

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: 基于有机胺构效关系优选燃煤烟气CO₂吸收剂
作者: 刘飞, 祁志福, 胡杭天, 申震, 方梦祥, 厉宸希
DOI: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.213151
收稿日期: 2021-12-07
网络首发日期: 2022-08-03
引用格式: 刘飞, 祁志福, 胡杭天, 申震, 方梦祥, 厉宸希. 基于有机胺构效关系优选燃煤烟气CO₂吸收剂[J/OL]. 中国电机工程学报.
<https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.213151>



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。

基于有机胺构效关系优选燃煤烟气 CO₂ 吸收剂

刘飞¹, 祁志福¹, 胡杭天², 申震¹, 方梦祥², 厉宸希¹

(1. 浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江省 杭州市 311121;

2. 能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

Structure-activity Relationship-based Selection of Amine Solvent for CO₂ Capture From Coal-fired Flue Gas

LIU Fei^{1*}, QI Zhifu¹, HU Hangtian², SHEN Zhen¹, FANG Mengxiang², LI Chenxi¹

(1. Zhejiang Energy R & D Institute Co., Ltd., Hangzhou 311121, Zhejiang Province, China;

2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: Chemical absorption is currently the only technology for large scale post-combustion CO₂ capture. However, its industrial application is limited due to lack of amine solvents with high performance. Structure-activity relationship of amine was revealed in this paper for amine solvent selection. Amines with one secondary amino group (NH), one hydroxyl group (OH), and chain length between 3 and 6 in the structure were screened for the high CO₂ absorption rate, high CO₂ absorption loading, low reaction heat, high desorption rate, low volatility and low viscosity. Experiments on CO₂ absorption, thermal desorption, and viscosity measurement were conducted. Water-lean solvent of ethylaminoethanol (EMEA)/N-methylpyrrolidone (NMP) was developed as promising solvent for CO₂ capture with 30% higher CO₂ absorption rate, 60% higher CO₂ desorption rate, and 42% lower regeneration energy than 30% monoethanolamine (MEA). Future study includes concentration optimization, continuous test in flue gas condition for amine emission and degradation.

KEY WORDS: amine solvent; structure-activity relationship; regeneration energy; absorption rate; desorption rate

摘要: 化学吸收法是现阶段燃烧后 CO₂ 捕集唯一可大规模应用的技术路线, 由于缺乏高性能的有机胺吸收剂, 该技术的工业推广受到极大限制。基于构效关系, 优选出结构上含有 1 个仲氨基(NH)、1 个羟基(OH)、碳链长 3~6 的直链有机胺, 具有低反应热、高解吸速率、低挥发、高吸收速率、高吸收容量和低粘度等较优性能。结合 CO₂ 鼓泡吸收、热解吸、粘度测量等实验以及再生能耗评估, 优选出 N-乙基乙醇胺(EMEA)/N-甲基吡咯烷酮(NMP)是较有潜力的 CO₂ 吸

收剂。与 30%MEA 相比, EMEA/NMP 的吸收速率提高 30%, 解吸速率提高 60%, 再生能耗降低 42%。下一步优化配比, 考察烟气条件影响、胺排放与降解等特性。

关键词: 有机胺; 构效关系; 再生能耗; 吸收速率; 解吸速率

0 引言

二氧化碳捕集、封存与利用(carbon capture, utilization, and storage, CCUS)是实现全球温室气体减排、控制温升目标不可或缺的技术选择^[1-3]。燃煤电厂是我国最大的 CO₂ 固定排放源^[4]。现有 CO₂ 捕集技术中, 化学吸收法的技术成熟度高、适用范围广、CO₂ 捕集率高(>90%)、CO₂ 分离纯度高(>99%), 尤其适用于燃煤烟气 CO₂ 捕集^[5,6]。基于有机胺吸收剂(一乙醇胺, monoethanolamine, MEA)的化学吸收工艺用于燃煤/燃气烟气 CO₂ 捕集, 在国内外已完成工业示范^[7,8]。

投资成本高和运行成本高是限制其商业化推广的瓶颈^[9]。何卉等^[10]基于 30%MEA 对 1000MW 燃煤机组全流量烟气 CO₂ 捕集工艺进行模拟和经济性评价, 投资成本约 3157 元/kW, 其中吸收塔、再生塔和换热器投资占近 50%, 运行成本约 365 元/tCO₂, 其中 MEA 再生能耗(约 4GJ/tCO₂)占 60%。

CO₂ 吸收剂是化学吸收工艺的核心, 国内外研究学者通过优化胺基吸收剂配方, 降低系统投资与运行成本。利用醇、醚、酮等物理溶剂代替部分水, 开发少水胺吸收剂, 能提高吸收速率、大幅降低再生能耗, 是目前低能耗吸收剂研发新趋势^[11-12]。Liu 等^[13-14]以二乙氨基乙醇 (Diethylaminoethanol,

基金项目: 浙江浙能技术研究院项目(ZERD-KJ-2021-006); 浙江省科技厅中央引导地方科技发展资金项目(2021ZY1023); Zhejiang Energy Technology Research Project (ZERD-KJ-2021-006); Project from Zhejiang Provincial Department of Science and Technology (2021ZY1023).

DEEA)与水作为溶剂与 MEA 复配为两相吸收剂,吸收速率比 30%MEA 提高 15%,再生能耗比 30%MEA 降低 30%,由于分相特性和循环容量负荷大幅提高,再生塔、换热器尺寸减小,投资成本分别降低 44%、33%。Liu 等^[15]利用乙二醇二甲醚、环丁砜代替 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(2-Amino-2-methyl-1-propanol, AMP)/MEA 的部分水,再生能耗降至 2.5GJ/tCO₂。Xu 等^[16]提出 *N,N*-二甲基-乙二胺(*N,N*-Dimethyl-1,2-ethanediamine, DMEDA)/*N*-甲基吡咯烷酮(*N*-Methylpyrrolidone, NMP)少水胺吸收剂,再生能耗降至 2.4GJ/tCO₂。Yuan 等^[17]提出用 NMP 代替 MEA 吸收剂中部分水,吸收速率可提高 1~5 倍,吸收塔投资成本大幅降低。

新型少水吸收剂因物理溶剂(NMP 等)大幅降低显热和潜热,反应热成为其进一步降低再生能耗的瓶颈。如 30%MEA 的反应热占其再生能耗约 48%,而两相吸收剂 MEA/DEEA 的反应热占再生能耗 68%^[13],少水胺吸收剂 DMEDA/NMP 的反应热占再生能耗 88%^[16]。因此,低能耗少水胺吸收剂的研发重点是降低有机胺反应热。

除了再生能耗,CO₂化学吸收系统的运行成本还包括电耗、吸收剂损耗和人工成本等。电耗为烟气风机、吸收剂泵等设备的运行电耗,主要与吸收剂的 CO₂循环容量等有关^[10]。吸收剂损耗占总运行成本约 10%,主要包括有机胺挥发和降解^[18]。此外,吸收剂的粘度、比热容等物性影响设备运行参数。Liu 等^[19]评估两相吸收剂羟乙基乙二胺(Aminoethanolamine, AEEA)/DEEA 由于粘度较大,导致换热器的换热端差增大,显热提高 75%,再生能耗提高 10%。

有机胺的结构与其吸收速率、反应热、吸收容量、挥发性及粘度等密切相关(即构效关系)。本文基于有机胺构效关系,优选适于燃煤烟气 CO₂捕集的有机胺吸收剂,并通过实验验证,评价吸收剂性能、优化配方。

1 有机胺构效关系

有机胺含有氨基、烷烃、羟基、醚及苯环等基团,结构上呈链状、环状等。构效关系是指有机胺的基团与结构对 CO₂捕集性能的影响规律,主要包括吸收速率、吸收容量、反应热、解吸速率、挥发性、降解及粘度等。本文构效关系以直链烷醇胺为主要研究对象。

1.1 吸收速率和吸收容量

有机胺根据氨基种类不同,如伯氨基(NH₂)、仲氨基(NH)和叔氨基(N)等,可分为一级胺、二级胺和三级胺。一、二级胺与 CO₂反应生成氨基甲酸盐(Carbamate),可用两性离子反应机理^[20]描述,理论吸收容量为 0.5molCO₂/mol 氨基。三级胺与 CO₂反应生成碳酸氢盐(Bicarbonate),可用水合催化反应机理^[21]描述,理论吸收容量为 1mol CO₂/mol 氨基。由于生成氨基甲酸盐的反应能垒(即反应物到活化过渡态的能差)比生成碳酸氢盐反应低,一、二级胺的反应速率比三级胺要快^[22]。

Singh 课题组^[23-25]实验研究了氨基(NH、NH₂)数目、碳链、羟基和 α 碳的支链等对 CO₂吸收速率和吸收容量的影响。氨基数目越多,与 CO₂的反应位点增加,吸收速率越快,吸收容量越高。氨基与羟基间碳链长增加,吸收速率下降,这是由于有机胺碱度(pKa 值)降低,Conway 等^[26]通过实验测量,总结出反应速率常数与 pKa 值成正比关系。且由于胺分子量增大,碳链长增加使吸收容量(mol/kg)降低。羟基由于吸电子效应较强,氨基氮原子给电子能力减弱,使有机胺吸收速率下降,吸收容量略有降低。氨基 α 碳上有支链使胺分子具有空间位阻效应,如 AMP 与 CO₂的反应产物氨基甲酸盐不稳定,易水解生成碳酸氢盐,导致吸收速率较慢,但反应平衡时提高了吸收容量。

除此之外,吸收速率还与吸收剂物性(粘度、极性等)有关。Dugas^[27]通过湿壁塔测量哌嗪(Piperazine, PZ)的 CO₂吸收速率,结果表明,PZ 浓度升高,吸收剂粘度增大,导致 CO₂扩散系数降低,吸收速率下降。Wanderley 等^[28]和 Liu 等^[28]测量 MEA、AEEA 分别在 NMP、DEEA 等非水溶剂中的 CO₂吸收速率,结果表明,非水(弱极性)溶剂中,CO₂物理溶解度较高,有利于提高吸收速率。

1.2 反应热和解吸速率

Hadri 等^[30]测量了 25 种有机胺的反应热,氨基类型、空间位阻效应、羟基及碳链长对反应热影响较大。一级胺(NH₂)由于与 CO₂反应生成稳定的氨基甲酸盐,反应热较高(-80~-100kJ/mol CO₂),其中空间位阻胺由于氨基甲酸盐较不稳定,反应热略低(-80kJ/mol CO₂)。二级胺(NH)由于碱性略低,其反应热较低(-70~-75kJ/mol CO₂)。三级胺(N)由于反应产物为碳酸氢盐,其反应热最低(-52~-65kJ/mol CO₂)。MEA 在结构上含有一个羟基,反应热

(-86.9kJ/mol)明显低于不含羟基的正丙胺、正丁胺(-94.81kJ/mol)。碳链长 C₂-C₅ 范围内, 反应热随着碳链长度增加而降低, 继续增加碳链长, 反应热升高。

解吸速率是 CO₂ 吸收的逆反应。一般来说, 反应热越低, 相同条件下解吸速率越快。三级胺的解吸速率较快, 一级胺最慢。Singh 等^[24]实验测量了有机胺的碳链长、氨基(NH₂)数目和支链取代基及其位置对解吸速率的影响规律, 结果表明, 碳链长从 C₂(MEA)增加到 C₄(4-氨基-1-丁醇), 解吸速率逐渐增加, 进一步增加碳链长(C₅-C₇), 解吸速率下降; 碳链长 C₃-C₇ 范围内, 二元胺(具有 2 个氨基)的解吸速率普遍低于一元胺; 相同碳链长(C₄)有机胺, 羟基取代的解吸速率要比甲基取代的高, α 碳支链(甲基、羟基等)取代的解吸速率要比 β 碳支链取代的高。这是由于羟基和 α 碳取代使有机胺有较强的空间位阻效应。

1.3 挥发性

有机胺的基团和分子结构对挥发性影响极大。Rochelle 课题组^[31-33]实验测量了共约 44 种有机胺的挥发性, 研究羟基(OH)、氨基(NH₂、NH)、醚基(O)、烷基、氢键及环状结构对挥发性的影响, 并基于测量结果, 提出预测挥发性的半经验公式。刘飞等^[34]综述了目前有机胺挥发性的实验方法、测量结果、热力学模型及主要影响因素。结果表明: 极性基团如羟基、氨基(NH₂)、醚基有助于降低有机胺的挥发性, 如 MEA、AEEA、2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇(Dimethylaminoethoxyethanol, DMAEE)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, 如 AMP; 分子间与分子内氢键使有机胺挥发性降低, 如 N-甲基二乙醇胺(N-Methyl-diethanolamine, MDEA)在结构上含有 2 个羟基, 易形成分子内氢键, AEEA 易于水形成分子间氢键; 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。

1.4 降解速率

有机胺降解包括热降解和氧化降解。Rochelle 课题组^[35-36]测量了 100~150 °C 条件下 MEA、PZ 等有机胺降解实验, 结果表明: 化学吸收工艺条件下, 氧化降解占有机胺总降解量约 70%, 热降解约占 30%。Lepaumier 课题组^[37-39]测量了 140 °C 下 17 种有机胺的降解实验, 结果表明: 氧化降解(有 O₂)速率是热降解(有 CO₂ 条件下)速率的 3~30 倍, 无 CO₂

条件下热降解较低。基于降解产物分析, 提出 MEA 氧化降解和热降解的反应机理。Martin 等^[40]基于量化计算和实验, 提出有机胺反应活性(pKa 值)越高, 热降解速率越快。因此, 三级胺和空间位阻胺的热降解要低于一、二级胺。目前, 有机胺降解反应机理尚不明确, 有待进一步研究。

1.5 粘度

粘度主要受分子间作用力(包括范德华力和氢键)影响。Aminian 等^[41]总结了文献报道的有机胺吸收剂的粘度数据, 基于人工神经网络模型建立粘度与结构的关系, 结果表明, 有机胺结构上亲水基团越多, 粘度越高, 如氨基(NH₂、NH)和羟基等; 疏水基团(如烷基等)越多, 粘度越低。Zhang 等^[42]利用量子化学与分子动力学计算, 对有机胺体系的力场分析。结果表明, 分子量越大, 范德华力越强, 粘度越高; 亲水基团如氨基(NH₂、NH)和羟基等, 与水、其他极性分子和离子间易形成氢键, 使粘度升高。Liu 等^[43]提出通过环氧基乙基取代增加自体积、甲基取代 N-H 键降低氢键两种方法能降低粘度。另外, 立体的分子结构如空间位阻效应使粘度增大^[44]。

1.6 燃煤烟气 CO₂ 吸收剂胺结构优选

目前用于燃煤烟气 CO₂ 捕集的混合胺、两相、少水等吸收剂存在反应热高、挥发性高、吸收速率低、粘度高等问题^[11,16,33], 因此, 新型 CO₂ 吸收剂的有机胺应具有低反应热、高解吸速率、低挥发性等性能, 兼顾高吸收速率、高吸收容量、低粘度等。以直链醇胺(氨基、烷基、羟基)为例, 依据构效关系, 优选用于燃煤烟气 CO₂ 捕集的有机胺吸收剂, 结果如表 1。有机胺结构上应含有: 1 个羟基, 1 个仲氨基(NH), 碳链长 3~6。

表 1 用于燃煤烟气 CO₂ 捕集的醇胺吸收剂优选

Table 1 Screened alkanolamine for CO₂ capture from coal-fired flue gas

性能	氨基类型	氨基数目	碳链长度	羟基数目
反应热	NH、N	1~2	3~6	≥1
解吸速率	NH、N	≤1	3~6	≥1
挥发性	NH ₂ 、NH	≥1	≤6	≥1
吸收速率	NH ₂ 、NH	≥1	≤5	≤2
吸收容量	NH ₂ 、NH	≥1	≤5	≤2
粘度	NH ₂ 、NH、N	≤2	≥2	≤1

2 实验与方法

2.1 鼓泡吸收实验

图 1 为鼓泡吸收实验装置示意图。N₂ 和 CO₂ 混合气模拟燃煤烟气条件，总流量为 1L/min，CO₂ 体积浓度为 12%。混合气经鼓泡头进入反应器中，与吸收剂发生反应，排气经冷凝管、干燥管，由在线分析仪(GHX-3010E1，北京市华云分析仪器研究所有限公司)测量 CO₂ 浓度。当出口 CO₂ 浓度几乎不变时，吸收实验结束。实验温度通过水浴控制在 40 °C。

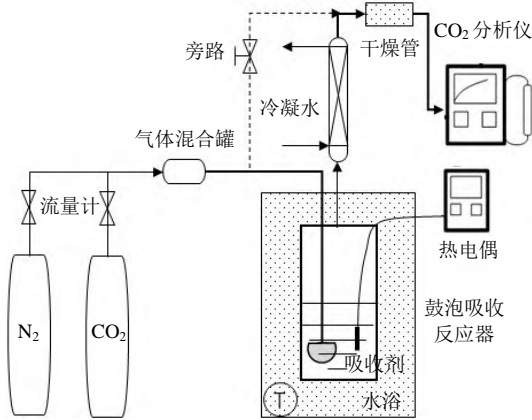


图 1 鼓泡吸收 CO₂ 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental apparatus of CO₂ bubbling absorption

吸收剂的 CO₂ 负荷(α , mol/kg)为

$$\alpha = 1000 \times \frac{n_{\text{CO}_2}}{m_{\text{sol}}} \quad (1)$$

式中： n_{CO_2} 为 CO₂ 吸收量，mol； m_{sol} 为吸收剂质量，g。

吸收剂 CO₂ 负荷通过酸碱中和滴定法测量，测量方法参考^[45-46]。

CO₂ 瞬时吸收速率(r_{abs} , mol/(kg min))为

$$r_{\text{abs}} = \frac{1000}{m_{\text{sol}}} \frac{\partial n_{\text{CO}_2}}{\partial t} \quad (2)$$

式中： t 为吸收时间，min。

2.2 热解吸实验

图 2 为 CO₂ 热解吸实验装置示意图，CO₂ 解吸通过油浴控制温度，油浴温度控制在 120 °C，通过热电偶测量温度。实验前，反应器在油浴(120 °C)中预热，吸收剂富液在水浴(40 °C)预热，待温度稳定，快速将富液转移至反应器。反应器底部磁力转子搅拌溶液(转速约 200r/min)，使受热均匀。CO₂ 解吸过程无气体吹扫。混合气冷凝后，由电子皂膜流量计(BL-1000，量程 1~1000mL/min，准确度 1%)测量 CO₂ 流量。

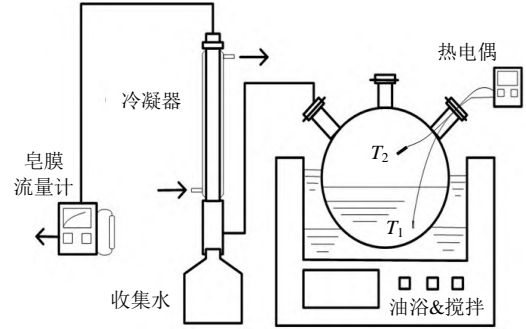


图 2 热解吸实验装置示意图

Fig. 2 Experimental apparatus of CO₂ desorption

CO₂ 瞬时解吸速率(r_{des} , mol/(kg min))为

$$r_{\text{des}} = -\frac{1000}{m_{\text{sol}}} \frac{\partial n_{\text{CO}_2}}{\partial t} \quad (3)$$

CO₂ 循环吸收容量($\Delta\alpha$, mol/kg)为

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{rich}} - \alpha_{\text{lean}} \quad (4)$$

式中： α_{rich} 为富液负荷，即鼓泡吸收实验结束时吸收剂的负荷； α_{lean} 为贫液负荷，即热解吸实验结束时吸收剂的负荷。

2.3 再生能耗估算方法

再生能耗(Q_{reg} , GJ/tCO₂)由反应热(Q_{rex})、显热(Q_{sen})、潜热(Q_{vap})组成，估算方法如下：

$$Q_{\text{reg}} = Q_{\text{rex}} + Q_{\text{sen}} + Q_{\text{vap}} \quad (5)$$

$$Q_{\text{rex}} = -H_{\text{rex}} / M_{\text{CO}_2} \quad (6)$$

$$Q_{\text{sen}} = \frac{C_p \cdot \Delta T}{M_{\text{CO}_2} \cdot \Delta\alpha} \quad (7)$$

$$Q_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_w}{M_{\text{CO}_2}} (n_w / n_{\text{CO}_2}) \quad (8)$$

式中： H_{rex} 为 CO₂ 反应热，kJ/mol； M_{CO_2} 为 CO₂ 的摩尔质量，44g/mol； C_p 为吸收剂比热容，kJ/(kg·°C)； ΔT 为换热端差，一般为 10 °C； ΔH_w 为水的蒸发潜热，kJ/mol； n_w/n_{CO_2} 为解吸实验混合气中水与 CO₂ 的摩尔比。

吸收剂的比热容通过质量平均的方法估算：

$$C_p = \sum_{i=1}^n (w_i \cdot C_{pi}) \quad (9)$$

式中： w_i 为吸收剂中有机胺、水等各组分的质分数； C_{pi} 为纯物质的比热容，kJ/(kg·°C)。

由于胺的挥发性远小于水和 CO₂，因此，式(8)可通过式(10)估算。

$$Q_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_w}{M_{\text{CO}_2}} (P_w / P_{\text{CO}_2}) \quad (10)$$

$$P_{\text{tot}} = P_w + P_{\text{CO}_2} \quad (11)$$

式中： P_w 、 P_{CO_2} 分别为解吸混合气中水和 CO₂的分压，kPa； P_{tot} 为总压力，kPa。

2.4 粘度测量

吸收剂粘度通过旋转流变仪 (Brookfield Viscometer, DV-II+ Pro) 测量，精度为 0.01 mPa s，温度范围：室温至 100 °C。

与 30% MEA 相比，混合胺、少水、两相等吸收剂的粘度较高，导致贫富液换热器的换热系数呈降低^[11,47]，显热能耗增大。Du 等^[19]、Liu 等^[48]通过分析典型换热器模型、再生能耗计算，提出通过粘度修正显热(Q_{sen}^{μ})计算方法，如式(12)。

$$Q_{\text{sen}}^{\mu} = \frac{C_p \cdot \Delta T}{M_{\text{CO}_2} \cdot \Delta \alpha} \left(\frac{\mu}{\mu_{\text{MEA}}} \right)^{0.2} \quad (12)$$

式中： μ 、 μ_{MEA} 为分别是 50 °C 下，吸收剂和 30% MEA 的粘度，mPa s。

3 CO₂ 吸收剂优选

3.1 有机胺优选

根据表 1 的构效关系优选结果，典型有机胺反应热与挥发性如图 3。其中反应热数据参考^[30]，挥发性用亨利常数表征，即无限稀释溶液的气相胺分压^[33]。40 °C 下亨利常数通过半经验模型^[32]计算得到。

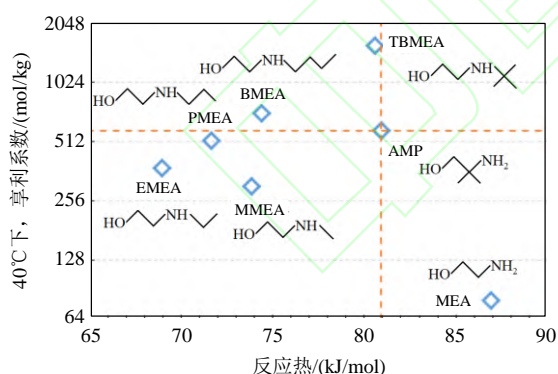


图 3 碳链长 3~6 范围内有机胺反应热与挥发性

Fig. 3 Reaction heat and Henry's constant of amines within carbon length between 3 and 6

AMP 的再生能耗低、循环容量高、挥发可控，广泛用于混合胺如 AMP/MEA、AMP/PZ 等^[15,49]。以 AMP 为标准(图 3 虚线)，优选低反应热、低挥发的有机胺，如 N-甲基乙醇胺(Methylethanolamine, MMEA)、N-乙基乙醇胺(Ethylaminoethanol, EMEA)。本文优选 EMEA(反应热更低)为有机胺主剂，与水、乙二醇(Ethylene glycol, EG)、NMP、

二乙二醇乙醚(Diethylene glycol monoethyl ether, DGE)复配为 CO₂ 吸收剂。

胺浓度为 5 mol/L，其中 3 种少水吸收剂 (EMEA/EG、EMEA/NMP、EMEA/DGE)，物理溶剂与水的质量比为 3:1，进行吸收剂性能实验研究，并与 MEA(aq)的性能对比。

3.2 吸收容量与粘度

在鼓泡吸收实验装置上，新鲜吸收剂的 CO₂ 负荷随吸收时间的变化曲线如图 4 所示。

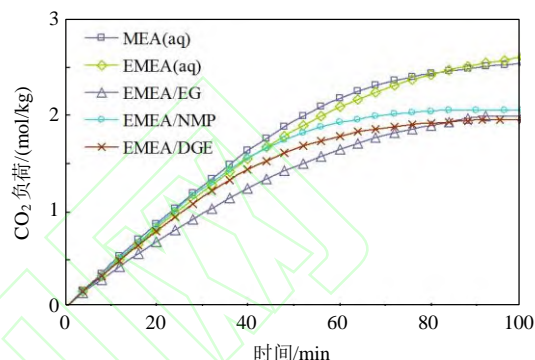


图 4 鼓泡吸收实验 CO₂ 吸收负荷变化曲线

Fig. 4 CO₂ loading curve during bubbling absorption

从图中看出，0~100min 范围内，吸收剂的 CO₂ 负荷不断增加并趋于平稳。相同吸收时间内，MEA 和 EMEA 水溶液的 CO₂ 负荷要高于 3 种少水吸收剂，这是由于：一方面，少水吸收剂的粘度高于其水溶液(如图 5)，导致 CO₂ 吸收速率下降；另一方面，少水或无水环境中，有机胺与 CO₂ 反应机理不同(生成氨基甲酸盐、碳酸氢盐等)，CO₂ 反应平衡负荷下降^[50]。图 4 曲线的斜率可表征吸收速率，CO₂ 吸收速率受 CO₂ 负荷、粘度、反应动力学等因素影响，4.4 节比较不同吸收剂在贫、富液 CO₂ 负荷区间内的吸收速率。

100min 时 CO₂ 负荷趋于平稳，即为吸收剂的吸收容量(富液负荷)，如图 5 所示。EMEA 水溶液的 CO₂ 吸收容量(2.6 mol/kg)高于 MEA 水溶液

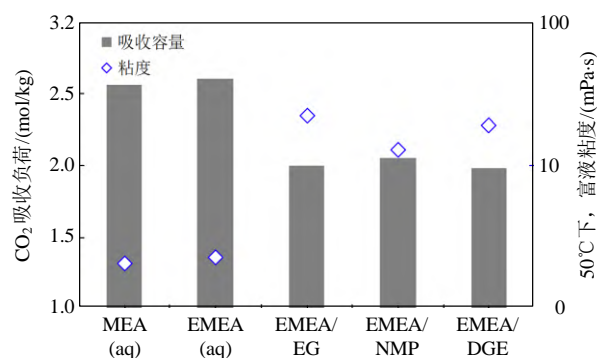


图 5 吸收剂富液的 CO₂ 负荷与粘度(50 °C)

Fig. 5 CO₂ loading and viscosity at 50 °C of rich solvent

(2.56mol/kg), EMEA 的 3 种少水吸收剂的 CO_2 吸收容量较低, 约 2~2.1mol/kg。

3.3 解吸速率与循环容量

热解吸实验的初始阶段, 吸收剂富液快速升温, 3 分钟内从 40 °C 升至 80 °C, CO_2 解吸量较小, 占总解吸量不到 5%。因此, 初始阶段温度变化对 CO_2 解吸的影响可忽略。稳定阶段, 吸收液温度约 102 °C, 气相温度约 77~87 °C。热解吸实验中, 吸收剂富液的 CO_2 解吸速率如图 6 所示。

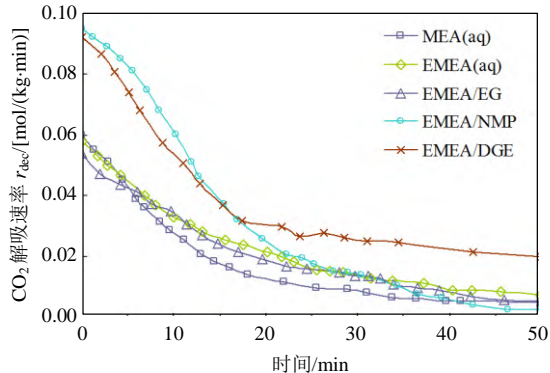


图 6 热解吸实验中 CO_2 解吸速率曲线

Fig. 6 CO_2 desorption rate during thermal regeneration

从图中看出, EMEA(aq) 的解吸速率要比 MEA(aq) 高, 这是由于 EMEA 的仲氨基和乙基对解吸速率有提高作用^[24]。除 EMEA/EG 外, 少水吸收剂 (EMEA/NMP、EMEA/DGE) 的解吸速率高于 MEA、EMEA 水溶液。这是由于少水或无水环境中, 需克服有机胺与 CO_2 的反应能垒较低^[51], 且水含量降低, 有利于提高气相 CO_2 分压, 提高 CO_2 解吸驱动力^[52]。EMEA/NMP 的解吸速率最高, 平均比 MEA(aq) 高 60%。EMEA/EG 解吸速率较低, 极有可能由于 EG 与 CO_2 反应(反应路径与^[53]一致), 断裂羟基键能增大解吸反应能垒。

解吸实验结束时, 吸收剂的 CO_2 负荷即为贫液负荷, 贫、富液负荷差为循环容量, 图 7 对比了吸收剂的 CO_2 循环容量。与 MEA(aq) 相比, EMEA(aq)、

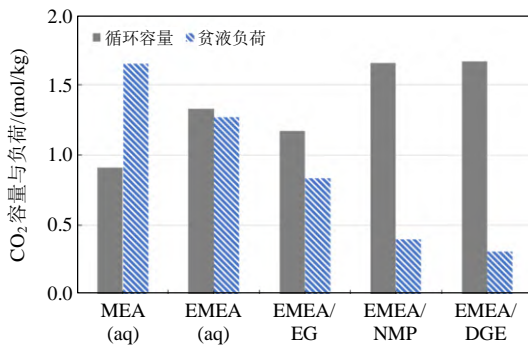


图 7 吸收剂的 CO_2 循环容量

Fig. 7 Cyclic CO_2 capacities of various solvents

EMEA/EG、EMEA/NMP、EMEA/DGE 的循环容量分别提高 46%、29%、82%、84%。

3.4 吸收速率

根据 CO_2 捕集工艺, 解吸 CO_2 后的吸收剂贫液经换热器冷却后, 重新送回吸收塔吸收 CO_2 。吸收剂贫液由于带 CO_2 负荷(如图 7 中 MEA(aq) 贫液负荷高达 1.65mol/kg), 其 CO_2 吸收速率要低于新鲜吸收剂, 吸收剂贫液负荷越高, CO_2 吸收速率越低。提高解吸温度, 能降低贫液负荷, 从而提高 CO_2 吸收速率, 但同时将增加再生能耗。本文在相同解吸温度下, 将热解吸实验结束的吸收剂贫液, 进行 CO_2 吸收实验, 直至富液负荷, CO_2 吸收速率如图 8 所示。

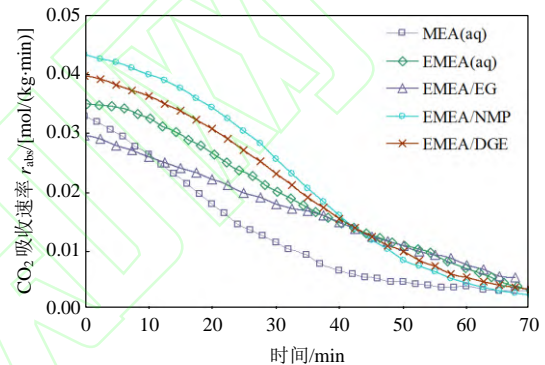


图 8 吸收剂贫液的 CO_2 吸收速率变化曲线

Fig. 8 CO_2 absorption rate curves of lean solvents

图 8 为吸收剂在贫、富负荷区间内的 CO_2 吸收速率。相比新鲜吸收剂, 吸收剂贫液的吸收速率下降, 吸收时间从 100min 降低至 70min。除 EMEA/EG 外, 少水吸收剂的 CO_2 吸收速率要高于 MEA、EMEA 水溶液。这主要是由于少水吸收剂的 CO_2 解吸程度较高, 贫液负荷较低。 CO_2 吸收传质速率还跟化学反应速率常数、物理传质速率常数、 CO_2 物理溶解度等有关, 后续将采用湿壁塔反应器进行传质动力学研究。

从图中看出, EMEA/EG 前 10min 的吸收速率比 MEA(aq) 低, 这可能是由于 MEA 的反应速率常数更高^[30], 10min 后, 粘度、 CO_2 物理溶解度对吸收速率的影响变强, 导致 EMEA/EG 的吸收速率比 MEA(aq) 快。EMEA/EG 前 40min 的吸收速率比 EMEA(aq) 要低, 这主要是由于 EMEA/EG 的粘度较高(如图 5), 而 40min 后粘度对传质速率的影响较弱, 因而吸收速率接近。EMEA/NMP 的吸收速率最快, 约比 MEA(aq) 高出 30%。

3.5 再生能耗与粘度修正

根据图 7 的 CO_2 循环容量以及 2.3 节的再生能

耗估算方法，计算吸收剂的再生能耗如图 9(实线)所示。从图中看出，EMEA(aq)的再生能耗(3.14GJ/tCO₂)比 MEA(aq)低 20%，主要由于 EMEA 的反应热低、CO₂ 循环容量高(显热低)。EMEA 少水吸收剂的再生能耗比 EMEA(aq)、MEA(aq)要低，这主要是由于 EMEA 的反应热低、水含量少(潜热低)。从图 9 中看出，EMEA/NMP 的再生能耗最低为 2.28GJ/tCO₂，比 MEA(aq)低 42%。由于 EMEA 的反应热较低，本文 EMEA/NMP、EMEA/DGE 的再生能耗要比文献报道的少水胺 ENH^[16]、两相吸收剂 DAH^[13]低。

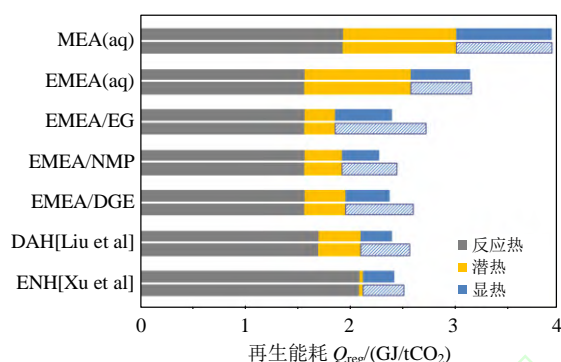


图 9 吸收剂的再生能耗及粘度修正

Fig. 9 Regeneration energy and viscosity normalization

吸收剂的粘度升高使显热增大。CO₂ 捕集工艺中，贫富液换热器的换热系数与吸收剂富液粘度呈负相关，Yuan 等^[17]、Liu 等^[19]提出粘度修正显热。本文以 MEA(aq)富液粘度为标准，利用粘度修正显热，如式(12)，结果如图 9(虚线)所示。EMEA(aq)富液粘度与 MEA(aq)接近，修正后的显热变化较小。EMEA 少水吸收剂的粘度比 MEA 大得多(如图 5)，修正的显热增大明显，EMEA/EG 修正后的显热增加 61%，再生能耗由 2.4GJ/tCO₂ 增加至 2.7GJ/tCO₂。经粘度修正后，EMEA/NMP 的再生能耗较低为 2.4GJ/tCO₂，低于文献报道的少水胺 ENH^[16]和两相吸收剂 DAH^[13]。EMEA/NMP 是较有潜力的 CO₂ 吸收剂。

4 结论

本文从有机胺构效关系出发，研究氨基、羟基、碳链长、结构等对 CO₂ 吸收速率、吸收容量、解吸速率、反应热、挥发性及粘度等的影响，优选高性能的有机胺，结合实验验证，优选 CO₂ 吸收剂，主要结论如下：

1) 结构上含有 1 个仲氨基(NH)、1 个羟基、碳链长 3~6 的直链烷醇胺，具有低反应热、高解吸速

率、低挥发、高吸收速率、高吸收容量和低粘度等较优性能。

2) 优选出 N-乙基乙醇胺(EMEA)/NMP 是较有潜力的 CO₂ 吸收剂，实验结果表明，与 30%MEA 相比，EMEA/NMP 的吸收速率提高 30%，解吸速率提高 60%，再生能耗降低 42%。

3) 下一步研究 EMEA/NMP 的含水量和配比优化，在连续试验装置上考察复杂烟气条件影响、胺排放与降解等特性。

参考文献

- [1] International Energy Agency . Energy technology perspectives 2020 - special report on carbon capture utilisation and storage[M/OL] . [2020-09-17] . <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2020>.
- [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(in Chinese).
- [3] 米剑锋, 马晓芳. 中国 CCUS 技术发展趋势分析[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(9): 2537-2543.
MI Jianfeng, MA Xiaofang. Development trend analysis of carbon capture, utilization and storage technology in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(9): 2537-2543(in Chinese).
- [4] 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: 79-268.
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: 79-268(in Chinese).
- [5] 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(in Chinese).
- [6] 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(in Chinese).
- [7] 黄斌, 许世森, 鄧时旺, 等. 华能北京热电厂 CO₂ 捕集工业试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(17): 14-20.
HUANG Bin, XU Shisen, GAO Shiwang, et al. Industrial test of CO₂ capture in Huaneng Beijing coal-fired power station[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(17): 14-20(in Chinese).
- [8] ROCHELLE G T, WU Yuying, CHEN E, et al. Pilot plant demonstration of piperazine with the advanced flash stripper[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 84: 72-81.
- [9] WANG Meihong, JOEL A S, RAMSHAW C, et al. Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a critical review [J]. *Applied Energy*, 2015, 158: 275-291.
- [10] 何卉, 方梦祥, 王涛, 等. 燃煤烟气化学吸收碳捕集系统分析与优化[J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 2406-2412.
HE Hui, FANG Mengxiang, WANG Tao, et al. Analysis and optimization of post-combustion CO₂ capture system based on chemical absorption [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(6): 2406-2412(in Chinese).
- [11] 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(in Chinese).
- [12] HELDEBRANT D J, KOECH P K, GLEZAKOU V A, et al. Water-lean solvents for post-combustion CO₂ capture: fundamentals, uncertainties, opportunities, and outlook[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9594-9624.
- [13] LIU Fei, FANG Mengxiang, DONG Wenfeng, et al. Carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine blends for biphasic solvents screening and evaluation [J]. *Applied Energy*, 2019, 233-234: 468-477.
- [14] 王凤池, 刘飞, 赵瑞, 等. 基于 DEEA/MEA 两相吸收剂的 15 万 t/年烟气 CO₂ 捕集工艺模拟和技术经济分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(23): 8088-8097.
WANG Fengchi, LIU Fei, ZHAO Rui, et al. Process simulation and techno-economic analysis on 150000t/year CO₂ chemical absorption process from flue gas based on DEEA/MEA biphasic solvent[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(23): 8088-8097(in Chinese).
- [15] LIU Fei, FANG Mengxiang, YI Ningtong, et al. Research on alkanolamine-based physical-chemical solutions as biphasic solvents for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11389-11398.
- [16] XU Yanjie, FANG Mengxiang, YANG Qi, 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.
- [17] YUAN Ye, ROCHELLE G T. CO₂ absorption rate in semi-aqueous monoethanolamine[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 182: 56-66.
- [18] 徐燕洁, 张威, 葛春亮, 等. 烷醇胺类两相吸收剂降解性能研究 [J/OL]. *中国电机工程学报*, 2021: 1-10(2021-07-19).
<https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.210759>.
XU Yanjie, ZHANG Wei, GE Chunliang, et al. Degradation performance of alkanolamine based biphasic solvent[J/OL]. *Proceedings of the CSEE*, 2021: 1-10(2021-07-19). <https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.210759>(in Chinese).
- [19] LIU Fei, FANG Mengxiang, YI Ningtong, 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 & Fuels*, 2019, 3(12): 3594-3602.
- [20] VERSTEEG G F, VAN SWAAIJ W P M. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions-I. Primary and secondary amines[J]. *Chemical Engineering Science*, 1988, 43(3): 573-585.
- [21] CROOKS J E, DONNELLAN J P. Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1989(4): 331-333.
- [22] 陈健, 罗伟亮, 李晗. 有机胺吸收二氧化碳的热力学和动力学研究进展[J]. *化工学报*, 2014, 65(1): 12-21.
CHEN Jian, LUO Weiliang, LI Han. A review for research on thermodynamics and kinetics of carbon dioxide absorption with organic amines[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(1): 12-21(in Chinese).
- [23] SINGH P, NIEDERER J P M, VERSTEEG G F. Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents-I[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, 1(1): 5-10.
- [24] SINGH P, VERSTEEG G F. Structure and activity

- relationships for CO₂ regeneration from aqueous amine-based absorbents[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2008, 86(5): 347-359.
- [25] SINGH B, 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.
- [26] CONWAY W, WANG Xiaoguang, FERNANDES D, et al. Toward the understanding of chemical absorption processes for post-combustion capture of carbon dioxide: Electronic and steric considerations from the kinetics of reactions of CO₂(aq) with sterically hindered amines[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 1163-1169.
- [27] DUGAS R E. Carbon dioxide absorption, desorption, and diffusion in aqueous piperazine and monoethanolamine[D]. Austin: University of Texas at Austin, 2009.
- [28] WANDERLEY R R, YUAN Ye, ROCHELLE G T, et al. CO₂ solubility and mass transfer in water-lean solvents[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 202: 403-616.
- [29] LIU Fei, ROCHELLE G T, WANG Tao, et al. CO₂ absorption rate in biphasic solvent of aminoethylethanolamine and diethylethanolamine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126503.
- [30] 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.
- [31] NGUYEN B T N. Amine volatility in CO₂ capture [D]. Austin: University of Texas at Austin, 2013.
- [32] DU Yang, YUAN Ye, ROCHELLE G T. Volatility of amines for CO₂ capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 58: 1-9.
- [33] 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.
- [34] 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(in Chinese).
- [35] FREEMAN S A, DAVIS J, ROCHELLE G T. Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(5): 756-761.
- [36] VOICE A K, CLOSMANN F, ROCHELLE G T. Oxidative degradation of amines with high-temperature cycling[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 2118-2132.
- [37] LEPAUMIER H, PICQ D, CARRETTE P L. New amines for CO₂ Capture. I. mechanisms of amine degradation in the presence of CO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(20): 9061-9067.
- [38] LEPAUMIER H, PICQ D, CARRETTE P L. New amines for CO₂ Capture. II. oxidative degradation mechanisms[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(20): 9068-9075.
- [39] LEPAUMIER H, MARTIN S, PICQ D, et al. New amines for CO₂ capture. III. Effect of alkyl chain length between amine functions on polyamines degradation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(10): 4553-4560.
- [40] MARTIN S, LEPAUMIER H, PICQ D, et al. New amines for CO₂ capture. IV. Degradation, corrosion, and quantitative structure property relationship model [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(18): 6283-6289.
- [41] AMINIAN A, ZARENEZHAD B. Predicting the shear viscosity of carbonated aqueous amine solutions and their blends by using an artificial neural network model [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 16389-16400.
- [42] ZHANG Xiaochun, HUO Feng, LIU Xiaomin, et al. Influence of microstructure and interaction on viscosity of ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(13): 3505-3514.
- [43] LIU Anhua, LI Jiejie, REN Baihao, et al. Development of high-capacity and water-lean CO₂ absorbents by a concise molecular design strategy through viscosity control[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(23): 5164-5171.
- [44] QIAN Yuhao, JING Guohua, LV Bihong, et al. Exploring the general characteristics of amino-acid-functionalized ionic liquids through experimental and quantum chemical calculations[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 4202-4210.
- [45] ZHU Dechen, FANG Mengxiang, LV Zhong, et al. Selection of blended solvents for CO₂ absorption from coal-fired flue gas. Part 1: monoethanolamine (MEA)-based solvents[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(1): 147-153.
- [46] 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.
- LIU Fei. Study on mechanism of amine based biphasic solvents for CO₂ capture[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020(in Chinese).
- [47] LI Le, VOICE A K, LI Han, et al. Amine blends using concentrated piperazine[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 353-369.
- [48] DU Yang, WANG Yukai, ROCHELLE G T. Piperazine/4-hydroxy-1-methylpiperidine for CO₂ capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 258-263.
- [49] MANZOLINI G, FERNANDEZ E S, REZVANI S, et al. Economic assessment of novel amine based CO₂ capture technologies integrated in power plants based on European Benchmarking Task Force methodology [J]. Applied Energy, 2015, 138: 546-558.
- [50] ALKHATIB I I L, PEREIRA L M C, ALHAJAJ A, et al. Performance of non-aqueous amine hybrid solvents mixtures for CO₂ capture: a study using a molecular-based model[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 35: 126-144.
- [51] KORTUNOV P V, SISKIN M, BAUGH L S, et al. *In situ* nuclear magnetic resonance mechanistic studies of carbon dioxide reactions with liquid amines in non-aqueous systems: evidence for the formation of carbamic acids and zwitterionic species[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(9): 5940-5966.
- [52] CHOWDHURY F A, GOTO K, YAMADA H, et al. A screening study of alcohol solvents for alkanolamine-based CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 99: 103081.
- [53] YANG Dezhong, LV Meng, CHEN Jie. Efficient non-aqueous solvent formed by 2-piperidineethanol and ethylene glycol for CO₂ absorption[J]. Chemical Communications, 2019, 55(83): 12483-12486.



刘飞

收稿日期: 2021-12-07。

作者简介:

刘飞(1993), 男, 博士, 主要从事二氧化碳捕集与利用技术研究, lfei@zju.edu.cn。

(编辑 邵泽亮)