/h ，吸收温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ，进气压力 20 kPag， CO_2 浓度 15%，连续运行 720 h。

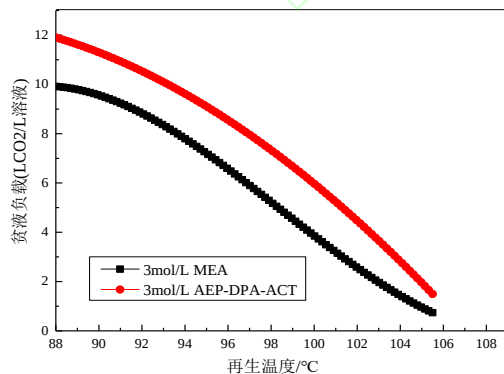


图 20 再生温度与贫液负载关系曲线

Fig.20 Relation curve between regeneration temperature and absorption load

由图 20、图 21 所示，随着再生温度升高，贫液负载快速降低。与同浓度 MEA 吸收剂相比，AEP-DPA-ACT 相变纳米吸收体系更易再生，当再生温度达到 100 $^{\circ}\text{C}$ 时，吸收负载降至了 4 L CO_2/L 溶液，捕获率达到 85%；当再生温度达到 105 $^{\circ}\text{C}$ 时，吸收负载降至了 2 L CO_2/L 溶液以下，捕获率达到 90%以上。

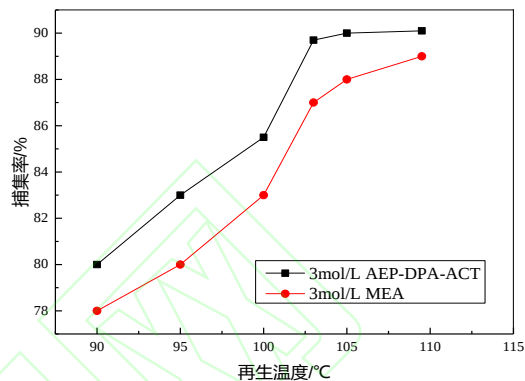


图 21 再生温度与捕获率关系曲线

Fig.21 Relation curve between regeneration temperature and capture rate

2) AEP-DPA-ACT 相变吸收体系与 MEA 传热效果对比分析

实验条件：溶液吸收温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ，进气温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ，溶液浓度为 3 mol/L，流量 100 L/h；烟气流量为 2.5 m^3/h ， CO_2 浓度为 15%，吸收压力 20 kPag，再生压力 20 kPag，再生温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 。溶液经吸收塔反应后进入再生塔进行分解反应，连续运行 720 h。

在进气 CO_2 含量、进气流量相同条件下，同浓度的 AEP-DPA-ACT 相变吸收体系与工业应用最广泛的 MEA 吸收液的再生能耗、捕获率、吸收负载变化规律如图 22 所示。AEP-DPA-ACT 与 MEA 单位体积吸收负载量和捕获率随再生热耗增大而增加，这表明再生热耗增大，吸收体系再生越充分，循环吸收负载量就越大，对应的烟气 CO_2 捕获率就越大。在相同再生热耗条件下，相同浓度和循环量的 AEP-DPA-ACT 吸收体系相比 MEA 溶液吸收负载量提高 16% 以上。因此从吸收性能上 AEP-DPA-ACT 相变体系显著优于 MEA 溶液。

在进气 CO_2 含量、进气流量相同条件下，同浓度的 AEP-DPA-ACT 相变吸收体系与 MEA 吸收液的再生率、捕获率、吸收负载变化规律如图 21 所示。AEP-DPA-ACT 与 MEA 再生率和捕获率随再生热耗增大而增加，这表明再生热耗增大，吸收体系再生越充分，再生率越大，烟气 CO_2 捕获率就越大。如图 23 所示，对于相同浓度的

AEP-DPA-ACT 相变吸收体系和 MEA 溶液, 相同再生能耗下 AEP-DPA-ACT 的再生率比 MEA 提高 16% 以上 (最低值在再生能耗 2.6 kJ/L CO₂ 时, 吸收负载分别为 34.8 L CO₂/L 溶液与 29.8 L CO₂/L 溶液), 相同再生率下 AEP-DPA-ACT 的再生能耗比 MEA 降低 31% 以上, 因此从再生性能上相变体系显著优于 MEA 溶液。

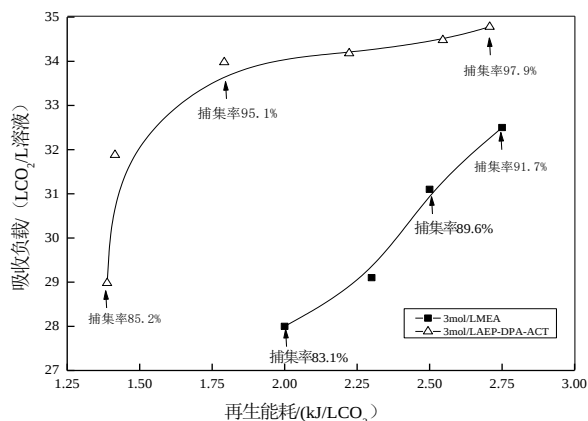


图 22 溶液吸收负载与再生能耗曲线

Fig.22 Relationship between absorption load and regeneration energy consumption

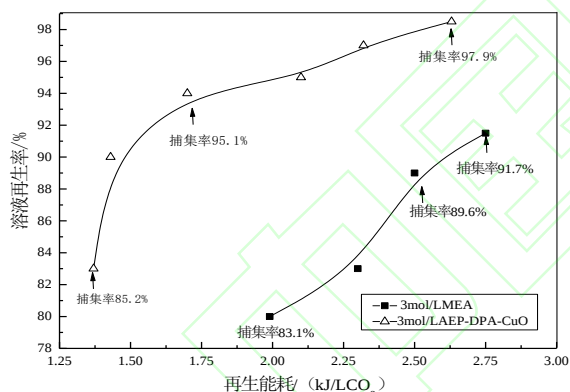


图 23 溶液再生率与再生能耗关系曲线

Fig.23 Relation curve between regeneration rate and regeneration energy consumption

5 结论

1) 开发了相变吸收体系基液、分相促进剂 (亲脂性胺), 优选出最佳的基液 AEP 和下临界胺 DPA 进行复合, 研发形成了相变体系 0.6 mol/L AEP-0.4 mol/L DPA-0.1 mol/L ACT。

2) 通过吸收和再生产物 NMR 分析, 研究确认了反应产物具有氨基甲酸盐分子结构; 基于反应产物和再生分层反应现象, 提出了吸收反应机理和再生反应机理, 揭示了再生过程“自萃取”机

理。

3) 基于 CO₂ 捕集连续测试实验, 相比同浓度 3 mol/L MEA 溶液, 相同再生能耗下, 单位体积同浓度相变体系相比 MEA 吸收容量提高 16% 以上; 相同再生率下相变体系的再生能耗比 MEA 降低 31% 以上。

参考文献

- [1] 骆仲决, 方梦祥, 李明远等. 二氧化碳捕获、封存和利用技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2012: 40-42.
LUO Zhongyang, FANG mengxiang, LI Mingyuan, et al. CO₂ capture, storage and utilization technology[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2012: 40-42.
- [2] 陆诗建, 杨向平, 李清方, 等. 烟道气二氧化碳分离回收技术进展[J]. 应用化工, 2009, 38(8): 1207-1209.
Lu Shijian, Yang Xiangping, Li Qingfang, et al. Technical progress of CO₂ separation and recovery from flue gas[J]. Applied Chemical Engineering, 2009, 38(8): 1207-1209.
- [3] Diego D D, Syed A H, Hallvard F, et al. Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture: Absorption and desorption tests[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 29(28): 318-327.
- [4] Lu Shijian, Zhao Dongya, Cui Wenhao, et al. CCUS evaluation and simulation in a Chinese oil field[J]. International Journal of Simulation and Process Modelling, 2018, 13(3): 228-237.
- [5] 周小斌. 新型两相胺吸收剂捕集二氧化碳研究[D]. 福建: 华侨大学, 2019.
Zhou Xiaobin. Study on carbon dioxide capture by a novel two-phase amine absorber[D]. Fujian: Huaqiao University, 2019.
- [6] 陆诗建, 王家凤, 李世霞, 等. 复合烯胺溶液吸收 CO₂ 降解实验研究[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(5): 1240-1246.
LU Shijian, WANG Jiafeng, LI Shixia, et al. Experimental study on CO₂ absorption and degradation of compound enamine solution[J]. Journal of Chemical Engineering of Colleges and Universities, 2019, 33(5): 1240-1246.
- [7] 陆诗建, 耿春香, 赵东亚, 等. 基于 AEEA 的二元复合胺试剂吸收 CO₂ 降解性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(6): 1442-1451.

- LU Shijian, GENG Chunxiang, ZHAO Dongya, et al. Absorption of CO₂ by binary compound amine reagent based on AEEA research on degradation performance[J]. Journal of Chemical Engineering, 2017, 31(6): 11442-1451.
- [8] Tan Y H. Study of CO₂ absorption into thermomorphic lipophilic amine[D]. TU Dortmund, 2010.
- [9] Aleixo M, Prigent M, Gibert A, et al. Physical and chemical properties of DMXTM solvents[J]. Energy Procedia, 2011, 4(1): 148-155.
- [10] Diego D D, Syed A H, Ardi H, et al. Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture: Absorption and desorption tests[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 29(28): 318-327.
- [11] Zhang J, Nwani O, Tan Y, et al. Carbon dioxide absorption into biphasic amine solvent with solvent loss reduction[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(8): 1190-1196.
- [12] 徐志成, 王淑娟, 陈昌和. 液液两相吸收剂吸收 CO₂ 的实验研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2013(3): 9-23.
- Xu Zhicheng, Wang Shujuan, Chen Changhe. Experimental study on CO₂ absorption by liquid-liquid two-phase absorbent[J]. Journal of Tsinghua University (NATURAL SCIENCE EDITION), 2013(3): 9-23.
- [13] Golkhar A, Keshavarz P, Mowla D. Investigation of CO₂ removal by silica and CNT nanofluids in microporous hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 433(9): 17-24.
- [14] Haghtalab A, Mohammadi M, Fakhroueian Z. Absorption and solubility measurement of CO₂ in water-based ZnO and SiO₂ nanofluids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 392(8): 33-42.
- [15] 张艺峰. 相变溶剂吸收二氧化碳反应的动力学研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2019.
- Zhang Yifeng. Kinetics of CO₂ absorption by phase-change absorbents[D]. Beijing: School of Environmental Science and Engineering, 2019.
- [16] 沈丽. 新型相变吸收剂 AEP/正丙醇水溶液捕集二氧化碳传质-反应动力学[D]. 浙江: 浙江大学, 2021.
- Shen Li. Kinetics of mass transfer with chemical reaction of CO₂ capture into novel AEP/1-propanol/H₂O biphasic solvent[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2021.
- [17] 高歌. 新型相变吸收溶剂吸收二氧化碳的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2021.
- Gao Ge. Experimental study of CO₂ absorption by novel biphasic solvents[D]. Beijing: School of Environmental Science and Engineering, 2021.
- [18] 樊万选, 郭雪白, 刘丹凤. 美国气候变化对环境的影响及应对策略[J]. 林业经济, 2015, 37(1): 126-128.
- Fan wanxuan, Guo Xuebai, Liu Danfeng. The impact of climate change on the environment in the United States and its countermeasures[J]. Forestry Economy, 2015, 37(1): 126-128.
- [19] 李阳. CCUS 的关键利用[J]. 中国石油石化, 2018(23): 17-19+16.
- Li Yang. Key utilization of CCUS[J]. Sinopec, 2018(23): 17-19+16.
- [20] 秦积舜, 李永亮, 吴德斌, 等. CCUS 全球进展与中国对策建议[J]. 油气地质与采收率, 2020, 27(1): 20-28.
- Qin Jishun, Li Yongliang, Wu Debin, et al. CCUS global progress and China's countermeasures[J]. Oil and gas geology and recovery factor, 2020, 27(1): 20-28.
- [21] Marcius E, Paul B. CCUS: Utilizing CO₂ to Reduce Emissions[J]. Chemical Engineering Progress, 2016, 112(6).
- [22] Broutin P, Briot P, Ehlers S, et al. Benchmarking of the DMXTM CO₂ capture process[J]. Energy procedia, 2017, 114: 2561-2572.
- [23] 王涛, 刘飞, 方梦祥, 等. 两相吸收剂捕集二氧化碳技术研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(4): 1186-1196.
- Wang tao, Liu Fei, Fang Mengxiang, et al. Research Progress in Biphasic Solvent for CO₂ Capture Technology [J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(4): 1186-1196.



陆诗建 (1984), 男, 工学博士, 教授, 中科院山西煤化所兼职教授, 浙江大学访问学者。主要从事碳捕集、利用与封存 (CCUS)、烟气脱硫脱硝与酸气注入技术研究 ,
lushijian@cumt.edu.cn; lushijian88@163.com。