

烷醇胺类两相吸收剂降解性能研究

徐燕洁¹, 张威², 葛春亮², 胡达清², 方梦祥¹, 黄宇辉¹, 王涛^{1*}, 袁静娟²

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

2. 浙江天地环保科技股份有限公司, 浙江省 杭州市 310000)

Degradation Performance of Alkanolamine Based Biphasic Solvent

XU Yanjie¹, ZHANG Wei², GE Chunliang², HU Daqing², FANG Mengxiang¹,

HUANG Yuhui¹, WANG Tao^{1*}, YUAN Jingjuan²

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

2. Zhejiang Tiandi Environment Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 310000, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: Biphasic solvent is attracted considerable attention due to its huge reduction on regeneration energy. A novel alkanolamine based biphasic solvent DAH containing 50% N,N-diethylethanolamine (DEEA), 25% 2-(2-aminoethylamino) ethanol (AEEA) and 25% H₂O was investigated for degradation performance. It was found that DEEA of main composition in upper phase shown satisfied anti-degradation performance. Only 15.96 % of degradation rate was achieved in 10% CO₂ condition through four weeks degradation process, which was 17.8% lower than benchmark 30wt. % MEA, while AEEA of main composition in lower phase degrades seriously. Approximately half of the free amine was transferred to the degradation product, which was hard to be regenerated. The increase of degradation rate of AEEA was 47.3% compared with aqueous MEA. Oxygen concentration was illustrated as the key affecting factor of degradation process in this case which was proportional to the degradation rate. Eight main degradation products including piperazine, imidazolidone and pyridine derivatives was analyzed by GC-MS technology. Relating degradation mechanism was speculated.

KEY WORDS: CO₂ capture; chemical absorption; biphasic solvent; oxidative degradation; degradation mechanism

摘要: 新型两相吸收剂由于其在降低再生能耗方面的显著优势获得广泛关注。对基于烷醇胺 N, N-二乙基乙醇胺(N, N-diethylethanolamine, DEEA)和羟乙基乙二胺(2-(2-aminoethylamino) ethanol, AEEA)的新型两相吸收剂 DAH(50% DEEA+25% AEEA+25% H₂O)的降解性能进行了

深入研究。发现两相吸收剂富液上层主要成分 DEEA 的抗降解性能较好, 10% CO₂ 气氛下 4 周(28 天)降解率仅为 15.96%, 相比常规吸收剂 30% 乙醇胺(monoethanolamine, MEA)下降了 17.8%; 两相吸收剂富液下层主要成分 AEEA 降解较为严重, 4 周(28 天)近 1/2 AEEA 失活, 相比 MEA 降解百分比提高了 47.3%; DAH 降解行为的关键因素为气氛中的 O₂ 浓度, 吸收剂总体降解百分比与 O₂ 浓度呈正比。此外, 还通过气相色谱与质谱联用仪解析出了 8 种主要降解产物, 包括哌嗪类、咪唑烷酮类及吡啶类降解产物, 并推测了相应降解反应机理。

关键词: CO₂ 捕集; 化学吸收; 两相吸收剂; 氧化降解; 降解机理

0 引言

2020 联合国大会上中国重申控制二氧化碳排放的重要性, 并提出中国二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值, 努力争取 2060 年前实现碳中和的目标。在众多 CO₂ 捕集、利用与封存技术(carbon capture, utilization and storage, CCUS)中, 燃烧后捕集技术由于其仅需在现有系统后增设 CO₂ 捕集装置, 对原有系统变动较少, 适用于现有燃煤电厂烟气捕集的优势被给予厚望^[1-4]。而这其中, 化学吸收法因其工艺成熟、捕集效率高和适应性好, 是目前最具前景的大规模捕集 CO₂ 技术路线之一^[5-6]。

由于常规有机胺类吸收剂如乙醇胺(monoethanolamine, MEA)存在循环容量低^[7-8], 降解百分比快^[9-10]及再生能耗高^[11]等缺点, 两相吸收剂作为新型低能耗吸收剂获得广泛关注。其原理是吸收剂发生分相后进入再生塔富液流量减少, 从而降低了再生过程中的蒸发潜热及换热器的换热负

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0603300); 浙江天地环保科技股份有限公司项目(TD-KJ-18-011)。

The National Key R&D Program of China (2017YFB0603300); Program of Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology CO. LTD (TD-KJ-18-011),.

荷以达到降低能耗的目的^[12-13]。

法国石油研究院研究发现其研发的 DMXTM 两相吸收剂再生能耗仅为 2.1 GJ/tCO₂，相较常规 MEA 吸收剂下降了 45%^[14-15]。本课题组提出的基于烷醇胺 N,N-二乙基乙醇胺 (N,N-diethylethanolamine, DEEA) 和羟乙基乙二胺 (2-(2-aminoethylamino) ethanol, AEEA) 混合的两相吸收剂 DAH 在 CO₂ 吸收速率及循环容量均有显著提升。其中，循环容量相比 30%MEA 提高了 58%，再生能耗可降至 2.2 GJ/tCO₂^[16-17]。

吸收剂的性能决定了吸收工艺的优劣，除了吸收速率、容量及能耗等化学性能以外，降解性能也是决定吸收剂是否能稳定长期使用，并最终投入工业化的重要因素之一。吸收剂的降解会造成吸收剂回收的损失增加，吸收 CO₂ 能力的退化，提高系统运行成本，而且降解产物的积累会腐蚀设备管路^[18]等，降低系统寿命，挥发性降解产物也会造成环境污染^[19]。吸收剂降解可根据有无氧气参与分为氧化降解^[20]和热降解^[21]2 种类型。热降解主要受高温影响常发生于再生塔中，而氧化降解由于需要 O₂ 参与而多发生于吸收塔中。其中氧化降解占总胺损失 70%，剩余 30%胺损失来自于热降解以及少量由挥发、循环造成的损失^[22]。

法国石油研究院发现其两相吸收剂 DMXTM 具有较强的抗降解性能，当塔内温度低于 160℃ 无降解反应发生，但该吸收剂配方未公布^[23]。德国多特蒙特大学的 Zhang 等研究发现其热致相变型混合胺两相吸收剂中的有效组分 N-甲基环己胺 (N-Methylcyclohexylamine, MCA) 易挥发易降解，6 周内由于降解和挥发造成的损失是常规 MEA 的近 10 倍^[24]。然而该研究仅探讨两相吸收剂中单一胺成分的降解性能，并没有考虑胺相互混合后的相互作用。因此本文基于新型低能耗液液两相吸收剂 DAH，研究其不同于单一胺类吸收剂的氧化降解行为，并通过气质色谱与质谱联用仪等分析手段对主要氧化降解产物进行分离解析。

1 实验系统

1.1 试剂

本文实验所用分析纯化学试剂：乙醇胺 (MEA)，N,N-二乙基乙醇胺 (DEEA) 和羟乙基乙二胺 (AEEA) 均购于阿拉丁试剂有限公司。实验所用气体：氮气 (99%)、氧气 (99%) 及二氧化碳 (99%) 均购于杭州今

工物资有限公司。配置溶液所用水均为去离子水。

1.2 实验系统

1.2.1 吸收剂吸收实验装置

吸收剂吸收装置示意图如图 1 所示^[25]。根据前期研究筛选得到吸收性能最优配方为：50% DEEA+25% AEEA+25% H₂O^[16]，因此本文采用该配方进行后续降解行为研究。按质量比通过分析天平配置 DAH 吸收剂 300g，加入至鼓泡反应器中，水浴加热至 40℃。通入湿饱和状态下的 N₂ 和 CO₂ 的混合气体，通过转子流量计控制 CO₂ (5%，10% 及 15%)。利用 CO₂ 分析仪 (北京华云仪器，GHX-3010E1，量程 0~20%，精度 ±0.4%) 测量出口 CO₂ 浓度直至当浓度保持不变，表明吸收剂达到 CO₂ 饱和状态。

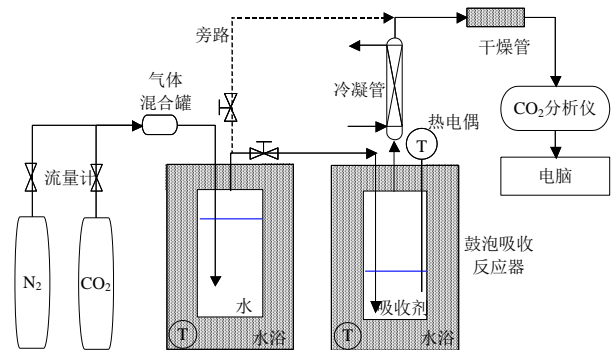


图 1 吸收实验装置示意图

Fig. 1 Absorption test apparatus

1.2.2 氧化降解实验和分析装置

氧化降解实验装置示意图如图 2 所示。O₂ 和 CO₂ 混合气体按照吸收实验时相同的 CO₂ 比例

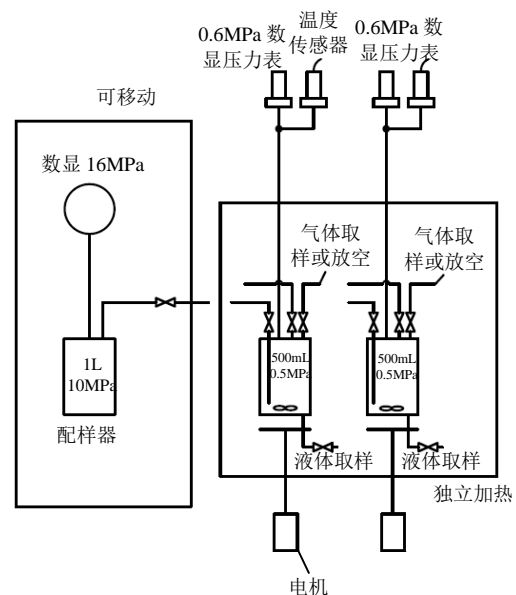


图 2 氧化降解实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of oxidative degradation apparatus

(5%、10%及15%)通入至储气罐。将吸收CO₂饱和的吸收剂加入至降解反应釜中,打开储气罐出气口和反应釜出气口,持续通入混合气30min以便排出反应釜内的空气,期间控制气体流速为1mL/min。待排气完毕后,关闭反应釜出气口,开启搅拌(800r/min),开启加热直至温度稳定在65℃(吸收塔平均温度),通入混合气并使反应釜中的压力稳定在0.5MPa(通过加压强化降解过程)。分别在第0天、第2天、第4天、第1周、第2周、第3周及第4周(0d、2d、4d、1w、2w、3w、4w)进行取样5mL。降解样品稀释5000倍后送入阳离子色谱(赛默飞 Aquion AQ)进行胺浓度定量分析,得到有效胺成分浓度随时间变化规律。第4周降解样品送入气相色谱与质谱联用仪(DFS Trace 1310)进行降解产物解析。

2 实验结果与分析

2.1 降解百分比研究

吸收剂降解百分比(α)利用吸收剂有效胺成分的损失量来直观地对吸收剂降解行为进行研究。具体计算公式为

$$\alpha = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: α 为吸收剂降解百分比,%; C_0 为稀释5000倍后新鲜吸收剂有效胺成分浓度,mg/L, C_i 为稀释5000倍后降解*i*周后的吸收剂有效胺成分浓度,mg/L。

2.1.1 两相吸收剂上层溶液降解性能

两相吸收剂DAH吸收CO₂后会生成极性较强的离子态产物如氨基甲酸根、质子化胺离子和碳酸氢根等,由于混合胺本身极性较弱,因此基于两者的极性差异,溶液会发生液液分相现象,其中离子态产物不断从上层转移到下层溶液中,故下层为CO₂富集相。吸收富液上层组分以DEEA为主,AEEA含量较少^[16],并且低于阳离子色谱检出限。因此两相吸收剂DAH上层溶液降解性能研究以DEEA为主。图3为上层溶液中DEEA在不同CO₂比例气氛下降解百分比随反应时间变化图。与其相应的50%DEEA单一胺吸收剂以及典型吸收剂30%MEA作为对比吸收剂也列入讨论。其中,2种单一胺吸收剂仅研究15%CO₂气氛下(电厂烟气中CO₂比例)的降解性能。

实验结果表明,吸收剂降解百分比均随反应时间增加而增加,但由于不同胺结构及CO₂气氛的影

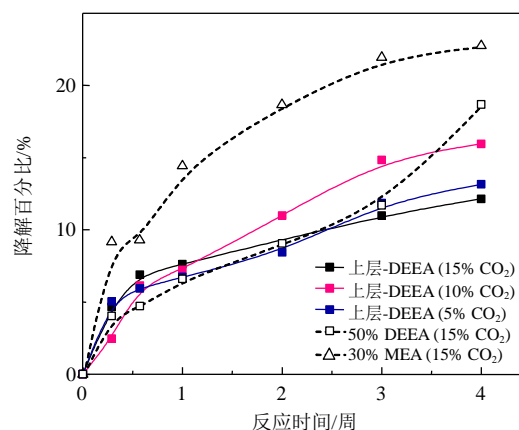


图3 两相吸收剂DAH上层有效胺成分DEEA降解百分比

Fig. 3 Degradation rate performance of DEEA in upper phase of biphasic solvent DAH

响导致降解行为的不同。观察2种单一胺吸收剂4周降解结果发现,50%DEEA作为空间位阻胺拥有较强的抗降解性能,其必须先发生脱乙基化反应才能进行后续降解反应^[26],因此降解百分比相比30%MEA降低了17.8%。两相吸收剂DAH上层溶液中的DEEA与其单一胺的降解性能相似,且不同CO₂比例气氛下的上层DEEA溶液的降解百分比相差较小。其中10%CO₂气氛下,尽管第1周时降解百分比比较低,但随着后续反应时间的增加,其降解百分比呈显著上升趋势。因此尽管10%CO₂气氛下DEEA在第一周时降解百分比最低,最终4周降解后,其降解百分比为3种CO₂气氛下(5%,10%及15%)最高,为15.96%。

2.1.2 两相吸收剂下层溶液降解性能

两相吸收剂DAH吸收富液下层溶液由DEEA与AEEA组成,其中AEEA为主要有效成分^[16]。因此本文分别对下层溶液中的2种有效胺成分AEEA及DEEA的降解性能进行研究,并与其相应的单一胺吸收剂(AEEA/DEEA),常规典型吸收剂MEA进行对比。图4和图5分别为下层溶液中AEEA和DEEA的4周随反应时间降解百分比变化图。

根据图4发现,单一胺25%AEEA吸收剂与30%MEA相比,尽管在前3周的降解过程中,AEEA降解百分比低于MEA,但随着反应时间的进一步增加,最终AEEA的4周降解百分比高于MEA,可达30.40%。其原因是由于AEEA存在乙二胺结构,该结构不稳定,在O₂和CO₂气氛存在下易发生断键及环化反应,造成有机胺成分失活^[27]。

而在两相吸收剂DAH下层溶液降解行为研究中发现,AEEA降解性能愈发恶化。3种CO₂气氛

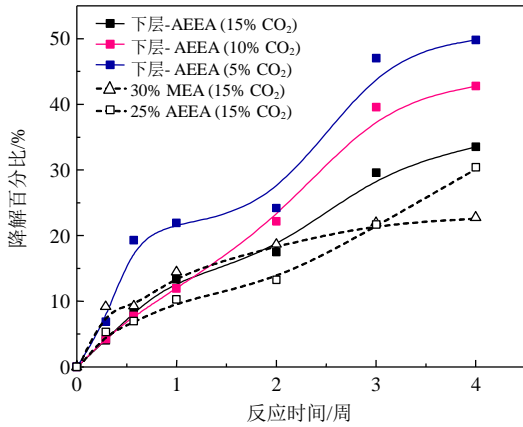


图4 两相吸收剂 DAH 下层有效胺成分 AEEA 降解百分比

Fig. 4 Degradation rate performance of AEEA in lower phase of biphasic solvent DAH

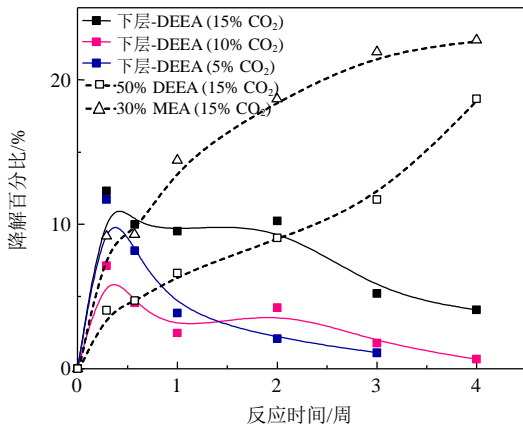


图5 两相吸收剂 DAH 下层有效胺成分 DEEA 降解百分比

Fig. 5 Degradation rate performance of DEEA in lower phase of biphasic solvent DAH

下 AEEA 相较其单一胺，抗降解能力均有一定程度的下滑，其中 5%CO₂ 气氛下，AEEA 的 4 周降解百分比可达 49.79%，即 4 周反应周期中，近 1/2 AEEA 失活，转化为了无法再生的降解产物。根据文献可知，CO₂ 负载是降解反应发生的必要条件，随着 CO₂ 负荷的增加，一般认为吸收剂将降解愈发严重^[28]。然而由图 4 所示，DAH 下层溶液中 AEEA 随着 CO₂ 比例的上升，AEEA 降解百分比有所下降。这可能由于 4 周降解反应过程中，CO₂ 气氛均保持不变，因此吸收剂的 CO₂ 溶解度在不同 CO₂ 比例下均处于平衡状态，其平衡 CO₂ 负荷差距较小。此时决定吸收剂降解百分比的关键因素为 O₂ 浓度。一般认为吸收剂降解百分比与 O₂ 浓度呈正比^[29]，因此 5%CO₂ 气氛下所对应的 O₂ 含量(95%)最高，其降解最为严重。

由图 5 发现，两相吸收剂 DAH 下层溶液中

DEEA 的降解百分比曲线与单一胺 MEA 及上层溶液中 DEEA(图 3)曲线均不尽相同。下层 DEEA 降解百分比在反应第 2 天达到最大，随后持续下降，并且其降解百分比随着 CO₂ 比例的增加而增加。造成下层 DEEA 降解百分比下降的原因可能与另一种有效胺成分 AEEA 有关。由于 AEEA 相较 DEEA 更易降解且在下层中其含量较高，因此在 4 周降解过程中降解反应以 AEEA 为主，O₂ 也主要参与 AEEA 的一系列降解反应过程，因此导致 DEEA 降解百分比整体放缓。同时 DEEA 降解过程中的初始关键步骤为脱乙基化反应^[26]。三级胺 DEEA 的 CO₂ 吸收产物为碳酸根/碳酸氢根(carbonate/ bicarbonate, CO₃²⁻/HCO₃⁻)及质子化胺 DEEAH⁺。在 CO₂ 吸收过程中，DEEA 分子可通过攻击 DEEAH⁺ 发生脱乙基化反应生成 2-乙氨基乙醇(2-(Ethylamino)ethanol, EEA)，从而发生后续一系列降解连锁反应。因此当 CO₂ 比例越高时，质子化 DEEAH⁺ 含量越高，越容易生成 EEA，后续降解越严重。

2.1.3 4 周降解性能对比

本文将两相吸收剂 DAH 在不同 CO₂ 比例下的总体(上层+下层)降解百分比与 3 种单一胺吸收剂进行对比，结果如图 6 所示。尽管 DAH 总体降解百分比不能简单进行叠加，但根据图 6 可以较为直观地了解不同 CO₂ 比例下 DAH 不同溶液层的降解情况。根据图 6 发现，两相吸收剂 DAH 总体降解百分比随 CO₂ 比例减少而增加，即认为影响 DAH 降解行为的关键因素为气氛中的 O₂ 浓度，且吸收剂降解百分比与 O₂ 浓度呈正比。

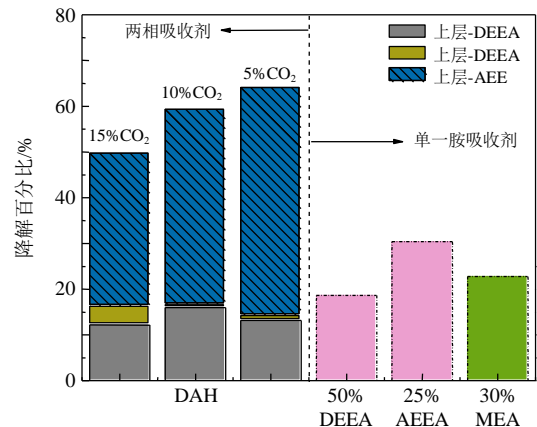


图6 不同吸收剂 4 周降解百分比对比

Fig. 6 Comparison of degradation rate of different solvents for 4-week duration

与 3 种单一胺吸收剂对比发现，仅 DAH 吸收剂的其中一种有效胺成分 AEEA 的 4 周降解百分比

就超过了单一胺吸收剂。相同 CO₂ 比例(15%)气氛下, AEEA 降解百分比相较 50% DEEA, 25% AEEA, 30% MEA 分别升高了 79.3%、10.2%、47.3%。

2.2 主要降解产物分析

通过 GC-MS 分析手段可以获得两相吸收剂 DAH 主要降解产物质谱图, 随后对谱图中的分子峰

及碎片峰的质荷比(精确至小数点后 4 位)进行解析后获得 8 种主要降解产物(见表 1)。图 7、8 分别为通过主要降解产物结构及吸收剂主要胺成分结构推断出的 DEEA 和 AEEA 的主要降解产物机理图。

如表 1 所示, 通过 GC-MS 分析解析出了 2 组同分异构体降解产物, 分别为产物 1 和 2 以及产物

表 1 两相吸收剂 DAH 主要降解产物汇总表
Table 1 List of main degradation products of DAH

产物序号	降解产物名称	分子结构	分子质量
1	4-乙基-1-(2-羟乙基)哌嗪-2-酮		172.1212
2	4-乙基-1-(2-羟乙基)哌嗪-3-酮		172.1212
3	3-乙基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉酮		158.1055
4	N-乙基-2-羟基-N-(2-羟乙基)乙酰胺		147.0895
5	4-(2-羟乙基)哌嗪-2-酮		144.0899
6	4-(2-羟乙基)哌嗪-3-酮		144.0899
7	N-乙基苯胺		121.1830
8	2,4-二甲基吡啶		107.0735

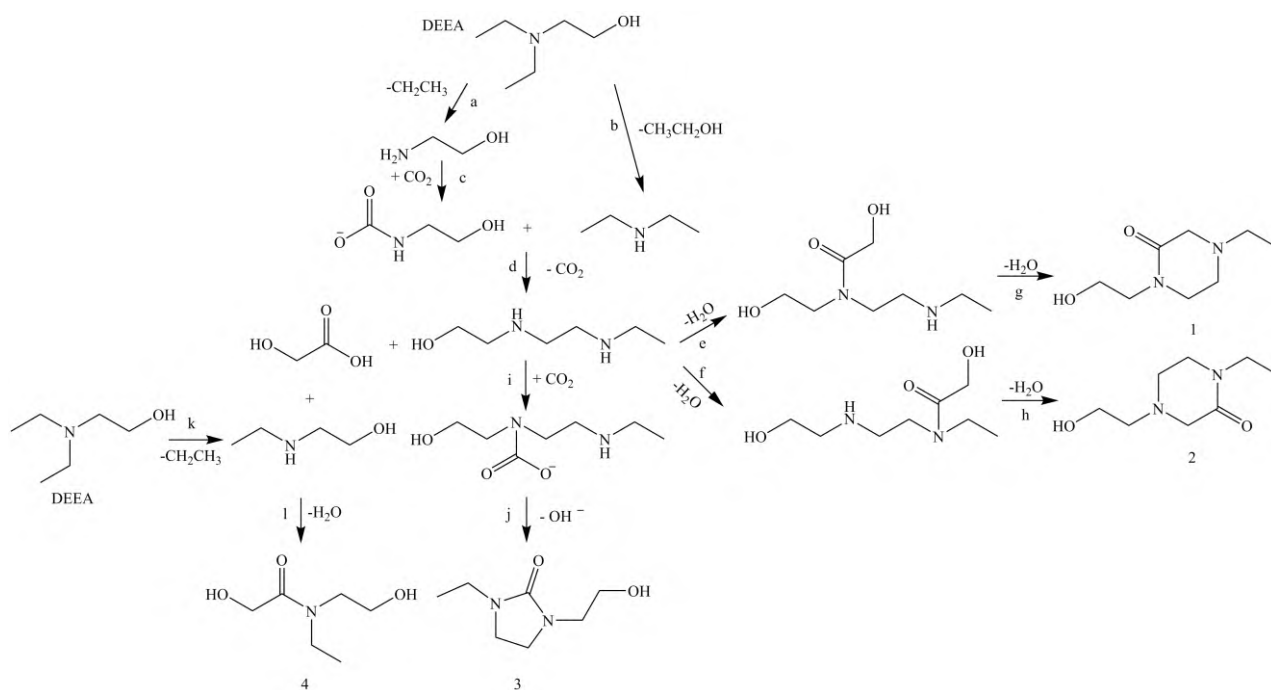


图 7 DEEA 主要降解产物机理图

Fig. 7 Supposed mechanism of DEEA degradation products

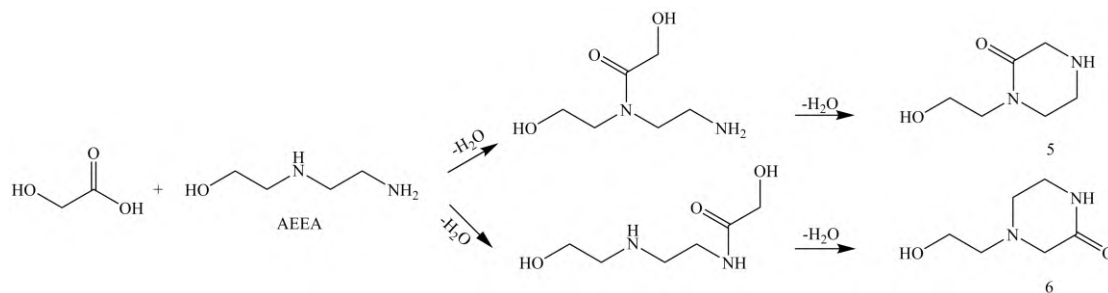


图8 AEEA 主要降解产物机理图

Fig. 8 Supposed mechanism of AEEA degradation products

5 和 6。其中产物 5 和产物 6 一般被认为是 MEA 的主要降解产物^[10,30]，由 MEA 降解反应中间产物 AEEA 与常规氧化降解产物乙醇酸^[31-32]发生加成、环化反应生成。其中，根据乙醇酸加成位置不同，可获得一组同分异构体产物。而本文所研究的两相吸收剂 DAH 中 AEEA 直接作为有效胺成分，可与乙醇酸发生上述反应，从而获得产物 5 和 6(见图 7)。

由于产物 1 和 2 与产物 5 和 6 有相似结构，仅多一乙基支链。因此推测其反应机理(见图 8)为 DEEA 中间降解产物 1—乙基—2—羟乙基乙二胺与乙醇酸发生加成(反应 e 和 f)、环化反应(反应 g 和 h)，生成哌嗪类降解产物 1 及 2。而中间降解产物 1—乙基—2—羟乙基乙二胺则是乙醇胺(DEEA 脱去 2 分子乙基所得，反应 a)吸收 CO₂ 后的氨基甲酸盐(反应 c)与二乙胺(DEEA 脱乙醇反应所得，反应 b)发生加成反应得到。

同时，1—乙基—2—羟乙基乙二胺本身作为一种有机胺，自身能够吸收 CO₂ 后发生环化反应^[33]脱去一份子水后生成咪唑啉酮类产物 3(反应 i 和 j)。而酰胺类产物 4 则是通过 DEEA 脱去一份子乙基后的产物 2—乙基乙醇胺与乙醇酸发生加成反应^[34-35]生成所得(反应 k 和 l)。

而针对产物 7，在对其质谱图进行解析时发现了质荷比(*m/z*)为 51 及 77 的苯环特征碎片峰，因此推测出 N—乙基苯胺这一降解产物。此为第一次在有机胺吸收剂降解产物中发现苯环类芳香族化合物，迄今为止并无明确降解机理。而产物 8(2,4—二甲基吡啶)仅在 Wang 等报道^[36]的 2—氨基—2—甲基—1—丙醇(2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, AMP)降解产物中有所提及，AMP 在 O₂ 存在气氛下形成过氧自由基，发生断键反应后生成甲酸及亚胺。烯胺(由亚胺转化所得)水解得到的丙酮与甲醛生成 4—羟基—2—丁酮，而该不饱和酮能与烯胺发生环化反应生成 2,4—二甲基吡啶。但在其他胺类降解产

物研究迄今为止未发现该物质。因此后续研究重点将放于芳香类及吡啶类产物的具体降解机理研究。

3 结论

本文针对新型两相吸收剂 DAH，研究了其在不同反应气氛下的氧化降解性能，发现尽管其中一有效成分 DEEA 的抗降解性能较好，10% CO₂ 气氛下 4 周(28 天)降解百分比仅为 15.96%，相比常规吸收剂 30wt.% MEA 下降了 17.8%。但下层溶液主要成分 AEEA 的 4 周降解较为严重，4 周(28 天)降解反应周期中，近 1/2 AEEA 失活，生成了难以再生的降解产物，相比 MEA 降解百分比提高了 47.3%。本文认为影响 DAH 降解行为的关键因素为气氛中的 O₂ 浓度，吸收剂总体降解百分比与 O₂ 浓度呈正比。因此后续可通过加入氧气捕获剂等抗降解剂来减缓两相吸收剂 DAH 的降解。通过对降解产物进行分析，得到了 8 种主要降解产物包括哌嗪类、咪唑啉酮类及吡啶类降解产物，并推测了相应降解反应机理。

参考文献

- [1] 罗双江, 白璐, 单玲珑, 等. 膜法二氧化碳分离技术研究进展及展望[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(4): 1209-1216.
LUO Shuangjiang, BAI Lu, SHAN Linglong, et al. Research progress and prospect in membrane-mediated CO₂ separation[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(4): 1209-1216(in Chinese).
- [2] 张中华. 粉煤灰制备吸附剂捕集 CO₂ 的研究[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(4): 1227-1233.
ZHANG Zhonghua. Development of fly-ash-based sorbents for CO₂ capture[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(4): 1227-1233(in Chinese).
- [3] 赵春生, 杨君君, 王婧, 等. 燃煤发电行业低碳发展路径研究[J]. 发电技术, 2021, 42(5): 547-553.
ZHAO Chunsheng, YANG Junjun, WANG Jing, et al. Research on Low-carbon Development Path of Coal-fired

- Power Industry[J]. Power Generation Technology, 2021, 42(5): 547-553(in Chinese).
- [4] 朱维群, 王倩. 碳中和目标下的化石能源利用新技术路线开发[J]. 发电技术, 2021, 42(1): 3-7.
ZHU Weiqun, WANG Qian. Development of New Technological Routes for Fossil Energy Utilization Under the Goal of Carbon Neutral[J]. Power Generation Technology, 2021, 42(1): 3-7(in Chinese).
- [5] 基于高浓度 MEA 的 CO₂ 化学吸收工艺优化[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(11): 3666-3676.
LIU Zhenzhen, FANG Mengxiang, XIA Zhixiang, et al. Optimization of CO₂ chemical absorption process based on high concentration MEA[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(11): 3666-3676(in Chinese).
- [6] 用于燃煤电厂调峰的系统构建及性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(11): 3722-3730.
HAN Yi, ZHOU Linfei, WANG Yankai, et al. Concept design and performance investigation on coal-fired power plant using a novel MEA-based process for peak shaving[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(11): 3722-3730(in Chinese).
- [7] 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.
- [8] MA'MUM S, SVENDSEN H F, HOFF K A, et al. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture [J]. Greenhouse Gas Control Technologies, 2005, 1: 45-53.
- [9] SEXTON A J, ROCHELLE G T. Catalysts and inhibitors for MEA oxidation[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 1179-1185.
- [10] STRAZISAR B R, ANDERSON R R, WHITE C M. Degradation pathways for monoethanolamine in a CO₂ capture facility[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(4): 1034-1039.
- [11] GOTO K, YOGO K, HIGASHII T. A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture[J]. Applied Energy, 2013, 111: 710-720.
- [12] 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).
- [13] ARSHAD M W, VON SOLMS N, THOMSEN K, et al. Heat of absorption of CO₂ in aqueous solutions of DEEA, MAPA and their mixture[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 1532-1542.
- [14] ALEIXO M, PRIGENT M, GIBERT A, et al. Physical and chemical properties of DMXTM solvents[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 148-155.
- [15] RAYNAL L, BOUILLON P A, GOMEZ A, et al. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 742-752.
- [16] 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.
- [17] LIU Fei, FANG Mengxiang, YI Ningting, 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.
- [18] 杨清泉, 杨德锋, 郝金军, 等. 一乙醇胺在烟气 CO₂ 回收系统中的降解及对策[J]. 化学工业与工程技术, 2005, 26(2): 53-54.
YANG Qingquan, YANG Defeng, HAO Jinjun, et al. Degradation and countermeasure of mono-ethanolamine in reclaim system of CO₂ in flue gas[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2005, 26(2): 53-54(in Chinese).
- [19] T V, MEULEMAN E. Degradation of amine-based solvents[M]//FERON P H M. Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide. Amsterdam: Elsevier, 2016: 399-423.
- [20] FREDRIKSEN S B, JENS KLAUS J. Oxidative degradation of aqueous amine solutions of MEA, AMP, MDEA, Pz: A review[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 1770-1777.
- [21] SUPAPT, IDEM R, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Investigation of degradation inhibitors on CO₂ capture process[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 583-590.
- [22] LIU Hanbi, NAMJOSHI O A, ROCHELLE G T. Oxidative degradation of amine solvents for CO₂ capture[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 1546-1557.
- [23] BROUTIN P, BRIOT P, EHLERS S, et al. Benchmarking of the DMXTM CO₂ capture process[J]. Energy Procedia, 2017, 114: 2561-2572.
- [24] ZHANG Jiafei, QIAO Yu, WANG Wanzhong, et al. Development of an energy-efficient CO₂ capture process using thermomorphic biphasic solvents[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 1254-1261.
- [25] 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).

- [26] GAO Hongxia, RONGWONG W, PENG Chao, et al. Thermal and oxidative degradation of aqueous N, N-diethylethanolamine(DEEA) at stripping conditions for CO₂ capture[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 1911-1918.
- [27] SAEED I M, LEE V S, MAZARI S A, et al. Thermal degradation of aqueous 2-aminoethylethanolamine in CO₂ capture; identification of degradation products, reaction mechanisms and computational studies[J]. Chemistry Central Journal, 2017, 11(1): 1-12.
- [28] MATHIAS P M, AFSHAR K, ZHENG Feng, et al. Improving the regeneration of CO₂-binding organic liquids with a polarity change[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(7): 2233-2242.
- [29] VEVELSTAD S J, GRIMSTVEDT A, ELNAN J, et al. Oxidative degradation of 2-ethanolamine: the effect of oxygen concentration and temperature on product formation[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 18: 88-100.
- [30] 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.
- [31] 叶庆国, 张书圣. 酸性废气脱硫工艺中 N-甲基二乙醇胺降解反应产物的研究[J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(1): 35-39.
YE Qingguo, ZHANG Shusheng. The methyl-diethanolamine degradation products in desulphurization process for acid waste gas[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2001, 15(1): 35-39(in Chinese).
- [32] GOUEDARD C, PICQ D, LAUNAY F, et al. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 10: 244-270.
- [33] 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.
- [34] LEPAUMIER H, DA SILVA E F, EINBU A, et al. Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 1652-1659.
- [35] SUPAP T, IDEM R, TONTIWACHWUTHIKUL P. Mechanism of formation of heat stable salts(HSSs) and their roles in further degradation of monoethanolamine during CO₂ capture from flue gas streams[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 591-598.
- [36] WANG Tielin, JENS K J. Oxidative degradation of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent for postcombustion CO₂ capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(18): 6529-6536.



徐燕洁

在线出版日期: 2021-07-19。

收稿日期: 2021-04-16。

作者简介:

徐燕洁(1994), 女, 博士研究生, 研究方向为基于少水吸收剂的 CO₂ 捕集技术, xyj-shally@zju.edu.cn;

张威(1989), 男, 助理工程师, 研究方向为大气污染防治, zhangweiaway7@163.com;

葛春亮(1981), 男, 高级工程师, 研究方向为大气污染防治, chunliangge@163.com;

胡达清(1971), 男, 教授级高级工程师, 研究方向为大气污染防治;

方梦祥(1965), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为 CO₂ 化学吸收技术, mxfang@zju.edu.cn;

黄宇辉(1995), 男, 硕士研究生, 研究方向为基于混合胺吸收剂的抗降解研究, 21827014@zju.edu.cn;

*通信作者: 王涛(1980), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为二氧化碳捕集和矿化利用, oatgnaw@zju.edu.cn;

袁静娟(1995), 女, 研究方向为大气污染防治, yuanjingjuan2017@163.com。

(责任编辑 王庆霞)

Degradation Performance of Alkanolamine Based Biphasic Solvent

XU Yanjie¹, ZHANG Wei², GE Chunliang², HU Daqing², FANG Mengxiang¹,
HUANG Yuhui¹, WANG Tao^{1*}, YUAN Jingjuan²

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University);

2. Zhejiang Tiandi Environment Protection Technology Co., Ltd.)

KEY WORDS: CO₂ capture; chemical absorption; biphasic solvent; oxidative degradation; degradation mechanism

It is pledged by Chinese government that China will achieve the peak of carbon emission by 2030 and carbon neutrality by 2060. Hence, chemical absorption method which is considered as the most mature technology of CO₂ Capture, Utilization and storage (CCUS) field is placed great expectation. Different kinds of novel solvent has been investigated, in which biphasic solvent is attracted considerable attention due to its huge reduction on regeneration energy. It is illustrated that degradation performance is one of the most critical influence factors for solvent evaluation.

A novel alkanolamine based biphasic solvent DAH containing 50 wt. % *N,N*-diethylethanolamine (DEEA), 25% 2-(2-aminoethylamino) ethanol (AEEA) and 25% H₂O achieves low regeneration energy (2.2GJ/tCO₂) and is further investigated for degradation performance in this paper.

It is found that DEEA of main composition in upper phase shown satisfied anti-degradation performance. Only 15.96% of degradation rate is achieved in 10% CO₂ condition through four weeks degradation process, which is 17.8% lower than benchmark 30wt. % MEA. While AEEA of main composition in lower phase degrades seriously. Approximately half of the free amine is transferred to the degradation product, which is hard to be regenerated. The increase of degradation rate of AEEA is 47.3% compared with aqueous MEA. Oxygen concentration is illustrated as the key affecting factor of degradation process in this case which is proportional to the degradation rate. Eight main degradation products including piperazine, imidazolidone and pyridine derivatives is analyzed by GC-MS technology. Relating degradation mechanism is speculated (see in Figure 1).

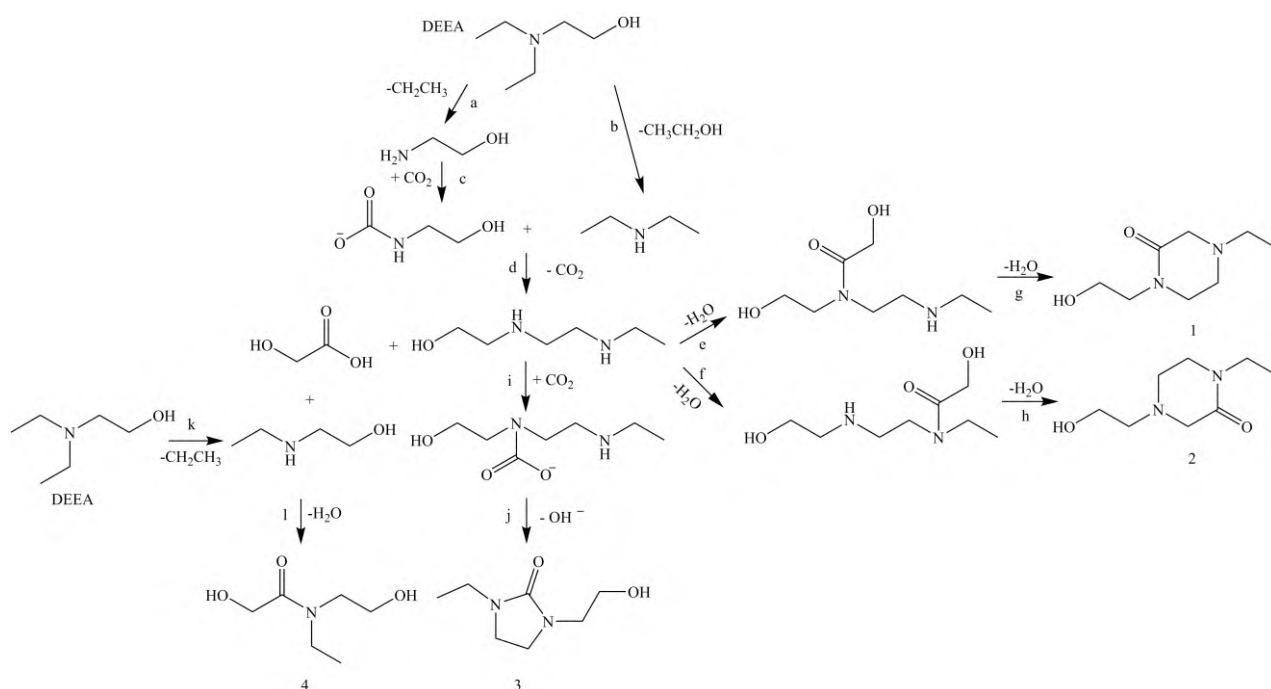


Fig. 1 Supposed mechanism of DEEA degradation products