

用于烟气二氧化碳捕集的有机胺挥发性研究进展

刘 飞^{1,2}, 祁志福², 方梦祥¹, 申 震², 厉宸希²

(1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

2. 浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 311121)

[摘 要] 化学吸收法是现阶段唯一可大规模捕集烟气 CO₂ 的技术路线, 有机胺是常用的吸收剂, 有机胺挥发性对系统运行成本、环境污染等影响较大。本文对比了目前文献中用于测量有机胺气液平衡的静态总压法、改进型沸点仪、在线傅里叶红外等实验装置和方法, 介绍了描述有机胺体系的 Wilson 模型、NRTL 模型、UNIQUAC 模型等热力学模型, 重点综述了影响有机胺吸收剂挥发性的主要影响因素及研究现状。极性基团如羟基、伯氨基等有利于降低胺挥发。温度主要是影响亨利常数和饱和蒸气压, 摩尔分数主要影响胺分子活度系数。常规胺基吸收剂的挥发性随 CO₂ 负荷增加而减小, 弱极性吸收剂的挥发性受到离子强度影响更大。结合烟气 CO₂ 捕集特性, 提出下一步有机胺吸收剂挥发性研究的主要方向。

[关 键 词] 二氧化碳捕集; 有机胺; 挥发性; 气液平衡; 亨利常数

[中图分类号] TQ53 **[文献标识码]** A **[DOI 编号]** 10.19666/j.rlfd.202107137

[引用本文格式] 刘飞, 祁志福, 方梦祥, 等. 用于烟气二氧化碳捕集的有机胺挥发性研究进展[J]. 热力发电, 2022, 51(1): 33-43. LIU Fei, QI Zhifu, FANG Mengxiang, et al. Research progress of amine volatility for carbon dioxide capture from flue gas[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(1): 33-43.

Research progress of amine volatility for carbon dioxide capture from flue gas

LIU Fei^{1,2}, QI Zhifu², FANG Mengxiang¹, SHEN Zhen², LI Chenxi²

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Zhejiang Zheneng Technology Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 311121, China)

Abstract: Currently, chemical absorption is the only one mature technology for large scale CO₂ capture from flue gas. Organic amines are commonly used solvents, and the volatility of amines has significant effects on the system operating cost and environmental pollution. The methods and experimental apparatus in literatures for detecting the vapor-liquid equilibrium of organic amine, such as static total pressure method, modified ebulliometer, and online FTIR coupled reactor, are compared. The thermodynamic models including Wilson model, NRTL model, and UNIQUAC model which describing the organic amine system are introduced, and the major factors influencing the volatility of amines as well as the research progress are reviewed in detail. Polar groups such as hydroxyl and amine are beneficial to reduce amine volatility. Temperature mainly affects Henry's constant and saturated vapor pressure. Mole fraction mainly affects amine activity. The amine volatility in aqueous solvent decreases with the increased CO₂ loading, and the volatility of weak polar absorbers is more affected by ionic strength. Combining with the characteristics of CO₂ capture from flue gas, the main direction for volatility study of amine solvent is proposed.

Key words: CO₂ capture; organic amine; volatility; vapor liquid equilibrium; Henry's constant

碳捕集、利用与封存 (CCUS) 与新能源耦合的负排放技术将是我国实现碳中和目标的托底保障技术^[1-2]。据预测, 到 2050 年即使我国火电占比缩

减至 10%, 仍有 4.3 亿~16.4 亿 t CO₂ 需通过 CCUS 技术才能实现电力系统的净零排放^[3]。现有燃烧后 CO₂ 捕集技术中, 化学吸收法的捕集效率高

收稿日期: 2021-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51776182); 浙江浙能技术研究院项目(ZERD-KJ-2021-006)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (51776182); Zhejiang Zheneng Technology Research Project (ZERD-KJ-2021-006)

第一作者简介: 刘飞(1993), 男, 博士, 主要研究方向为 CO₂ 捕集与利用技术, lfei@zju.edu.cn。

通信作者简介: 方梦祥(1965), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为煤炭多联产、CO₂ 捕集与利用技术, mxfang@zju.edu.cn。

(>90%)、烟气适应性好、CO₂分离纯度高(>99%),是目前唯一大规模捕集烟气 CO₂的技术路线^[4-6]。

基于有机胺吸收剂的化学吸收工艺已应用于燃煤电厂烟气 CO₂捕集示范工程^[7]。一乙醇胺水溶液(质量分数为 30%, MEA)作为第一代吸收剂,已用于百万 t/a 燃煤电厂烟气 CO₂捕集^[8]。CO₂吸收剂重要的性能有 CO₂吸收速率、吸收容量、再生能耗、挥发性、稳定性、毒性等。为提高 CO₂吸收速率和吸收容量,国内外研究学者基于 MEA、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、哌嗪(PZ)、二乙氨基乙醇(DEEA)等及其混合胺,研发出多种 CO₂吸收剂,进行不同规模的工业示范^[9-11]。为降低捕集能耗,国内外研究学者正研发两相吸收剂、少水吸收剂等^[12-13]。

挥发性是有机胺吸收剂研发和性能评价的重要标准之一。近年来,随着国内外烟气 CO₂化学吸收技术的研发和应用,由胺挥发导致的污染物排放受到重点关注^[14]。胺挥发排放直接导致吸收剂损失,进而增加系统运行成本^[15]。典型的 MEA 工艺条件(50 ℃, MEA 贫液负荷中 CO₂物质的量比为 0.25)下,每吸收 1 t CO₂吸收塔出口 MEA 排放高达 1.23 kg^[16]。当应用挥发性比 MEA 更高的 AMP、DEEA 等有机胺作为 CO₂吸收剂配方时,吸收剂损失成本将更高。为回收吸收塔出口挥发的有机胺,需加装水洗塔,对于挥发性较高的有机胺,还需二级水洗塔^[17]。且有机胺挥发性越大,水洗塔尺寸越大、循环水流量越大,由此带来的投资成本、运行成本以及额外的水处理成本越高。

另一方面,胺的挥发导致 CO₂捕集系统胺排放,带来严重的环境问题,增加挥发性有机化合物,在大气中生成亚硝胺等毒性和致癌物质,产生二次污染^[18]。挥发性的有机胺也是后续气溶胶形成和演变的前提条件^[19]。国外已陆续提出胺排放作为 CO₂捕集系统的重要指标^[20],目前国内外尚无针对烟气 CO₂捕集装置的有机胺排放标准。

本文旨在通过总结现有挥发性测量方法、实验结果、热力学理论与模型分析,在兼顾吸收性能的同时,优选出低挥发性有机胺,推荐适宜的实验测量方法。通过有机胺挥发性的重要影响因素分析,为新型吸收剂开发及优化运行工况提供指导。

1 实验测量方法

吸收剂挥发性测量是在特定温度和压力下,气液相达到热力学平衡时,测量气相组分的浓度分

布。吸收剂挥发性用气相分压(p_i)表示,即

$$p_i = p \cdot y_i \quad (1)$$

式中: p 为气相压力; y_i 为气相胺的摩尔分数。

目前用于测量 CO₂吸收剂挥发性的实验装置包括静态总压实验装置、改进型沸点仪和傅里叶红外在线测量装置。

1.1 静态总压实验装置

静态总压法测量气液相平衡的实验装置如图 1 所示。平衡室中加入一定量的待测吸收剂;关闭系统连通大气的阀门,先经真空脱气室给系统抽真空;待系统压力稳定后,控制恒温水浴温度;待温度稳定、压力计两侧高度不变时,认为平衡室中气液相达到平衡,记下压力数据,即为液相组分的挥发。该实验装置适于测量纯物质的饱和蒸气压,如 Cai 和 Belabbaci 等人^[21-22]测量了 MEA、DEA 及其与水体系在 10~90 ℃、0~70 kPa 范围内的气液平衡。

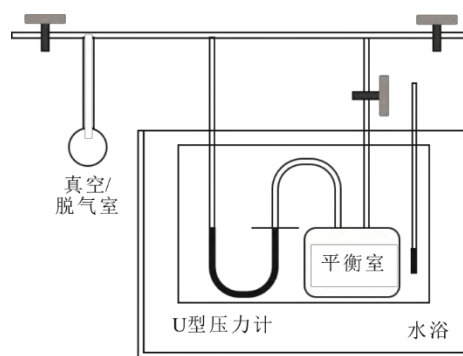


图 1 静态总压实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the static total pressure device

1.2 改进型沸点仪

沸点仪常用于测量双液体体系沸点和气液相组分,具有测量快速、设备简单、方法简便的优点。但早期沸点仪存在气相温度分布不均匀、冷凝液回流与气相热交换等问题,导致测量误差较大。众多学者提出改进型沸点仪,其示意如图 2 所示。实验中,待测样品经液相取样口加入烧瓶底部,挥发的气相组分经支管进入冷凝管,冷凝的液相经支管回流到烧瓶底部,待系统温度、压力稳定后,取样测量气、液相组分摩尔分数,通过摩尔分数与总压计算出有机胺组分的气相分压,即为挥发性。采用保温隔热套、主支管加装三通阀、温度补偿等方法^[23],能有效减小气相温度分布不均匀现象。

Svendsen 课题组^[24-25]利用改进型沸点仪测量了 MEA、MDEA、MAPA、DEEA 与水体系在 40~100 ℃、总压 2.5~101.0 kPa 的气液平衡。该方

法对于有机胺-水-CO₂三元体系的气液平衡测量,可能存在较大的误差。主要原因是CO₂吸收反应受温度的影响极大,在典型的贫富负荷条件下,气相CO₂平衡分压较大(0.2~5.0 kPa),温度变化导致气相组分摩尔分数误差较大。

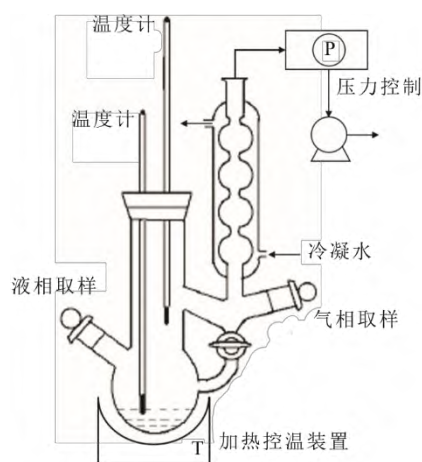


图2 改进型沸点仪

Fig.2 Schematic diagram of the modified ebulliometry

1.3 傅里叶红外在线测量装置

Rochelle 课题组^[26-28]提出基于傅里叶红外在线分析仪（FTIR）耦合实验装置，如图3所示。实验时，吸收剂在平衡室中保持温度稳定，气相经泵送去FTIR的组分分析室，测量后的气体经过平衡室底部送回。气相的组分（胺、水、CO₂等）分压由FTIR测量结果计算得到。系统的气体循环管路通过伴热带等方法加热，可防止气相组分冷凝，同时弥补温度，减小平衡釜气相温度不均匀。

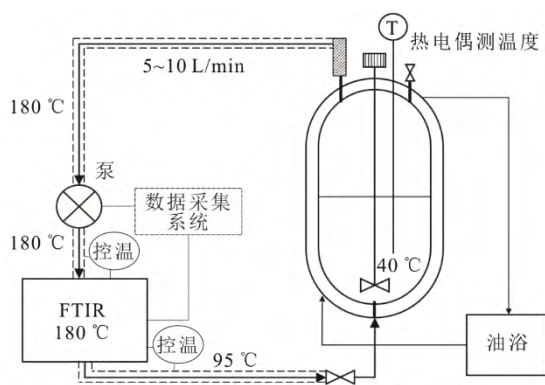


图3 傅里叶红外在线测量胺挥发装置

Fig.3 Schematic diagram of the FTIR apparatus for online amine volatilization measurement

Nguyen、Du、Liu 等人^[27-30]利用该实验装置测量了MEA、PZ、AMP、DEEA、AEEA与水的二元体系以及CO₂的三元体系的气液平衡数据。

Belabbaci^[22]、Kim^[24]、Liu^[30]用3种实验方法测量MEA-水体系在40℃的气液平衡，并与陶氏（Dow）化学^[31]公开的物性手册数据对比，结果如图4所示。低MEA摩尔分数下，相比FTIR在线分析仪测量的结果，静态总压和改进型沸点仪测量的MEA分压要低20%，可能的原因是这2种方法采用采样离线分析，误差较大。高摩尔分数时，静态总压与FTIR在线分析仪测量结果较为吻合。

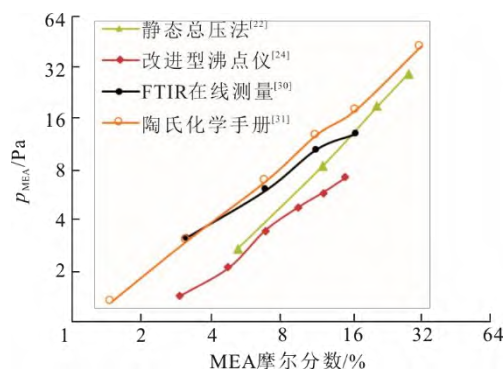


图4 MEA-水体系在40℃气相MEA分压

Fig.4 The gaseous MEA partial pressure of the MEA-water system at 40℃

2 气液平衡与热力学模型

挥发性的实质是各组分的气液平衡。化学吸收工艺中挥发性组分包括有机胺、水和CO₂。热力学平衡指的是，在某一温度、压力下，气、液相的温度、压力与组分摩尔分数保持不变。

2.1 气液相平衡

给定温度（T）和压力（p）下，气液相平衡需满足：

$$\mu_{i,\text{vap}}(T, p, n) = \mu_{i,\text{liq}}(T, p, n) \quad (2)$$

式中： $\mu_{i,\text{vap}}$ 、 $\mu_{i,\text{liq}}$ 分别为组分*i*在气、液相的化学势。

挥发组分在气液相平衡时，可用式(3)计算：

$$\phi_i y_i p = \gamma_i p_{i,s} \phi_{i,s} \exp\left(\frac{V_i(p - p_{i,s})}{RT}\right) \quad (3)$$

式中： ϕ_i 、 γ_i 为组分*i*的逸度、活度系数； y_i 为气相组分*i*的摩尔分数； $p_{i,s}$ 为组分*i*的饱和蒸气压； $\phi_{i,s}$ 为组分*i*在饱和蒸气压下的逸度系数； V_i 为组分*i*的液相摩尔体积。

低压条件下，挥发性组分*i*在气相视为理想气体时（如有机胺、水等），气液相平衡关系为：

$$y_i p = \gamma_i p_{i,s} \quad (4)$$

式(4)中的活度系数 γ_i 以纯组分的饱和蒸气压为参考状态，又称为对称活度系数。

低挥发组分,如有机胺,也可以无限稀释水溶液为参考状态^[28,30,32],此时可用亨利常数表征挥发性,计算式为:

$$H_{am} = \frac{p_{am}}{x_{am} \cdot \gamma_{am,asy}} \quad (5)$$

式中: H_{am} 为有机胺的亨利常数; p_{am} 为有机胺的气相分压力; x_{am} 为有机胺的摩尔分数; $\gamma_{am,asy}$ 为不对称活度系数,其在无限稀释的水溶液中取值为 1; 无限稀释水溶液一般指的是,溶液中有有机胺的摩尔分数小于 1%。

吸收剂的液相还包含化学反应,包括有机胺与 CO_2 反应、胺质子化、水电离、氨基甲酸盐水解、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 解离等^[33]。

2.2 热力学模型

热力学模型是用于描述热力学平衡的数学方法,常用于描述胺基吸收剂气液平衡的热力学模型有 Wilson 模型、非随机双液体 (NRTL) 模型和 UNIQUAC 模型等。

2.2.1 Wilson 模型

Wilson 模型提出由于分子间作用力不同,导致分子周围存在局部摩尔分数差异;通过引入局部体积积分率的概念,得到活度系数的表达式为:

$$\ln y_i = 1 - \ln \left(\sum_j x_j A_{ij} \right) - \sum_k \left(\frac{x_k A_{ki}}{\sum_j x_j A_{kj}} \right) \quad (6)$$

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right) \quad (7)$$

式中: A 为参数; v_i 为纯组分 i 的液相摩尔体积; λ_{ij} 为分子 i 与分子 j 间的相互作用力,与温度有关。

2.2.2 NRTL 模型

NRTL 模型是对 Wilson 模型的修正,引入反应体系特征的非随机参数 α 。以二元体系为例, NRTL 模型的活度系数表达式为:

$$\ln y_i = x_j^2 \left[\tau_{ij} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \tau_{ji} \frac{G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (8)$$

$$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij} \quad (9)$$

式中: G_{ij} 、 τ_{ij} 表示分子间作用的能量参数; 参数 α_{ij} 与体系的非随机性有关,对于二元体系, $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ 。一般地, α_{12} 取值范围为 0~0.5。

2.2.3 UNIQUAC 模型

UNIQUAC 模型考虑了纯组分的分子或官能团

组成以及分子间作用力对活度系数的影响。其表达式为:

$$\ln y_i = \ln \frac{\psi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\psi_i} + l_i - \frac{\psi_i}{x_i} \sum_j (x_j l_j) - q_i \ln \left[\sum_j (\theta_j u_{ji}) \right] + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j u_{ij}}{\sum_k (\theta_k u_{kj})} \quad (10)$$

式中: ψ_i 、 q_i 、 θ_i 、 l_i 分别是组分 i 的平均体积分数、表面积参数、平均面积分数和分子特征参数,与分子大小和形状有关; u_{ij} 为分子间作用的能量参数。

以上 3 种热力学模型最常用于描述有机胺气液平衡,在目前文献中实验数据拟合时呈现较好的热力学一致性。

Kim 等人^[24]用 Wilson 模型和 NRTL 模型拟合 40~100 °C、总压 2.5~101.0 kPa 下 MEA、MDEA、MAPA-水体系的气液平衡数据。Liu 等人^[30]基于 NRTL 模型对 DEEA-水体系的实验数据拟合,结果较好。Aronu、Hartono、Pappa 等人^[25,34-36]测量氨基甲酸盐-水- CO_2 、DEEA、MAPA-水体系的气液平衡数据,基于 UNIQUAC 模型拟合能量参数,模型结果与实验偏差小于 10%。Hartono 等人^[37]用上述 3 种热力学模型拟合 60~100 °C、总压 19.0~100.0 kPa 下 AMP、PZ-水的气液平衡数据,结果表明 NRTL 模型和 UNIQUAC 模型的拟合结果更好。

3 挥发性影响因素

影响吸收剂挥发性的因素包括有机胺的基团结构、温度、摩尔分数、 CO_2 吸收负荷以及溶液极性(离子强度)等。

Larsen 等人^[38-40]测量了 MEA、PZ 等有机胺与水体系的挥发性。Svendsen 课题组^[24-25]测量了 MDEA、MAPA、DEEA 与水的二元体系在 40~100 °C、总压 2.5~101.0 kPa 的气液平衡数据。Rochelle 课题组^[27-28,30,32]测量了 21 种有机胺在 40 °C 下的亨利常数。该亨利常数用于其他溶剂体系时,需要同时考虑溶剂极性等对有机胺的活度系数的影响。如 Yuan 等人^[10]利用 MEA 的亨利常数与活度系数评估其在 NMP/ H_2O 溶剂体系的挥发性。实验测得的有机胺的亨利常数汇总见表 1。

3.1 基团结构

胺的基团和分子结构对挥发性影响极大。Nguyen 等人^[27]通过实验研究了羟基(-OH)、氨基(- NH_2)、醚基(-O-)、甲基(- CH_3)以及环状结构对胺挥发性的影响。结果表明:极性基团,如羟基、

伯氨基 (-NH₂)、醚基 (-O-) 有助于降低挥发性 (例如 MEA、DGA、MDEA 等, 其挥发性较小); 非极性基团, 如甲基 (-CH₃)、亚甲基 (CH₂-) 等使胺挥发性增大 (例如 AMP); 具有环状结构的胺, 如 PZ 及其衍生物的挥发性要比直链胺低。Nguyen 等人^[27]进一步利用 Aspen Plus 软件的 UNIFAC-DMD 模型评估有机胺的亨利常数。结果表明: 除 MEA 以外,

计算值与实验值偏差 2~20 倍。作者认为, 这是由于 UNIFAC 模型是基于烷烃胺平衡数据拟合得到, 未考虑羟基、醚等极性基团在水中存在较强氢键作用。Nguyen 等人^[27,29]考虑羟基、氢键等的影响, 基于实验数据, 提出基团数量的半经验公式^[27], 如式(11)。利用式(11)计算得到的结果与实验值的相对偏差小于 10%。

表 1 40 °C 下实验测量的有机胺亨利常数
Tab.1 Henry's constants of organic amines detected at 40 °C

有机胺	缩写	浓度/(mol L ⁻¹)	H _{am} /kPa	参考文献	有机胺	缩写	浓度/(mol L ⁻¹)	H _{am} /kPa	参考文献
二甘醇胺	DGA	0.45	19.1	[29]	N-甲基二乙醇胺	MDEA	1.00	17.0	[28]
羟乙基二乙胺	AEEA	0.11	40.0	[30]	咪唑	IMI	1.00	17.0	[28]
乙醇胺	MEA	0.70	61.0	[24]	三亚乙基二胺	TEDA	1.00	18.0	[28]
乙二胺	EDA	0.50	100.0	[29]	奎宁醇	3-QD	0.50	33.0	[28]
丙二胺	DAP	0.30	118.0	[29]	羟乙基吗啉	HEM	0.50	40.0	[28]
3-氨基吡啶	3-AP	0.50	128.0	[28]	4-羟基-1-甲基哌啶	HMPD	0.50	41.0	[28]
N-甲基-1,3-丙二胺	MAPA	0.49	147.0	[29]	托品醇	TRP	0.50	43.0	[28]
己二胺	HMDA	0.10	148.0	[29]	二吗啉二乙醚	DMOP	0.28	50.7	[29]
氨基丙醇	ALA	0.22	172.0	[29]	二甲氨基乙氧基乙醇	DMAEE	0.50	67.0	[28]
3-甲氧基丙胺	MOPA	0.30	2 682.0	[28]	2-乙基咪唑	2-EI	0.50	73.0	[28]
二乙醇胺	DEA	0.50	19.9	[29]	3-二甲氨基-1,2-丙二醇	DMAP	0.50	82.0	[28]
羟乙基哌啶	HEP	0.13	38.0	[29]	3-二乙氨基-1,2-丙二醇	DEAP	0.50	103.0	[28]
哌啶	PZ	0.48	46.6	[29]	2-乙基-4-甲基咪唑	2E4MI	0.30	196.0	[28]
2-甲基哌啶	2-MPZ	0.95	48.2	[29]	二(N,N-二甲氨基)二乙醚	BDMAEE	0.30	697.0	[28]
1-甲基哌啶	1-MPZ	1.05	143.0	[29]	1-甲基咪唑	1-MI	0.30	805.0	[28]
二甲氧基乙基胺	BMEA	0.50	526.0	[28]	1-羟乙基吡啶	HEPD	0.30	1 085.0	[28]
吗啉	MOP	0.48	1 020.0	[29]	1,2-二甲基咪唑	DMI	0.30	1 298.0	[28]
空	2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇	AEPD	0.50	[28]	1,4-二甲基哌啶	DMPZ	0.09	1 510.0	[29]
间	2-乙醇吡啶	2-PE	0.50	[28]	二甲基乙醇胺	DMEA	0.57	2 110.0	[29]
位	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	AMP	0.44	[29]	二乙氨基乙醇	DEEA	0.10	6 484.0	[30]
阻	2-异丙胺乙醇	IPAE	0.30	[28]	N-甲基吗啉	NMOP	0.10	10 963.0	[28]
胺					2-(二异丙胺基)乙醇	DIPAE	0.30	24 672.0	[28]

$$\ln H_{\text{am}} = A_0 + \sum_i (A_i n_i) \quad (11)$$

式中: i 为胺结构的基团; A_i 为基团 i 的贡献参数, 见表 2; n_i 为基团 i 出现的数量。

表 2 Nguyen^[27]挥发性半经验公式
Tab.2 The Nguyen^[27] volatile semi-empirical formulas

序号	基团 G _i	参数 A _i	标准误差
0	常数	4.19	0.09
1	-N-	-1.65	0.17
2	-NH-	-0.21	0.07
3	R-O-R	-1.55	0.17
4	NC: C-CH ₃	0.70	0.08
5	C: N-CH ₃	2.63	0.21

注: R—甲基、亚甲基、次甲基、或者碳原子; NC—非环状; C—环状结构。

Du 等人^[28]进一步测量了 18 种三级胺 (直链、环状结构等)、3 种位阻胺、2 种醚胺和 1 种吡啶 (环状) 衍生物的挥发性。结果发现, 胺分子具有环状结构时, 基团的影响存在较大的差异, 导致 Nguyen 的半经验公式偏差较大。Du 等人^[28]提出了改进的基于基团数量的半经验模型, 即:

$$\ln H_{\text{am}} = B + \sum_i (k_i n_i) \quad (12)$$

式中: B 为常数; i 为胺结构的基团; k_i 为基团 i 的贡献参数, 见表 3; n_i 为基团 i 出现的数量。

基团结构对挥发性的影响有助于吸收剂开发和配方改进。鉴于目前限制胺吸收剂捕集 CO₂ 技术工业化应用的主要问题是能耗高、成本高和污染物排放, 根据胺的构效关系研究, 含有 1 个羟基的二

级胺是较为有潜力的吸收剂,如二乙醇胺(DEA)、甲基乙醇胺(MMEA)、乙基乙醇胺(EMEA)等。二级胺的反应热比一级胺低,有利于降低再生能耗;吸收速率比三级胺和空间位阻胺快,有利于降低投资成本^[41-42]。羟基有利于降低胺挥发,由于吸电子效应^[43-44],羟基数目过多又会降低CO₂吸收容量和吸收速率下降。

表3 胺分子基团贡献模型(Du等^[28])
Tab.3 The group contribution model for amine volatility prediction by Du^[28]

序号	基团结构	参数 k_i	标准误差
1	-CH ₂ -N-(CH ₃) ₂	-4.18	0.34
2	R-N-(CH ₂) ₂	-5.29	0.33
3	R-NH-CH ₃	-5.63	0.48
4	NH-(CH ₂) ₂	-6.41	0.52
5	链状结构 R-NH ₂	-6.96	0.28
6	R-O-R	-2.58	0.25
7	R-OH	-6.15	0.27
8	-CH ₂ -	0.32	0.070
9	-CH ₃	0.99	0.13
10	R-N _C -(CH ₂ -C)-	-5.29	0.33
11	R-N _{AR} -(R _C) ₂	-3.60	0.50
12	N _C -(R _C) ₃	-7.15	0.27
13	R _C -N _{AR} =R _C	-7.15	0.27
14	环状结构 NH _C -(R _C) ₂	-7.15	0.27
15	NH _{AR} -(R _C) ₂	-7.15	0.27
16	R _C -O-R _C	-2.58	0.25
17	R _C -OH	-8.90	0.41
18	氢键 分子内氢键	3.44	0.49
19	常数 B	17.50	0.49

注: R—甲基、亚甲基、次甲基、或者碳原子; C—环状结构; AR—芳香胺。

另外,现有两相吸收剂 DEEA/MAPA、DEEA/BDA、DMCA/DPA 因 DEEA、DPA 挥发性极高,导致 CO₂ 吸收工艺的胺排放严重^[45]。图 5 对比了具有相似结构有机胺的挥发性。

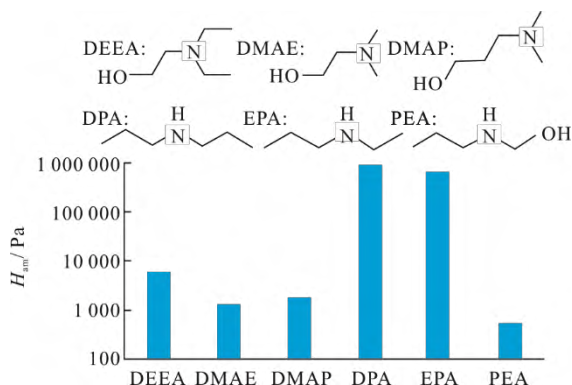


图5 40 °C模型预测有机胺挥发性
Fig.5 The predicted amine volatility at 40 °C

由图 5 可以看出:与 DEEA 相比, DMAE 和 DMAP 以甲基为取代基,挥发性降低。后续可考虑 DMAE 和 DMAP 用于两相吸收剂开发。烷烃胺 DPA 和 EPA 结构上无羟基,挥发性极高。采用羟基取代的 PEA 挥发性可大幅降低,因此后续可考虑开发将 PEA 等用于热致相变吸收剂。

3.2 温度

目前,温度对挥发性影响的研究主要是测量胺及其与水体系的气液相平衡。气液相平衡测量一般在高温、低压(或常压)条件进行,获得有机胺-水体系的气-液相平衡数据(T-x-y)。如 Cai 等人^[21]测量 100~170 °C、6.66 kPa 压力(总压)下 MEA-水、DEA-水体系的气液相平衡。Kim 等人^[24]测量 40~100 °C、2.5~101.0 kPa 下 MEA、MDEA、MAPA-水体系的气液相平衡。Hartono 等人^[34]测量 60~140 °C、11.0~86.6 kPa 下 DEEA、MAPA-水体系的气液相平衡。Pappa 等人^[36]测量 90~160 °C、66.7 kPa 下 AMP-水体系的气液相平衡。Hartono 等人^[37]测量 60~100 °C、19.0~100.0 kPa 下 AMP、PZ-水体系的气液相平衡。Burman 等人^[46]测量 85~130 °C、20.0~50.0 kPa 下 EDA、EAEA-水体系的气液相平衡。

温度主要影响有机胺的饱和蒸气压,温度升高,胺分子的饱和蒸气压升高,导致气相胺分压增加,胺挥发增大。蒸气压 p (kPa) 随温度的变化规律,可用 Antoine 方程(式(13))进行描述。上述研究通过实验测量了多种有机胺的饱和蒸气压,获得的 Antoine 方程拟合参数见表 4。

$$\ln p_{am,s} = A - \frac{B}{C + T(K)} \quad (13)$$

式中: A、B、C 为 Antoine 参数。

化学吸收工艺中,有机胺吸收 CO₂ 过程的温度范围为 20~70 °C。少数学者研究了该温度范围内有机胺的挥发性。Lepori 等人^[49]测量了 10~50 °C 内 PZ、MOP 等几种环状胺的蒸气压。Nguyen^[29]测量了 40~70 °C 内 21 种有机胺的亨利常数,认为温度对挥发性的影响主要是通过影响亨利常数:温度升高,亨利常数变大,胺挥发增大。同时,由式(14)计算出其溶解热,结果见表 5。Nguyen^[29]尝试将溶解热数据与功能基团参数拟合,结果较差(拟合相关系数仅 0.65),认为胺的溶解热与其基团结构可能不存在很强的内在关联。

$$\frac{d(\ln H_{am})}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_{sol}}{R} \quad (14)$$

式中: ΔH_{sol} 为有机胺的溶解热, kJ/mol; R 为通用气体常数, 8.314 J/(mol K)。

表 4 有机胺饱和蒸气压
Tab.4 The saturated vapor pressure of organic amines

种类	有机胺	A	B	C	平均相对误差/%	参考文献
一级胺	MEA	16.447	4 399	-70.97		[24]
	MAPA	14.299	3 206	-81.27	1.70	[34]
	DETA	15.704	4 495	-70.66	0.90	[47]
	DPTA	18.455	6 703	-18.39	1.28	[47]
	EDA	14.195	2 908	-87.383	0.34	[48]
	DAP	15.771	3 854	-47.526	0.20	[48]
二级胺	EAEA	13.993	2 887	-94.138	1.20	[46]
	PZ	25.135	8 090	-11.28	0.65	[49]
	1-MPZ	14.611	3 476	-61.48	0.16	[49]
	MOP	14.900	3 546	-55.56	0.09	[49]
位阻胺	MMOP	14.195	3 213	-52.85	0.21	[49]
	AMP	15.155	3 472	-101.32	4.30	[36]
三级胺	DIPA	12.528	2 652	-190.34	0.40	[48]
	MDEA	21.430	8 240	-8.91		[24]
	DEEA	13.920	3 198	-89.90	4.70	[34]
	DMPZ	13.631	3 122	-60.93	0.28	[49]
	DMAP	16.507	4 756	-34.12	0.40	[50]
	DEAP	14.117	3 219	-116.086	2.40	[50]
	PLDE	18.317	6 193	-2.40	1.20	[50]
	DEMP	18.420	6 372	-10.63	0.31	[51]
	DNM	16.685	5 397	-50.74	0.57	[52]
	PMDTA	15.810	4 674	-51.92	0.19	[52]

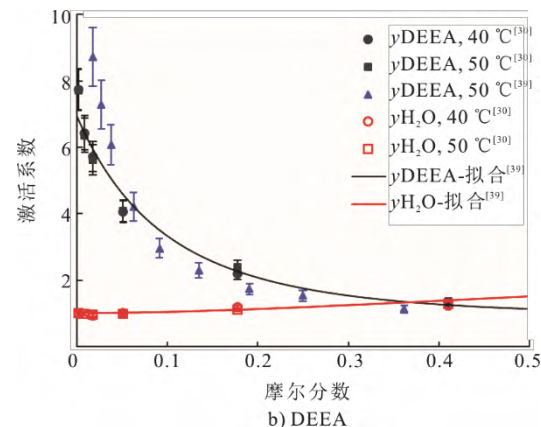
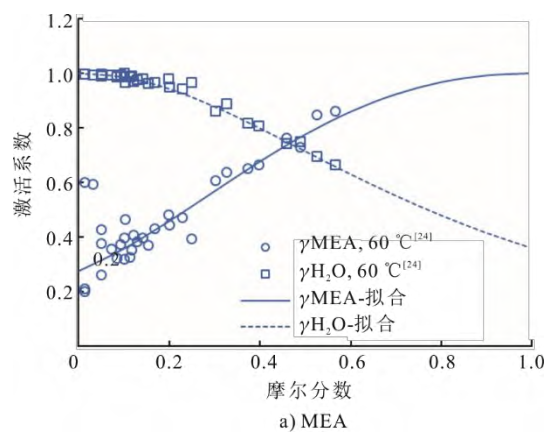
表 5 文献中报道的有机胺溶解热^[29]
Tab.5 The dissolution heat of organic amine reported in literature^[29]

有机胺	$\Delta H_{\text{sol}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	有机胺	$\Delta H_{\text{sol}}/(\text{kJ mol}^{-1})$
DEA	11.0	MOP	64.4
DMOP	21.9	ALA	64.4
DGA	31.1	DMEA	65.8
MDEA	31.8	DEEA	67.0
HMDA	41.4	AEEA	70.0
HEP	53.0	AMP	70.5
EDA	56.0	DMAEE	71.0
DAP	61.7	2MPZ	76.2
PZ	61.8	1MPZ	82.6
MAPA	62.9	DMPZ	88.9
MEA	63.3		

3.3 摩尔分数

随着摩尔分数升高, 胺挥发性(气相分压)逐渐升高。Kim^[24]、Hilliard^[26]和 Nguyen^[32]等的实验结果(图 4)表明, MEA-H₂O 体系在摩尔分数 0~15% 范围内, MEA 的挥发性随摩尔分数升高。摩尔分数主要是通过影响胺的活度系数影响挥发性。Kim 等

人^[24]的实验结果表明, 水溶液中 MEA 摩尔分数升高, MEA 的活度系数逐渐升高, 而水的活度系数逐渐下降(图 6)。这是因为, MEA 结构上含有羟基、伯氨基等极性基团, 易与水形成氢键作用力。MEA 活度系数随温度的升高而逐渐升高, 这是因为氢键作用力随着温度升高而增强。MDEA 在水溶液的活度系数受温度影响更大^[24], 主要是因为 MDEA 分子结构上含有 2 个羟基, 与水的氢键作用力更易受温度的影响。MAPA 由于结构上不含有羟基, 因此在其水溶液中, MAPA 的活度系数几乎只受摩尔分数的影响^[24]。



注: 点为实验数据; 线为 NRTL 拟合^[24,30]。

图 6 MEA、DEEA 活度系数随摩尔分数变化
Fig.6 Changes of the MEA and DEEA activity coefficients with mole fraction

Liu 等人^[30]测量 DEEA 水溶液在 40 °C 下摩尔分数 0~47% 范围内的挥发性, 认为 DEEA 活度系数与摩尔分数有关, 与温度无关(图 6)。该实验结果与 Hartono 等人^[34]的测量结果一致。NRTL 模型适于描述活度系数只与摩尔分数有关的体系, 如 MAPA^[24]、DEEA^[30,53]; 而活度系数受温度、摩尔分数的影响用 Wilson 等模型拟合较好, 如 MEA、MDEA^[24]。

除此之外, Liu 等人^[30,45]基于胺摩尔分数降低导致胺挥发下降的原理,结合水洗工艺,建立了 CO₂ 吸收系统的水平衡与胺排放模型,评估了 MEA、PZ 混合胺^[53-55]、DEEA/AEEA 两相吸收剂^[56]等体系的胺排放特性。结果表明,吸收塔出口温度越高,水洗冷凝回收的水和胺越多,胺排放水平越低。

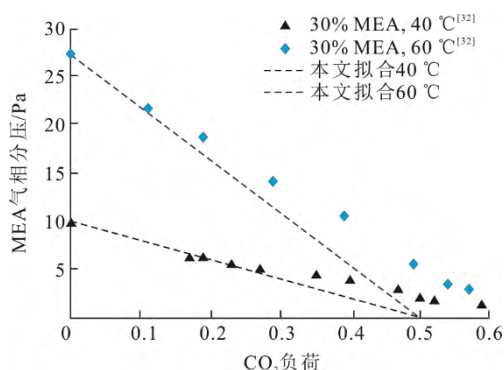
3.4 CO₂ 负荷

CO₂ 负荷增加,吸收剂溶液中自由胺摩尔分数下降,以 30% (质量分数,下同) MEA 为例,生成的质子化胺 (MEA⁺H⁺)、氨基甲酸盐 (MEACOO⁻) 为离子型产物^[57-58],不挥发,因此 MEA 挥发减小。假设 MEA-CO₂ 吸收按反应 2:1 的计量比^[59];不发生氨基甲酸盐的水解反应^[60];系统反应前后 MEA 活度系数 γ_{am} 不变,则不同 CO₂ 负荷下,MEA 的气相分压为:

$$p_{am,T,\alpha} = (1 - 2\alpha)p_{am,T,0} \quad (15)$$

式中: α 为液相 CO₂ 负荷,即 MEA 中 CO₂ 物质的量比; $p_{am,T,0}$ 为温度 T 、负荷为 0 下 MEA 气相分压。

根据式(15), 30%MEA 在 40、60 °C 下,气相 MEA 分压与负荷的关系如图 7 中的拟合线所示。在低负荷范围 (0~0.3) 时,拟合线与实验结果吻合;在高负荷范围 (0.3~0.6) 时,拟合结果低于实验值。这是因为高负荷条件下,离子产物 (MEA⁺H⁺、MEACOO⁻) 摩尔分数增加,溶剂极性增大,MEA 的活度系数 γ_{am} 升高。根据式(5), MEA 挥发增大。当负荷大于 0.5 时,氨基甲酸盐有可能发生水解反应,生成 MEA。



注: 数据来源文献[32], 虚线为本文拟合结果。

图 7 30%MEA 挥发随负荷变化

Fig.7 Changes of the volatility of 30%MEA with CO₂ loading

Hilliard^[26]研究了 20%~40%MEA、15%~30%PZ 吸收剂分别在 0.16~0.55、0.3~0.8 负荷范围内的挥发性,发现 MEA 和 PZ 的挥发性随 CO₂ 负荷升高而减低,这是因为溶液中自由胺摩尔分数下降。

Nguyen、Du 等人^[28,32]测量 30%AMP、30%EDA、MDEA/PZ、PZ、DEEA 混合胺在贫、富液负荷条件下的挥发性,得出同样结论。相反地, Liu 等人^[30]测量 58%DEEA 吸收剂在 0~0.4 负荷范围内挥发性。结果表明, DEEA 的挥发性 (气相分压) 增加。这是由于离子型产物 (如质子化胺、碳酸氢离子、碳酸离子等) 摩尔分数增加,导致溶液极性 (离子强度) 增加,使得 DEEA 活度系数升高,挥发增大^[30]。

3.5 溶液极性 (离子强度)

溶液极性增强,吸收剂组分的活度系数升高,导致气相分压力升高,挥发性增大。溶液极性可用离子强度表征^[61],即溶液中带电离子的摩尔分数与其电荷数平方和的一半。

Liu 等人^[30]通过向 58%DEEA 吸收剂中分别添加 KNO₃、H₂SO₄ 研究了溶液离子强度对 DEEA 挥发性的影响。实验结果表明,随着 KNO₃ 和 H₂SO₄ 的添加, DEEA 气相分压升高。这是因为,溶液离子强度增大, DEEA 活度系数升高。其定量关系如图 8 所示。图 8 中还考虑了 CO₂ 负荷对 58%DEEA 挥发性的影响。由于 DEEA 极性较弱,在少水 (质量分数 58%) 体系中, CO₂ 反应前后导致溶液极性变化较大, DEEA 活度系数受 CO₂ 负荷与离子强度影响一致^[30,62]。

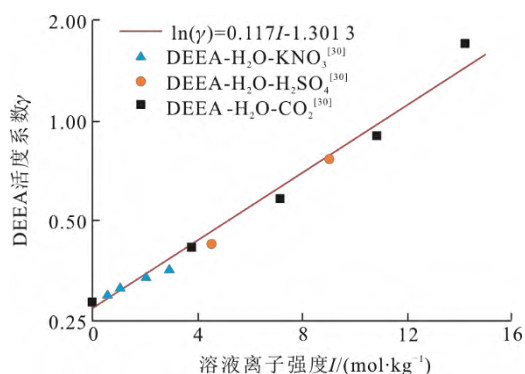


图 8 溶液离子强度对 DEEA 活度系数的影响规律^[30]

Fig.8 Effect law of solution ionic strength on DEEA activity coefficient^[30]

Hilliard^[26]通过研究 30%MEA、30%PZ 吸收剂受 CO₂ 负荷影响。测量结果表明,胺挥发性随离子强度增加而降低。这是因为, MEA 极性较强^[63],在高水含量 (质量分数 70%) 下, CO₂ 反应前后溶液极性变化较小,此时胺的活度系数影响较小。

3.6 未来研究方向

当前挥发性研究存在的主要问题为: 1) 针对 CO₂ 化学吸收工艺条件 (如 30~60 °C、总压 101 kPa,

CO₂ 体积分数 1%~15%) 下, 挥发性实验与模型研究较少; 2) CO₂ 负荷对有机胺吸收剂挥发性的影响机理不明; 3) 缺乏实际燃煤/燃气等烟气 CO₂ 捕集工艺条件下^[64-65], 挥发性的测量与经济性评估。

针对当前研究存在的问题, 未来的研究方向包括: 1) 针对两相、非水基胺等弱极性吸收剂体系的挥发性研究, 重点考察 CO₂ 负荷和溶液极性对挥发性的影响机理; 2) 考察实际烟气组分条件下, SO₂、SO₃、NO_x 等与胺的副反应, 对胺挥发性的影响; 3) 优选出综合性能较优的有机胺, 开发吸收剂, 在 CO₂ 连续捕集试验装置上测量胺排放特性, 结合挥发性模型, 建立系统胺排放、优化控制与成本评估模型。

4 结论与展望

本文从实验方法、热力学模型、挥发性影响因素等几方面综述有机胺挥发性研究现状, 主要结论如下:

1) 改进型沸点仪测量胺挥发性, 操作简便、快速, 需考虑温度补偿; FTIR 在线装置, 操作简便、结果可靠, 具有较好的重复性。

2) 极性基团如羟基、伯氨基等降低胺挥发, 降温、降低摩尔分数和控制 CO₂ 负荷可降低挥发性, 这些可为胺排放控制提供思路。

3) 未来研究重点考察 CO₂ 负荷、极性、复杂烟气条件对两相、非水胺等弱极性吸收剂挥发性的影响。

[参考文献]

- [1] International Energy Agency. Energy technology perspectives 2020: special report on carbon capture utilisation and storage[R/OL]. IEA Publication. (2020-10-19) [2021-07-25]. <https://doi.org/10.1787/208b66f4-en>.
- [2] 张九天, 张璐. 面向碳中和目标的碳捕集、利用与封存发展初步探讨[J]. 热力发电, 2021, 50(1): 1-6.
ZHANG Jiutian, ZHANG Lu. Preliminary discussion on development of carbon capture, utilization and storage for carbon neutralization[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(1): 1-6.
- [3] 科学技术部社会发展科技司, 中国 21 世纪议程管理中心. 应对气候变化国家研究进展报告 2019[M]. 北京: 科学出版社, 2019: 1.
Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, The Administrative Center for China's Agenda 21. National progress report on addressing climate change 2019[M]. Beijing: Science Press, 2019: 1.
- [4] ROCHELLE G T. Amine scrubbing for CO₂ capture[J]. Science, 2009, 325(5948): 1652-1654.
- [5] 刘炳成, 李聪, 张建, 等. 燃煤锅炉烟气 CO₂ 捕集系统经济性分析[J]. 热力发电, 2012, 41(8): 9-11.

- LIU Bingcheng, LI Cong, ZHANG Jian, et al. Economic analysis on CO₂ capture system in coal-fired boiler[J]. Thermal Power Generation, 2012, 41(8): 9-11.
- [6] 王金意, 牛红伟, 刘练波, 等. 燃煤电厂烟气新型 CO₂ 吸收剂开发与工程应用[J]. 热力发电, 2021, 50(1): 54-61.
WANG Jinyi, NIU Hongwei, LIU Lianbo, et al. Development and engineering application of new absorption solvent for CO₂ capture from flue gas of coal-fired power plant[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(1): 54-61.
- [7] KAMIJO T, SORIMACHI Y, SHIMADA D, et al. Result of the 60 tpd CO₂ capture pilot plant in European coal power plant with KS-1TM solvent[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 813-816.
- [8] IDEM R, WILSON M, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8): 2414-2420.
- [9] PINTO D D D, ZAIDY S A H, HARTONO A, et al. Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture: Absorption and desorption tests[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 28: 318-327.
- [10] YUAN Y, ROCHELLE G T. CO₂ absorption rate in semi-aqueous monoethanolamine[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 182: 56-66.
- [11] LIU F, FANG M, DONG W, et al. Carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine blends for biphasic solvents screening and evaluation[J]. Applied Energy, 2019, 233/234: 468-477.
- [12] 叶航, 刘琦, 彭勃, 等. 纳米颗粒强化胺法吸收 CO₂ 研究进展[J]. 热力发电, 2021, 50(1): 74-81.
YE Hang, LIU Qi, PENG Bo, et al. Review on CO₂ absorption enhancement by nanoparticles in amine solutions[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(1): 74-81.
- [13] BARZAGLI F, MANI F, PERUZZINI M. Novel water-free biphasic absorbents for efficient CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 60: 100-109.
- [14] 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.
- [15] FANG M, YI N, DI W, et al. Emission and control of flue gas pollutants in CO₂ chemical absorption system: a review[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 93: 102904.
- [16] KHAKHARIA P, KVAMSDAL H M, DA SILVA E F, et al. Field study of a Brownian demister unit to reduce aerosol based emission from a post combustion CO₂ capture plant[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 28: 57-64.
- [17] YI N, FANG M, DI W, et al. Aerosol emissions of amine-based CO₂ absorption system: effects of condensation nuclei and operating conditions[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 55(8): 5152-5160.
- [18] THOMPSON J G, MATIN N S, ABAD K, et al. Determining the Henry's volatility coefficient of nitrosamines in CO₂ capture solvents[J]. International

- Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 73: 104-110.
- [19] 方梦祥, 狄闻韬, 易宁彤, 等. CO₂ 化学吸收系统污染物排放与控制研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(2): 8-16.
FANG Mengxiang, DI Wentao, YI Ningtong, et al. Research progress on pollutant emission and control from CO₂ chemical absorption system[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 8-16.
- [20] KHAKHARIA P, BRACHERT L, MERTENS J, et al. Investigation of aerosol based emission of MEA due to sulphuric acid aerosol and soot in a post combustion CO₂ capture process[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 19: 138-144.
- [21] CAI Z, XIE R, WU Z. Binary isobaric vapor-liquid equilibria of ethanolamines + water[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1996, 41(5): 1101-1103.
- [22] BELABBACI A, RAZZOUK A, MOKBEL I, et al. Isothermal vapor-liquid equilibria of (monoethanolamine + water) and (4-methylmorpholine + water) binary systems at several temperatures[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2009, 54(8): 2312-2316.
- [23] 宋丽平, 王亚婷, 郑欧, 等. 温度补偿法解决二元气液平衡系统相图绘制实验中的分馏效应[J]. 大学化学, 2020, 35(1): 87-91.
SONG Liping, WANG Yating, ZHENG Ou, et al. Temperature compensation method to solve the fractionation effect in the experiment of binary vapor-liquid equilibrium system phase diagram[J]. University Chemistry, 2020, 35(1): 87-91.
- [24] KIM I, SVENDSEN H F, BØRRESEN E. Ebulliometric determination of vapor-liquid equilibria for pure water, monoethanolamine, N-methyldiethanolamine, 3-(methylamino)-propylamine, and their binary and ternary solutions[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2008, 53(11): 2521-2531.
- [25] ARONU U E, HOFF K A, SVENDSEN H F. Vapor-liquid equilibrium in aqueous amine amino acid salt solution: 3-(methylamino) propylamine/sarcosine[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(17): 3859-3867.
- [26] HILLIARD M D. A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas[D]. Austin: The University of Texas at Austin, 2008: 1.
- [27] NGUYEN T, HILLIARD M, ROCHELLE G. Volatility of aqueous amines in CO₂ capture[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 1624-1630.
- [28] DU Y, YUAN Y, ROCHELLE G T. Volatility of amines for CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 58: 1-9.
- [29] NGUYEN B T N. Amine volatility in CO₂ capture[D]. Austin: The University of Texas at Austin, 2013: 1.
- [30] LIU F, ROCHELLE G T, FANG M, et al. Volatility of 2-(diethylamino)-ethanol and 2-((2-aminoethyl) amino) ethanol, a biphasic solvent for CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2021, 106: 103257.
- [31] DOW. Ethanolamines[R]. Midland, Michigan 48674 USA, The Dow Chemical Company, 2003: 10.
- [32] NGUYEN T, HILLIARD M, ROCHELLE G T. Amine volatility in CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4(5): 707-715.
- [33] CHEN J, LUO W, LI H. A review for research on thermodynamics and kinetics of carbon dioxide absorption with organic amines[J]. CIESC Journal, 2014, 65(1): 12-21.
- [34] HARTONO A, SALEEM F, WASEEM M, et al. Binary and ternary VLE of the 2-(diethylamino)-ethanol (DEEA)/3-(methylamino)-propylamine (MAPA)/water system[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 101: 401-411.
- [35] ARONU U E, HESSEN E T, HAUG-WARBERG T, et al. Vapor-liquid equilibrium in amino acid salt system: Experiments and modeling[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(10): 2191-2198.
- [36] PAPPAG D, ANASTASI C, VOUTSAS E C. Measurement and thermodynamic modeling of the phase equilibrium of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 243(1/2): 193-197.
- [37] HARTONO A, SAEED M, CIFTJA A F, et al. Binary and ternary VLE of the 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)/piperazine (Pz)/water system[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 91: 151-161.
- [38] LARSEN B L, RASMUSSEN P, FREDENSLUND A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1987, 26(11): 2274-2286.
- [39] MCLEES J A. Vapor-liquid equilibrium of monoethanolamine/piperazine/water at 35~70 °C [D]. Austin: The University of Texas at Austin, 2006: 1.
- [40] TOUHARA H, OKAZAKI S, OKINO F, et al. Thermodynamic properties of aqueous mixtures of hydrophilic compounds 2. Aminoethanol and its methyl derivatives[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1982, 14(2): 145-156.
- [41] SINGH P, NIEDERER J P M, VERSTEEG G F. Structure and activity relationships for amine-based CO₂ absorbents-II[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2009, 87(2): 135-144.
- [42] EL HADRI N, QUANG D V, GOETHEER E L V, et al. Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process[J]. Applied Energy, 2017, 185: 1433-1449.
- [43] XIAO M, LIU H, IDEM R, et al. A study of structure-activity relationships of commercial tertiary amines for post-combustion CO₂ capture[J]. Applied Energy, 2016, 184: 219-229.
- [44] QIAN J, SUN R, SUN S, et al. Computer-free group-addition method for pKa prediction of 73 amines for CO₂ capture[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2017, 62(1): 111-122.
- [45] 刘飞. 胺基两相吸收剂捕集二氧化碳机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 1.
LIU Fei. Study on mechanism of amine based biphasic solvents for CO₂ capture[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020: 1.
- [46] BURMAN Å U, STRÖM K H U. Vapor-liquid equilibrium for mixtures of ethylethylenediamine, ethylenediamine, and water[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2013, 58(2): 257-263.
- [47] BOUZINA Z, DERGAL F, MOKBEL I, et al. Liquid-vapor equilibria of pure and aqueous solutions of diethylenetriamine or dipropylenetriamine[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 414: 164-169.
- [48] AHMED N C B, NEGADI L, MOKBEL I, et al. Phase equilibrium properties of binary aqueous solutions containing ethanediamine, 1, 2-diaminopropane, 1, 3-diaminopropane, or 1, 4-diaminobutane at several temperatures[J]. Journal of Chemical Thermodynamics,

- 2011, 43(5): 719-724.
- [49] LEPORI L, MATTEOLI E, GIANNI P. Vapor pressure and its temperature dependence of 28 organic compounds: Cyclic amines, cyclic ethers, and cyclic and open chain secondary alcohols[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2017, 62(1): 194-203.
- [50] BERNHARDSSEN I M, TROLLEBØ AA, PERINU C, et al. Vapour-liquid equilibrium study of tertiary amines, single and in blend with 3-(methylamino) propylamine, for post-combustion CO₂ capture[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 138: 211-228.
- [51] BELABBACI A, AHMED N C B, MOKBEL I, et al. Investigation of the isothermal (vapour + liquid) equilibria of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), n-benzylethanolamine, or 3-dimethylamino-1-propanol solutions at several temperatures[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42(9): 1158-1162.
- [52] BOUZINA Z, MAHI M R, MOKBEL I, et al. Vapour-liquid equilibria, enthalpy of vaporisation, and excess Gibbs energies of binary mixtures of {3, 3-diamino-N-methyldipropylamine (DNM) (or N, N, N', N'', N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)) + water}[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 128: 251-258.
- [53] PINTO D D D, MONTEIRO J G M S, JOHNSEN B, et al. Density measurements and modelling of loaded and unloaded aqueous solutions of MDEA (N-methyldiethanolamine), DMEA (N, N-dimethylethanolamine), DEEA (diethylethanolamine) and MAPA (N-methyl-1, 3-diaminopropane)[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 25: 173-185.
- [54] DU Y, WANG Y, ROCHELLE G T. Piperazine/4-hydroxy-1-methylpiperidine for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 258-263.
- [55] DU Y, YUAN Y, ROCHELLE G T. Capacity and absorption rate of tertiary and hindered amines blended with piperazine for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 155: 397-404.
- [56] LIU F, FANG M, YI N, et al. Biphasic behaviors and regeneration energy of a 2-(diethylamino)-ethanol and 2-((2-aminoethyl) amino) ethanol blend for CO₂ capture[J]. *Sustainable Energy and Fuels*, 2019, 3(12): 3594-3602.
- [57] CONWAY W, BEYAD Y, MAEDER M, et al. CO₂ Absorption into aqueous solutions containing 3-piperidinemethanol: CO₂ mass transfer, stopped-flow kinetics, ¹H/¹³C NMR, and vapor-liquid equilibrium investigations[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(43): 16715-16724.
- [58] LIU F, FANG M, YI N, et al. Research on alkanolamine-based physical-chemical solutions as biphasic solvents for CO₂ capture[J]. *Energy and Fuels*, 2019, 33(11): 11389-11398.
- [59] KIERZKOWSKA-PAWLAK H, CHACUK A, SIEMIE-NIEC M. Reaction kinetics of CO₂ in aqueous 2-(2-aminoethylamino) ethanol solutions using a stirred cell reactor[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 24: 106-114.
- [60] STOWE H M, VILČIAUSKAS L, PAEK E, et al. On the origin of preferred bicarbonate production from carbon dioxide (CO₂) capture in aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(43): 29184-29192.
- [61] TSAI R E, SCHULTHEISS P, KETTNER A, et al. Influence of surface tension on effective packing area[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(4): 1253-1260.
- [62] LIU F, ROCHELLE G T, WANG T, et al. CO₂ absorption rate in biphasic solvent of aminoethylethanolamine and diethylethanolamine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126503.
- [63] GLADICH I, ABOTALEB A, SINOPOLI A. Tuning CO₂ capture at the gas/amine solution interface by changing the solvent polarity[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(45): 10245-10256.
- [64] FREEMAN S A, ROCHELLE G T. Thermal degradation of aqueous piperazine for CO₂ capture. 1. Effect of process conditions and comparison of thermal stability of CO₂ capture amines[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 7719-7725.
- [65] GAO H, LIANG Z, LIAO H, et al. Thermal degradation of aqueous DEEA solution at stripper conditions for post-combustion CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135: 330-342.

(责任编辑 刘永强)