DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.202506061

船舶柴油机碳捕集用高效双相溶剂的试验与机理研究

周　松，黄照珊，席鸿远，郝　泽，游泰宇
（哈尔滨工程大学动力与能源工程学院，哈尔滨 150001）

摘要：CO_2 大量排放所导致的全球变暖效应，已经引起了广泛关注．再生能耗过高成为限制船舶碳捕集系统（CCS）应用的主要原因．针对船舶柴油机特殊需求，构建了 3-甲氨基丙胺-环丁砜-水（MAPA-SFL-H_2O）新型两相吸收体系．试验模拟船舶废气，气体流量为 1 000 mL/min，在不同吸收剂组分比例、吸收温度（30 ~ 60 ℃）、CO_2 体积分数（3% ~ 5%）以及杂质气体（SO_2 和 NO）等条件下使用鼓泡装置和滴定装置研究两相吸收剂的吸收、解吸和循环性能．结果表明：MAPA-SFL-H_2O 两相吸收剂在船舶尾气不同 CO_2 体积分数条件下的吸收速率高于乙醇胺（MEA），在吸收剂质量比为 3∶3∶4 时性能最佳，循环负载相较同质量的 MEA 提高 72.3%，再生能耗降低 28.4%．碳-13 核磁共振（^{13}CNMR）检测显示，MAPA 的伯胺基团是主要 CO_2 载体，仲胺基团参与质子转移．吸收剂的相变受 CO_2 负载影响，负载升高使 SFL 析出形成贫相，促进分相，显著降低再生能耗．

关键词：船舶柴油机；碳捕集；3-甲氨基丙胺；两相吸收剂
中图分类号：TK421.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0909（2025）06-0549-10

Experimental and mechanistic study of high-efficiency two-phase solvents for carbon capture in marine diesel engines

Zhou Song，Huang Zhaoshan，Xi Hongyuan，Hao Ze，You Taiyu
（Department of Power and Energy Engineering，Harbin Engineering University，Harbin 150001，China）

Abstract：The extensive emission of carbon dioxide，leading to global warming，has attracted widespread attention. Excessive energy consumption for regeneration has become the main reason limiting the application of carbon capture systems（CCS）on ships. In this study，tailored to the specific needs of marine diesel engines，a novel two-phase absorption system，3-methylaminopropylamine-sulfolane-water（MAPA-SFL-H_2O）was constructed. Experiments were conducted using simulated ship exhaust with a gas flow rate of 1 000 mL/min. The absorption，desorption，and cycling performance of the two-phase absorbent were investigated under various conditions，including different absorbent composition ratios，absorption temperatures（30—60 ℃），CO_2 volume fraction（3%—5%），and impurity gases（SO_2 and NO），using a bubbling device and titration setup. The results indicate that the absorption rate of the MAPA-SFL-H_2O two-phase absorbent under the different CO_2 volume fraction conditions of ship exhaust is higher than that of monoethanolamine（MEA）. When the mass ratio of the absorbents is 3∶3∶4，the system exhibites its optimal performance. Compared to MEA of equal mass，the cyclic load is increased by 72.3%，while the energy consumption for regeneration is reduced by 28.4 %. Carbon-13 nuclear magnetic resonance（^{13}CNMR）detection results show that the primary amine groups in MAPA are the main CO_2 carrier，and the secondary amine groups are involved in proton transfer. The phase change of the absorbent is influenced by the CO_2 load. An increase in CO_2 load promotes the precipitation of SFL to form a lean phase，which facilitates two-phase separation and significantly reduces the energy consumption for regeneration.

Keywords：marine diesel engine；carbon capture；3-methylaminopropylamine（MAPA）；two-phase absorbent

收稿日期：2025-02-26；**修回日期**：2025-06-02.
基金项目：海洋负排放国家大科学计划资助项目（国函[2023]120 号）；国家自然科学基金资助项目（52371367）；中央高校基金资助项目（3072025PT0303）；黑龙江省重点研发计划资助项目（2024ZXDXC03）.
作者简介：周　松，博士，教授，songzhouheu@163.com.
通信作者：席鸿远，博士，助理研究员，xhy_9999@163.com.

近年来，温室气体（GHG）排放持续升高引发的全球变暖问题已经引起了广泛关注[1-2]，CO_2 是导致全球变暖的主要因素，其对全球供暖失衡的贡献占比为 66%[3]. 在众多 GHG 排放源中，交通运输行业占据了重要位置，其中海运承担了全球 90% 的贸易运输任务[4]. 海运业每年排放的 CO_2 约为 1.0×10^{12} kg，占全球 GHG 排放总量的 3%[5]. 根据预测，到 2050 年，船舶 GHG 排放可能比 2012 年增加 250%，其中 CO_2 排放将增至 1.6×10^{12} kg[6]. 因此，海洋环境保护委员会（MEPC）通过了国际海事组织（IMO）的初步战略计划[7]，即到 2050 年，船舶 GHG 排放比 2008 年至少减少 50%. 此外，MEPC 在 2023 年 7 月修订了 GHG 减排战略，要求不考虑国情的条件下在 2050 年实现近零排放[8]，实现这一强制措施对航运业是一项颇具挑战的目标.

提升船舶柴油机能效可减少单位运输量的碳排放，但仅靠这一措施不足以达到接近零排放的目标. 使用零碳或碳中性燃料能够大幅度地降低碳排放，但需配套基础设施并对发动机进行改造，目前无法实现广泛应用. 碳捕集系统（CCS）在陆基已有实际应用且较为成熟[9]，CCS 适用于 CO_2 低分压的情况，能够满足船舶减排战略[10]. MEPC 已经认识到船上 CCS 在减少 GHG 排放方面的潜力，考虑将其纳入 IMO 法规[11]. 在 CCS 技术中，一般先应用 CO_2 分离捕集技术从船舶排放的废气中提取 CO_2，然后对其进行压缩液化并存储，最终卸载至专业设施进行处理或封存. 在已经发展的 CO_2 分离捕集技术中，常见的方法有化学吸收法、吸附分离法、膜分离法和低温蒸馏法[12]. 采用乙醇胺（MEA）等有机胺的化学吸收法是当前应用最广泛且技术最成熟的 CO_2 捕集方法. 然而，高能耗的再生过程是限制该技术进一步推广使用的主要原因[13]. MEA 吸收剂的再生过程需要消耗的能量占整个碳捕集操作成本的 60% ~ 80%[14]. 由于船舶运行的经济性和可利用空间等因素限制，低能耗、高捕集效率的 CO_2 捕集技术才是实现船舶尾气 CO_2 减排的急需技术.

在 CO_2 捕集技术的研究中，相变吸收剂（PCAs）因其在吸收 CO_2 后能够发生相变分层的特性而受到关注；这种特性可显著减少吸收液的再生体积，进而降低能耗[15]. 被用作碳捕集的胺吸收剂种类较多，3-甲氨基丙胺（MAPA）作为一种含有伯胺和仲胺基团的二胺类吸收剂，因其高吸收速率和单个胺基上的高 CO_2 负载能力而备受关注[16]. 研究[17]表明，MAPA-甲基二乙醇胺（MEDA）再生速率比同质量分数的 MEA 溶剂提高了 46%，且循环负载达到了 31.29 mg/kg，MAPA 在相变溶剂中有助于降低再生能耗. 此外，MAPA 适用于低分压 CO_2 捕集，更适用于船舶发动机低分压 CO_2 的处理[18]. 目前，关于胺混合分相剂形成两相吸收剂的研究主要针对高分压的 CO_2 进行处理，适用于船舶柴油机尾气低分压 CO_2 捕集的两相吸收剂研究则较少.

综合考虑船舶空间有限、成本控制以及船舶废气中 CO_2 低分压特性等特殊应用条件，笔者提出了一种适用于船舶尾气不同 CO_2 体积分数条件下的低解吸能耗、高捕集效率和高速分相的两相吸收剂. 结合实际应用场景，通过吸收试验筛选和复配得到了 MAPA-环丁砜（SFL）-H_2O 两相吸收剂，使用鼓泡装置和滴定装置研究两相吸收剂的吸收、解吸和循环性能，以及不同试验条件（吸收温度、CO_2 体积分数）对吸收剂性能的影响，通过碳-13 核磁共振（^{13}CNMR）谱分析了分相后贫、富相构成及控制吸收剂相变的主要因素，以期为船舶碳捕集的吸收剂开发提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料

表 1 为试验用试剂信息，表 2 为试验用气体参数.

表 1 试剂参数

Tab.1 Parameters of reagents

参数	化学式	质量分数%	生产厂家
3-甲氨基丙胺	$C_4H_{12}N_2$	99	上海阿拉丁有限公司
1-正丙醇	C_3H_8O	99	上海阿拉丁有限公司
1-正丁醇	$C_4H_{10}O$	99	上海阿拉丁有限公司
1-正戊醇	$C_5H_{12}O$	99	上海阿拉丁有限公司
环丁砜	$C_4H_8O_2S$	99	上海阿拉丁有限公司

表 2 气体参数

Tab.2 Parameters of gases

参数	化学式	质量分数%	生产厂家
二氧化碳	CO_2	99	哈尔滨黎明煤气有限公司
氮气	N_2	99	哈尔滨黎明煤气有限公司

1.2 吸收试验

两相吸收剂筛选过程使用的有机溶剂质量分数为 30%，随后与质量分数为 30% 的 MAPA 复配，其余为水，共 50 g. 溶剂筛选过程的气体流量为 1 000 mL/min，鼓泡 120 min（体积分数 20% 的 CO_2 和 80% 的 N_2）. 在单轮吸收试验和循环吸收试验中使用体积分数为 5% 的 CO_2 和 95% 的 N_2，吸收温度为 40 ℃. 当 CO_2 出口体积分数为 4.6% 时停止吸收试验. 在每次吸收试验结束和开始时使用纯 N_2 对整个

吸收系统进行吹扫. 图 1 为吸收试验台架示意.

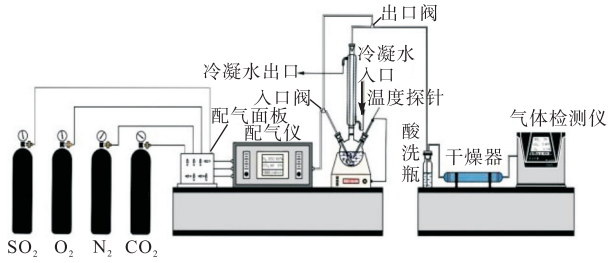


图 1　吸收试验台架示意

Fig.1　Schematic of the absorption experimental platform

在吸收过程中，废气中的 N_2 经过反应器时并不会与吸收剂发生反应，因而 N_2 在反应器进/出口的流量保持不变，变化的仅为 CO_2 或其他与吸收剂发生反应的气体组分. CO_2 吸收速率、出/入口气体摩尔流量计算式可表示为

$$r_{\mathrm{abs}}(t)=q_{\mathrm{CO_2,in}}-q_{\mathrm{CO_2,out}} \tag{1}$$

$$q_{\mathrm{CO_2,out}}=\left[Q_{\mathrm{N_2}}\Big/\left(1-C_{\mathrm{CO_2,out}}\right)\times C_{\mathrm{CO_2,out}}\right]\Big/\left(V_{\mathrm{m}}\times 60\right) \tag{2}$$

$$q_{\mathrm{CO_2,in}}=\frac{Q_{\mathrm{CO_2,in}}}{V_{\mathrm{m}}\times 60} \tag{3}$$

式中：$r_{\mathrm{abs}}(t)$ 为 t 时刻吸收剂对 CO_2 的吸收速率；$q_{\mathrm{CO_2,in}}$ 为吸收试验反应器入口 CO_2 气体摩尔流量；$q_{\mathrm{CO_2,out}}$ 为反应器出口 CO_2 气体摩尔流量；$C_{\mathrm{CO_2,out}}$ 为气体检测仪记录的 CO_2 体积分数；V_{m} 为气体摩尔体积，取值为 24.7 L/mol（温度为 25 ℃、压力为 0.1 MPa）；$Q_{\mathrm{N_2}}$ 和 $Q_{\mathrm{CO_2,in}}$ 分别为 N_2 和 CO_2 的质量流量.

0 ~ t 时刻内吸收剂对 CO_2 的负载可表示为

$$R(t)=\sum_{t=0}^{n}\left[r_{\mathrm{abs}}(t)\times\Delta t\right] \tag{4}$$

$$R'(t)=\frac{1}{n}\times\sum_{t=0}^{n}\left[r_{\mathrm{abs}}(t)\times\Delta t\right] \tag{5}$$

式中：$R(t)$ 为 0 ~ t 时刻内吸收剂 CO_2 负载；$R'(t)$ 为 0 ~ t 时刻内吸收剂 CO_2 相对负载；n 为吸收剂溶质物质的量；Δt 为气体检测仪数据间隔时间.

1.3　解吸试验和滴定试验

在解吸试验中，反应器内通过磁力转子（转速为 1 000 r/min）增强扰动以提高解吸效率. 富液在 120 ℃下加热解吸，释放 CO_2. 富液负载经滴定测定，解吸过程中每 30 min 取样一次，每次取 2.0 mL 样品，其中 1.5 mL 进行滴定分析. 先向样品瓶中加入 0.5 mL 样品，用去离子水清洗滴管 3 次并合并清洗液以避免残留；随后在锥形瓶中加入过量稀盐酸进行滴定，以 3 次结果平均值计算解吸容量. 解吸结束后取最终样品，并将贫液与新鲜吸收剂混合用于后续循环吸收试验.

1.4　核磁检测

采用布鲁克 400 MHz 核磁共振仪对分子进行 NMR 分析. 同时以质量比 m(MAPA)：m(SFL)：m(H_2O) 为 3：3：4 配制吸收剂共 100 g，吸收温度设为 40 ℃，气体流量为 1 000 mL/min，通入体积分数为 5% 的 CO_2 和 N_2 混合气. 对分相前负载 CO_2 全部吸收剂及分相后吸收剂贫相和富相分别进行取样检测. 在吸收试验中，分别在 0、10、20、40 和 60 min 的时间点采集样本进行分析. 为实现信号锁定，将样品溶解于氘水（D_2O）再进行检测.

1.5　再生能耗计算方法

再生能耗主要包含加热吸收剂到解吸温度的显热（Q_{sen}）、解吸 CO_2 过程的反应热（Q_{reac}）、再生过程蒸发气体带走的汽化潜热（Q_{latent}）及热损失（Q_{lose}）共 4 部分. 由于热损失在解吸过程的能耗占比小于 5%，可忽略此部分能量，再生能耗组成[19]可表示为

$$Q_{\mathrm{regen}}=Q_{\mathrm{sen}}+Q_{\mathrm{latent}}+Q_{\mathrm{reac}} \tag{6}$$

$$Q_{\mathrm{sen}}=\left(c_p m_{\mathrm{sol}}\Delta T\right)\Big/m_{\mathrm{CO_2}} \tag{7}$$

$$Q_{\mathrm{reac}}=\frac{-\Delta H_{\mathrm{reac}}}{M_{\mathrm{CO_2}}} \tag{8}$$

$$Q_{\mathrm{latent}}=\frac{\Delta m_{\mathrm{w}}H_{\mathrm{vap}}}{\Delta m_{\mathrm{CO_2}}} \tag{9}$$

式中：c_p 为吸收剂富液的定压比热容；m_{sol} 为吸收剂富液质量；ΔT 为吸收剂贫、富液体温差，取值为 10 K；$m_{\mathrm{CO_2}}$ 为吸收剂吸收 CO_2 的质量；ΔH_{reac} 为反应焓，笔者使用的反应焓数据参见文献[20]；$M_{\mathrm{CO_2}}$ 为 CO_2 摩尔质量，其值为 44 g/mol；Δm_{w} 为蒸发的水蒸汽物质的量；H_{vap} 为水的蒸发潜热；$\Delta m_{\mathrm{CO_2}}$ 为富液解吸量.

2　结果与讨论

2.1　双相溶剂筛选

在相变吸收剂的筛选和复配试验中所用分相剂的相关参数见表 1，MAPA 分别和不同分相剂复配后再通入体积分数为 5% 的 CO_2，直到试验达到平衡. 图 2 为 4 种有机溶剂的负载. 1-丁醇、1-丙醇和 1-戊醇复配吸收剂的 CO_2 负载分别为 1.00、0.98 和 0.97 mol/mol，而 SFL 复配的吸收剂负载为 0.87 mol/mol. 3 种醇复配得到的吸收剂 CO_2 负载差值小，但均高于 SFL. 醇类会与有机胺和 CO_2 发生反应使吸收

剂整体负载升高，反应方程如反应 R(1)所示[21]. 此外，3 种醇形成的富相占比与 SFL 不同，3 种醇的富相占比由高到低依次为 1-丙醇(33%)、1-戊醇(30%)和 1-丁醇(27%)，SFL 作为分相剂的富相占比为 79%，比例显著高于其他 3 种醇，其原因是负载 CO_2 后，SFL 复配吸收剂的产物和水都集中在上相，而 3 种醇的复配吸收剂产物都在上相，水集中在下相，表明 SFL 作为双相溶剂的分相剂形成的富相黏度低于 3 种醇的黏度.

$$ROH+CO_2+R_1R_2NH \rightleftharpoons R_1R_2NH_2^+ + ROCOO^- \quad R(1)$$

图 3 为 4 种相变吸收剂的饱和蒸气压. 由于 3 种醇会参与吸收反应，在试验过程中，3 种醇在负载后吸收剂损失较高；此外，3 种醇的饱和蒸气压随温度的升高而升高，而温度对 SFL 的饱和蒸气压影响较小. 这是由于其化学结构稳定、分子间作用力较弱且对温度变化敏感性低. SFL 的环丁烷环和硫原子构成的分子结构提供了高热稳定性和化学稳定性，减少了分子间的不稳定相互作用，从而维持了较低且稳定的蒸气压. 饱和蒸气压越高则吸收剂的物理蒸发也越高，SFL 的饱和蒸气压始终维持在较低水平，作为分相剂的的吸收剂损失也较少. MAPA-SFL-H_2O 的吸收剂在化学稳定性上更优，不易降解；而传统吸收剂 MEA 在长期运行中可能因氧化等化学反应而产生降解，导致吸收剂损失[22]，因而笔者最终选定 SFL 作为有机溶剂.

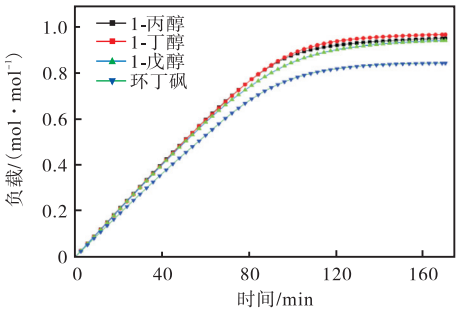


图 2 4种相变吸收剂的负载

Fig.2 Loading of four types of phase change absorbents

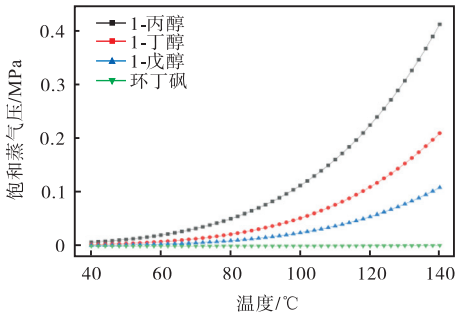


图 3 4种相变吸收剂的饱和蒸气压

Fig.3 Saturated vapor pressure of four types of phase change absorbents

2.2 吸收剂组分对捕集性能影响

两相吸收剂的贫、富相占比变化直接影响进入解吸塔的富液体积，富相体积减少则单位体积富液中的产物量越高，有利于过程能耗的降低. 笔者以吸收剂富相体积为基准，对吸收剂负载(单位为 mol/L)进行分析. 调整有机溶剂质量占比为 10% ~ 40%，吸收剂的贫、富相占比和负载如图 4 所示. SFL 质量比由 20% 升高到 30% 和 40%，在负载 CO_2 形成两相后的富相占比分别为 90%、79% 和 70%，两相吸收剂负载 CO_2 后的富相占比随 SFL 质量比升高而降低，贫相占比与之相反，富相占比较小的吸收剂更具有节能潜力；但不同的贫、富相占比可能会对两相吸收剂的捕集性能产生影响. 在吸收剂组分质量比 m(MAPA)：m(SFL)：m(H_2O)为 3：1：6 的条件下，吸收剂在负载 CO_2 后并没有变为两相，SFL 质量占比为 10% 时，吸收剂富液可以和 SFL 互溶. 随着 SFL 质量占比的增加，溶液中的相界面变得更加明显. 这是因为 SFL 作为一种极性溶剂，其亲水性和亲油性特性在一定比例下对溶质的溶解度和分配产生显著作用[23]. 当 SFL 的质量占比较高时，会增强富相的极性，从而影响 CO_2 在贫相与富相之间的分配平衡，导致溶质更多地分配到富相中，进而影响分相的效率与稳定性. 相反，SFL 质量占比降低时，贫相的溶解能力可能增强，导致溶质更多地分配到贫相中，因而吸收剂配比中的 SFL 质量占比是分相的影响因素.

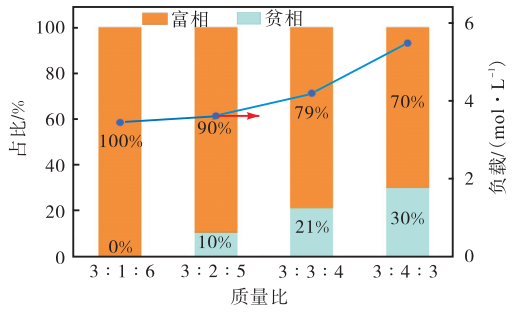
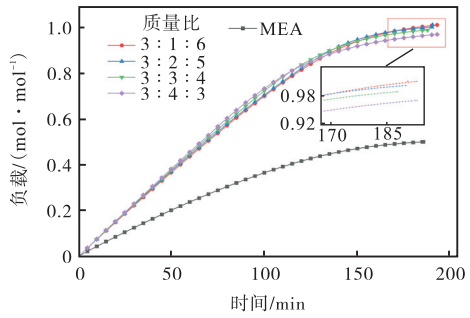


图 4 质量占比对贫、富相占比影响

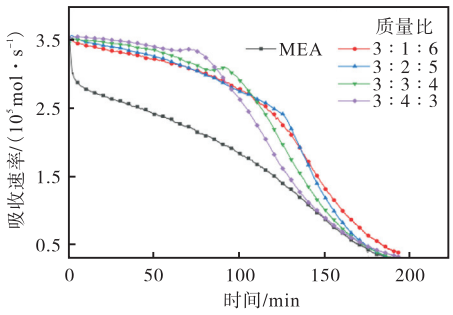
Fig.4 Effect of mass fraction on the ratio of lean to rich phases

图 5 为不同吸收剂的负载和吸收速率随时间变化. 由图 5(a)可知，4 种质量比的吸收剂负载约为 1.0 mol/mol，显著高于同质量分数的 MEA 负载(0.5 mol/mol). 吸收剂的最大 CO_2 负载会随着吸收剂中 SFL 的质量比增加而降低. 其中，质量比为 3：1：6 的吸收剂负载最高为 1.015 mol/mol，质量比为

3∶4∶3 的吸收剂负载为 0.970 mol/mol. 图 5(b)中，在整个吸收过程中两相吸收剂的吸收速率均高于 MEA，两相吸收剂 SFL 质量占比为 20%、30% 和 40% 的吸收速率曲线存在拐点，是由于负载升高后反应产物生成量增加，吸收剂中 SFL 的溶解度下降，析出的 SFL 聚集在反应器底部，导致吸收剂发生分相形成两相；反应产物富集在上相使富相黏度升高，阻碍了 CO_2 进入液相，减缓了传质速率，导致吸收速率大幅下降，质量比为 3∶1∶6 的吸收剂和 MEA 未变为两相，不存在拐点. 在相同 CO_2 负载条件下 SFL 占比的升高还会使吸收剂分相的时间提前，可促进分相，减少分相时间，同时，SFL 占比的升高还降低了富相体积，也更有利于再生能耗的降低. 综上可知，随着 SFL 占比增加，体系的吸收速率在负载较高时会出现拐点，这是由于分相和液相黏度增加导致传质效率下降的结果.



(a) 负载



(b) 吸收速率

图 5　不同吸收剂的负载和吸收速率随时间变化

Fig.5　Variation of loading and uptake rate with time for different absorbents

吸收剂的解吸性能影响吸收剂的再生能耗. 图 6 为不同质量比条件下两相吸收剂和 MEA(m(MEA)∶m(SFL)∶m(H_2O))为 3∶0∶7 的解吸效率和解吸容量. 质量比为 3∶2∶5 的吸收剂富液解吸容量最高为 0.59 mol/mol，3∶3∶4 和 3∶4∶5 两种质量比的吸收剂解吸容量分别为 0.50 mol/mol 和 0.44 mol/mol，3 种相变吸收剂的富液解吸容量均高于 MEA 的解吸容量(0.35 mol/mol). SFL 质量占比升高使富相体积减少，同时也降低了吸收剂的解吸容量和解吸效率，MEA 吸收剂的解吸效率为 71%，高于相变吸收剂，3 种质量比的吸收剂富液解吸效率分别为 58%、49% 和 43%. 两相吸收剂的解吸效率低于 MEA，但是相同质量分数的吸收剂解吸容量高于 MEA，表明在船舶航行过程中，所需携带的吸收剂质量可相对减少.

此外，质量比为 3∶4∶3 的吸收剂在解吸试验后得到的贫液与剩余的贫相混合，不能恢复为单相. 说明在此 SFL 质量比下解吸容量和解吸效率较低，吸收剂中部分氨基甲酸酯没有分解，解吸后的贫液 CO_2 负载较高. 此时混合后的吸收剂贫液对 SFL 的溶解度相对较低，而贫相中的 SFL 质量高于其他组分，不足以使吸收剂各组分互溶，因而吸收剂仍保持两相，组分吸收剂不具备循环能力.

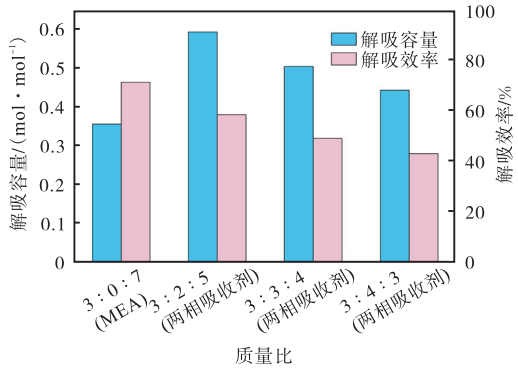


图 6　SFL 质量占比对吸收剂解吸效率和解吸容量的影响

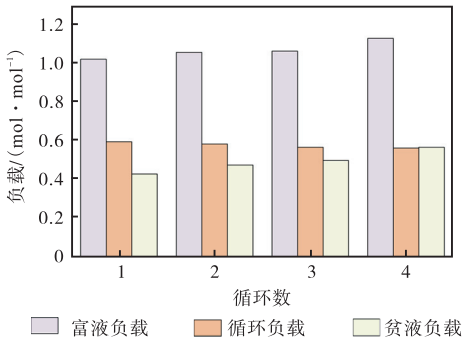
Fig.6　Effect of SFL mass ratio on the desorption efficiency and capacity of the absorbents

循环负载代表吸收剂在完成一个循环后的捕集能力，相同质量分数的吸收剂循环负载越高则所需的吸收剂质量越少，在捕集相同质量的 CO_2 时循环负载越高的吸收剂循环次数越少，从而能降低实际应用过程中的系统运行能耗. 笔者以质量比为 3∶2∶5 和 3∶3∶4 的吸收剂进行循环试验，如图 7 所示. 在吸收过程中，并非所有的 MAPA 都参与反应，未反应的 MAPA 会逐渐积累. 在解吸过程中，形成的氨基甲酸酯不能完全解吸，导致富液和贫液的负载随循环次数的增加而上升. 随循环次数增加，循环负载最终会稳定在一个值. 具体而言，吸收剂质量比为 3∶2∶5 时，循环负载最终稳定为 0.64 mol/mol；而吸收剂质量比为 3∶3∶4 时，循环负载最终稳定为 0.56 mol/mol. 此外，吸收剂配比中环丁砜的质量占比增加会导致循环负载降低. 与 MEA 吸收剂相比，这两种配比的吸收剂循环负载分别提高了 96.8% 和 72.3%.

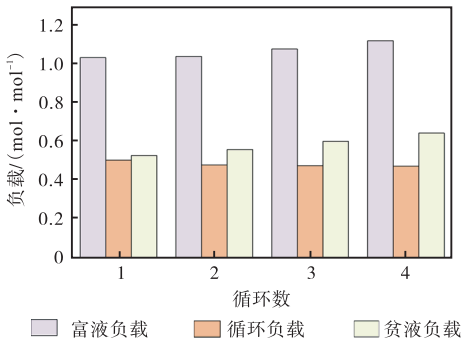
再生能耗是碳捕集过程中能量消耗主体，直接影

响碳捕集系统的整体运行成本. 为明确解吸过程中各部分能耗对降低再生能耗的影响，分别计算两种不同质量比吸收剂的反应热、溶剂显热和潜热，并与 MEA 吸收剂进行对比，如图 8 所示. MAPA-SFL-H_2O 双相吸收剂的节能贡献主要来自于显热和潜热，两种富液的反应热均低于 MEA，但相差不大，由于吸收剂质量比中 SFL 的质量升高会导致富相体积及富相中水的质量同时减小，两种质量比吸收剂的显热相较于 MEA 降低了 70% 以上，吸收剂显热降低主要原因为富集液体积减小，分相后生成的产物比热低于水. 富液体积的减少也降低了潜热，两种质量比的潜热相较于 MEA 分别降低了 17.3% 和 27.3%. 相较于 MEA 吸收剂的再生能耗(3.80 MJ/kg CO_2)，两种不同质量比的吸收剂都显示出显著的能耗降低. 质量比为 3∶2∶5 的吸收剂再生能耗为 3.80 MJ/kg CO_2，比 MEA 吸收剂的能耗减少了 25.8%；质量比为 3∶3∶4 的吸收剂再生能耗为 2.72 MJ/kg CO_2，比 MEA 吸收剂的能耗降低了 28.4%.

在吸收剂中，MAPA、SFL 和 H_2O 之间不会发生化学反应，可通过合理调整水分、溶剂与吸收剂的比例，确保吸收体系性能的稳定性. 实际工程操作中，外排的尾气中水分可以通过除雾器进行处理，吸收剂中的水分变化可通过系统运行过程中吸收剂和水分的补偿模块进行调整，从而保证系统运行性能.



(a) 质量比为 3∶2∶5



(b) 质量比为 3∶3∶4

图 7 两种配比吸收剂的循环负载

Fig.7 Cyclic load of the two types of absorbents

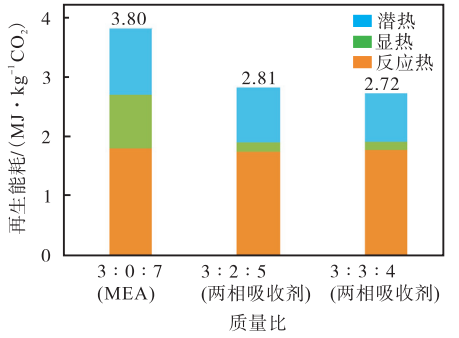
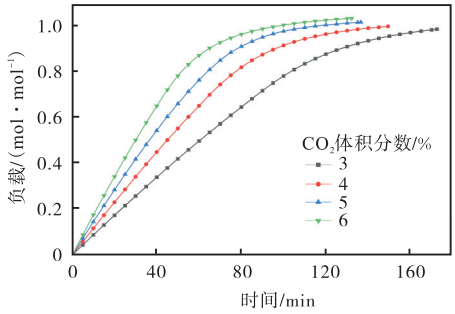


图 8 MAPA-SFL-H_2O 和 MEA 吸收剂再生能耗对比

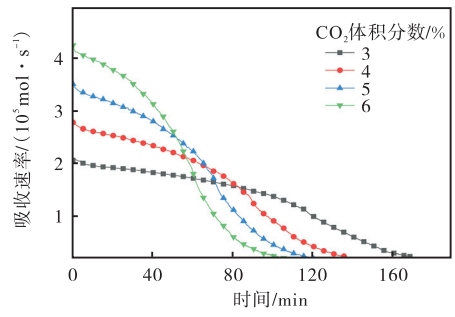
Fig.8 Comparison of regeneration energy consumption between MAPA-SFL-H_2O and MEA absorbents

2.3 不同因素对吸收剂影响

笔者开发的两相吸收剂应用对象为船舶柴油机，船舶尾气中的 CO_2 体积分数较低(3%～6%). 为研究 MAPA-SFL-H_2O 吸收剂对低分压 CO_2 的捕获性能，测试了质量比为 3∶3∶4 吸收剂在不同 CO_2 体积分数下的负载和吸收速率，如图 9 所示. 由图 9(a)可知，CO_2 体积分数的升高不仅会使吸收剂达到试验终点的时间提前，还会使吸收剂的负载有所升高，在 4 种 CO_2 体积分数条件下的负载分别为 0.983、0.996、1.015 和 1.032 mol/mol. CO_2 分压的升高会使吸收剂在达到平衡时的反应向正向移动. 图 9(b)中，CO_2 高体积分数意味着更高的反应速率及相同时间内更多



(a) 负载



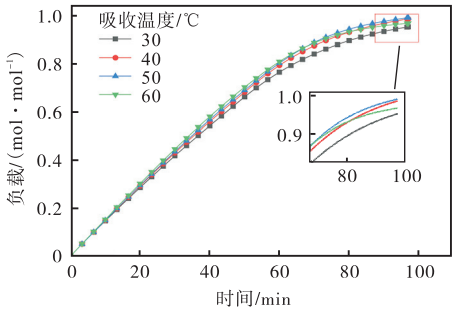
(b) 吸收速率

图 9 不同 CO_2 体积分数下的负载和吸收速率

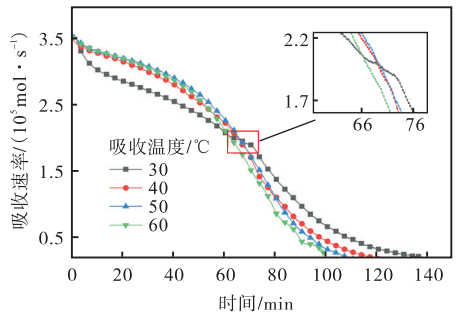
Fig.9 Loading and absorption rate under different CO_2 volume fraction

的产物生成量，使吸收剂相变的时间提前，即拐点出现的时间也提前，在分相以后 CO_2 体积分数越高则产物的量在相同时间内生成的越多，所以分相吸收的吸收速率迅速下降，但吸收剂在变为两相后对低分压的 CO_2 仍保持相对较高的吸收速率.

不同吸收剂的最佳操作温度不同，吸收温度会对吸收剂的捕集性能产生影响. 在吸收温度为 30、40、50 和 60 ℃下进行吸收试验，吸收剂的负载和吸收速率如图 10 所示. 在 30 ~ 50 ℃的温度范围内，吸收温度的升高会使吸收剂的负载升高，吸收温度为 50 ℃时吸收剂的负载为 0.99 mol/mol，当吸收温度升高到 60 ℃以后吸收剂的负载降为 0.97 mol/mol，温度的升高有利于吸收反应的正向进行但却不利于 CO_2 溶解在溶剂中. 在分相以前，温度越高则吸收速率越快，分相以后温度越高，吸收速率下降速度越快，温度升高会使吸收剂富相对 SFL 的溶解度升高，因而吸收剂变为两相的时间也提前. 为保证吸收剂的负载和吸收速率，MAPA-SFL-H_2O 两相吸收剂的最佳吸收温度设在 40 ~ 50 ℃范围内.



（a）负载



（b）吸收速率

图 10　不同吸收温度下的负载和吸收速率

Fig.10　Loading and absorption rate at different temperatures

2.4　杂质气体对吸收剂影响

对于尾气中的 SO_2 和 NO_x，理论上与 CO_2 同为酸性气体，会和 MAPA 发生反应从而影响吸收剂的吸收性能. 为深入探究杂质气体对吸收剂 MAPA 的影响，试验分别配制体积分数为 0.02% 和 0.04% 的 SO_2 废气. 图 11 示出吸收剂质量比为 3∶3∶4 时吸收 SO_2 对负载的影响. SO_2 对吸收剂 CO_2 负载影响并不显著，吸收剂在 SO_2 体积分数为 0.02% 条件下的负载比 SO_2 体积分数为 0.04% 条件下的负载高 0.96%.

这是由于船舶尾气会经过预处理脱除尾气中绝大部分的 SO_2，尾气中剩余的 SO_2 体积分数相较于 CO_2 的体积分数几乎可以忽略，因而经过预处理后尾气中的 SO_2 对碳捕集系统吸收过程的影响很小，且尾气中 SO_2 引起的吸收剂捕集能力损失仅需补充少量的新鲜吸收剂便可弥补. 此外，在反应器出口的位置几乎检测不到 SO_2，在此试验条件下吸收剂对 SO_2 也达到较高的脱除效率.

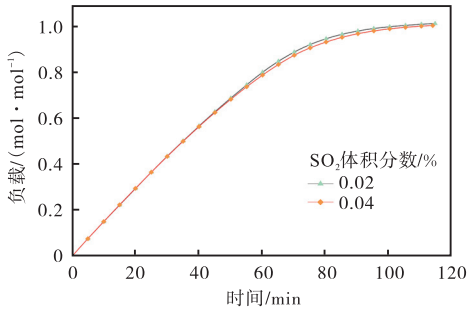


图 11　吸收剂质量比为 3∶3∶4 时吸收 SO_2 对负载影响

Fig.11　Effect of SO_2 absorption on loading by the absorbent mass ratio of 3∶3∶4

在实际船舶排放的废气中，NO_x 排放中主要为 NO，而 O_2 体积分数为 10% ~ 14%，O_2 能促使 NO 转化为 NO_2. 因此，试验制备了体积分数为 10% 的 O_2 模拟废气，并在其中分别加入体积分数为 0.05%、0.10% 和 0.15% 的 NO，如图 12 所示. 当使用质量比为 3∶3∶4 的吸收剂时，对 NO 的脱除效率分别为 14.4%、22.0% 和 27.6%，表明吸收剂对 NO 的脱除效率没有超过 40.0%. 可知，随着废气中 NO 体积分数的增加，吸收剂对 NO 的脱除效率呈上升趋势. 此

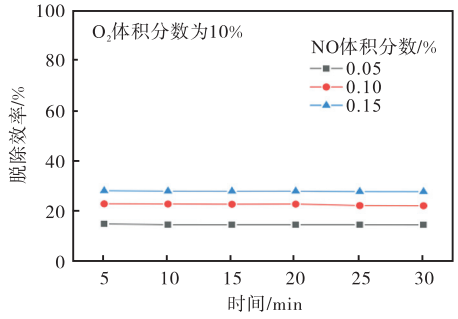


图 12　吸收剂质量比为 3∶3∶4 对不同 NO 体积分数脱除效率的影响

Fig.12　Effect of absorbent mass ratio of 3∶3∶4 on the removal efficiencies under various NO volume fractions

外，由于船舶尾气中 NO 体积分数相对较低，因而 NO 对吸收剂吸收性能的影响并不显著.

2.5 MAPA 吸收 CO_2 的反应机理和分相机理

吸收剂在负载 CO_2 后变为两相是两相吸收剂降低再生能耗的决定性因素. 首先，根据两性离子反应机理探究了吸收剂的 CO_2 吸收反应过程. 两性离子反应机理广泛用于描述伯胺、仲胺与 CO_2 反应过程. 在两性离子反应的初始阶段，伯胺、仲胺与 CO_2 反应形成两性离子，之后碱性物质参与质子转移过程. 由于 MAPA 分子包含伯胺和仲胺基团，两种胺基基团都能直接与 CO_2 反应形成两种不同两性离子（$MAPAH^+COO^-_P$、$MAPAH^+COO^-_S$），见反应 R(2) 和 R(3) 所示，同时作为载体参与质子转移生成两种氨基甲酸酯（$MAPACOO^-_P$、$MAPACOO^-_S$）和两种质子化胺（$MAPA\,H^+_P$、$MAPA\,H^+_S$），见反应 R(4) ~ R(7)[24].

$$MAPA_P + CO_2 \rightleftharpoons MAPAH^+COO^-_P \quad R(2)$$

$$MAPA_S + CO_2 \rightleftharpoons MAPAH^+COO^-_S \quad R(3)$$

$$MAPAH^+COO^-_P + MAPA_P \rightleftharpoons MAPACOO^-_P + MAPAH^+_P \quad R(4)$$

$$MAPAH^+COO^-_P + MAPA_S \rightleftharpoons MAPACOO^-_P + MAPAH^+_P \quad R(5)$$

$$MAPAH^+COO^-_S + MAPA_P \rightleftharpoons MAPACOO^-_S + MAPAH^+_P \quad R(6)$$

$$MAPAH^+COO^-_S + MAPA_S \rightleftharpoons MAPACOO^-_S + MAPAH^+_S \quad R(7)$$

MAPA 的一个胺基基团参与反应后生成氨基甲酸酯（$MAPACOO^-$）和质子化胺（$MAPAH^+$），之后仍有一个胺基基团可以继续和 CO_2 发生反应，MAPA 和 CO_2 的全部反应见反应 R(8) ~ R(11)[24]，反应路径如图 13 所示.

$$MAPAH^+_P + CO_2 \rightleftharpoons MAPA(H^+_P)H^+COO^-_S \quad R(8)$$

$$MAPAH^+_S + CO_2 \rightleftharpoons MAPA(H^+_S)H^+COO^-_P \quad R(9)$$

$$MAPACOO^-_P + CO_2 \rightleftharpoons MAPA(COO^-_S)H^+COO^-_P \quad R(10)$$

$$MAPACOO^-_S + CO_2 \rightleftharpoons MAPA(COO^-_P)H^+COO^-_S \quad R(11)$$

为验证 MAPA-SFL-H_2O 和 CO_2 的反应机理，明

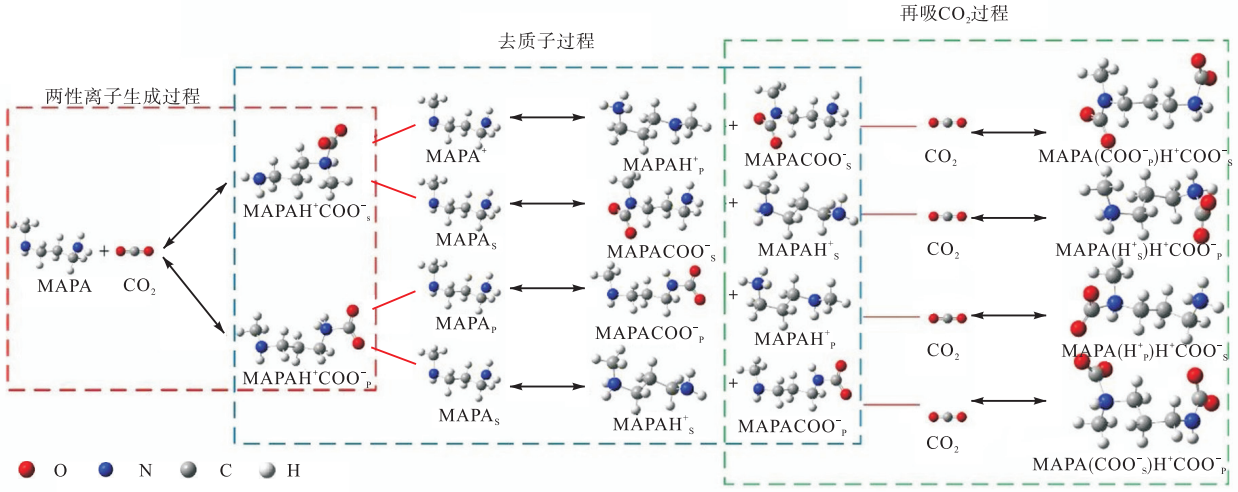


图 13 MAPA 和 CO_2 的反应路径

Fig.13 Reaction pathway of MAPA and CO_2

确影响相变的主要因素，分别对吸收剂质量比为 3∶3∶4、未负载 CO_2 及负载后 10、20 和 40 min 的吸收剂进行 ^{13}CNMR 检测，MAPA-SFL-H_2O 中物质分子结构如图 14 所示.

图 15 为 4 种样品 NMR 检测结果. 原吸收剂的碳谱检测结果中，此时吸收剂并没有和 CO_2 发生反应，因而碳谱图中共有 6 个碳信号，其中 C1 ~ C4 为 MAPA 分子上的 4 个碳原子，C7 和 C8 为 SFL 的碳信号（图 14(d)）. SFL 的两个碳信号化学位移分别为 51.0 和 22.3.

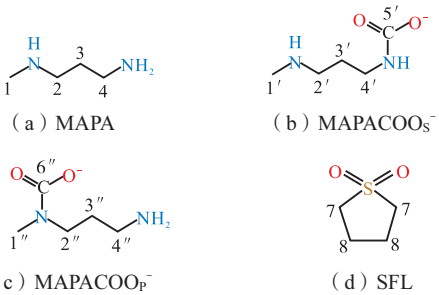


图 14 MAPA-SFL-H_2O 中物质分子结构

Fig.14 Molecular structure of substances in MAPA-SFL-H_2O

CO_2 通入 10 min 后在 C1 ~ C4 附近出现了新的碳信号，即 C1' ~ C4'，并且在化学位移为 164.7 处出现了新的碳信号 C5'，说明有新的物质产生. 新出现的 5 个碳信号为 CO_2 和 MAPA 的伯胺基团发生反应生成的伯氨基甲酸酯 $MAPACOO_p^-$，如反应 R(5) 所示，在化学位移为 164.7 处出现的新的碳信号由气体 CO_2 和伯胺基团发生反应进入液相的 C 原子产生. 随着反应的进行，吸收剂中 C1 ~ C4 碳信号强度不断降低，说明吸收剂中的 MAPA 随反应进行和产物的生成而被不断消耗，产物 $MAPACOO_p^-$ 的生成量随着反应的进行而逐渐升高. 反应进行到 40 min 时，在 C1 ~ C4 附近又出现了新的碳信号，即 C1" ~ 4"；在化学位移为 164.3 处检测到新增的碳信号 C6"，对应于气相 CO_2 与仲胺基团反应生成 $MAPACOO_S^-$ 并进入到液相所产生的原子，该过程见反应 R(7). 虽然在吸收时间为 10 ~ 40 min 内吸收剂并未变为两相；但氨基甲酸酯的产生使吸收剂对 SFL 的溶解度降低，因而 C7 和 C8 碳信号的强度降低.

吸收剂和 CO_2 反应 60 min 后吸收剂变为两相，分别对吸收剂的上相和下相进行 ^{13}CNMR 检测，分相结果如图 16 所示. 可知上相物质为 $MAPACOO_p^-$、$MAPACOO_S^-$、MAPA 和 SFL，其中 $MAPACOO_p^-$ 的

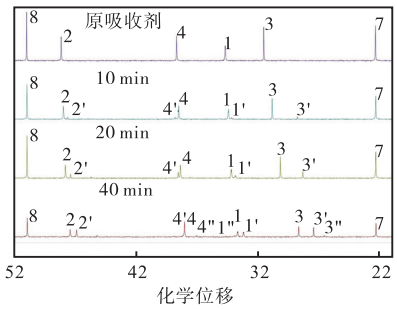


图 15　吸收剂质量比为 3∶3∶4 时吸收过程 NMR 检测结果

Fig.15　NMR detection results of the absorption process with the absorbent mass ratio of 3∶3∶4

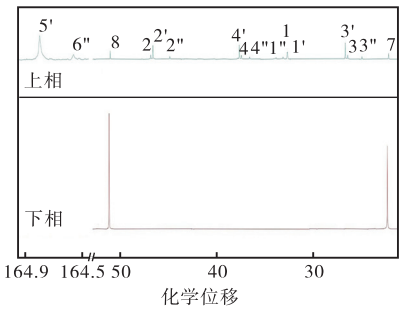


图 16　吸收剂质量比为 3∶3∶4 时分相后检测结果

Fig.16　detection results after phase separation with the absorbent mass ratio of 3∶3∶4

相对含量最高，下相只有 SFL.

由图 16 可知，MAPA-SFL-H_2O 两相吸收剂发生相变主要由 CO_2 的负载来控制，没有负载 CO_2 时吸收剂中的 MAPA、SFL 和水能够互溶，随着 CO_2 不断加载到吸收剂当中，产物的生成量也随之升高，$MAPACOO_p^-$ 和 $MAPACOO_S^-$ 不能与 SFL 互溶，两种氨基甲酸酯的体积分数逐渐增加，而未反应的 MAPA 的量逐渐减少，导致 SFL 在吸收剂中的溶解度下降. 当达到特定的负载水平时，SFL 会从溶液中析出形成贫相. 同时，两种氨基甲酸酯和未反应的 MAPA 在水中富集，形成富相. 随着吸收剂负载的增加，析出的 SFL 作为贫相不会进入解吸塔再生，富相中的 SFL 体积分数逐渐降低，有利于减少解吸过程中进入解吸塔的富液，进而降低再生能耗[25]. MAPA-SFL-H_2O 与 CO_2 反应的相变过程如图 17 所示.

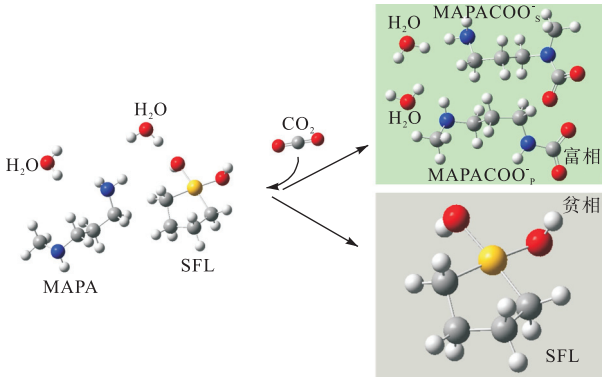


图 17　吸收剂相变机理示意

Fig.17　Schematic of phase transition mechanism of absorbents

3　结　论

(1) 与相同质量分数的 MEA 相比，MAPA-SFL-H_2O 双相吸收剂在低分压 CO_2 的吸收过程保持高反应速率，在吸收剂质量比为 3∶3∶4 时循环负载相较于 MEA 提高 72.3%，解吸容量提高 40.7%，再生能耗下降 28.4%；双相吸收剂在分相前、后的吸收速率表现出不同的特性，在分相之后，当 CO_2 体积分数较低且吸收温度较低时，吸收速率较快；而高 CO_2 体积分数和高吸收温度则会导致吸收剂提前发生分相.

(2) 在 MAPA 和 CO_2 反应的过程中，伯胺基团主要与 CO_2 参加反应，仲胺基团控制质子转移过程；吸收剂的相变主要由 CO_2 负载控制，CO_2 体积分数升高、SFL 配比升高和温度降低会促进相变；分相后，SFL 析出，使富液相减少进入解吸塔，汽化潜热降低，从而降低再生能耗.

参考文献：

[1] Long N V D，Lee D Y，Kwag C，et al. Improvement of marine carbon capture onboard diesel fueled ships[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification，2021，168：108535.

[2] Gao G，Xu B，Gao X，et al. New insights into the structure-activity relationship for CO_2 capture by tertiary amines from the experimental and quantum chemical calculation perspectives[J]. Chemical Engineering Journal，2023，473：145277.

[3] Lindsey R，Metzler S，Butler J. Climate change：Annual greenhouse gas index[EB/OL]. https://gml.noaa.gov/ aggi/aggi.html，2022-06-17/2025-06-25.

[4] 王文超. 满足船机国Ⅱ排放法规的中高速船用 DMCC 发动机关键技术研究与应用[D]. 天津：天津大学机械工程学院，2022.

[5] Singh S，Rambarath-Parasram V. Considerations for the Latin American and Caribbean region in light of the global move towards low carbon shipping[J]. Best Practices in Manufacturing Processes，2019，1：53-73.

[6] Capros P，Vita A，Tasios N，et al. EU reference scenario 2016-energy，transport and GHG emissions trends to 2050[R]. Luxembourg: European Commission Directorate，2016.

[7] 孙星，胡荣华. 现有船舶营运能效评价方法最新发展[J]. 中国船检，2020(12)：64-67.

[8] 王怀印，孙凯，冯以卓，等. 氨-柴油双燃料船用低速机温室气体排放特性分析[J]. 内燃机学报，2024，42(5)：385-393.

[9] Stolz B，Held M，Georges G，et al. Techno-economic analysis of renewable fuels for ships carrying bulk cargo in Europe[J]. Nature Energy，2022，7(2)：203-212.

[10] Dziejarski B，Krzyżyńska R，Andersson K. Current status of carbon capture，utilization，and storage technologies in the global economy：A survey of technical assessment[J]. Fuel，2023，342：127776.

[11] Zhang C，Zhu J，Guo H，et al. Technical requirements for 2023 IMO GHG strategy[J]. Sustainability，2024，16(7)：2766-2783.

[12] 方宏萍，王洪飞，宋彩霞，等. 二氧化碳捕集技术应用研究进展[J]. 山东化工，2024，53(10)：128-130，134.

[13] 任莹莹，刘均隆，成怀刚，等. 硫掺杂碳纳米管催化单乙醇胺溶液解吸 CO_2 机理的理论研究[J]. 燃料化学学报(中英文)，2024，52(10)：1529-1537.

[14] 石蓓. 醇胺溶液复配离子液体对二氧化碳吸收的工艺优化研究[D]. 北京：中国石油大学(北京)化学工程学院，2021.

[15] 符乐，杨阳，徐文青，等. 新型相变有机胺吸收捕集 CO_2 技术研究进展[J]. 化工进展，2023，42(4)：2068-2080.

[16] Pinto D D，Knuutila H，Fytianos G，et al. CO_2 post combustion capture with a phase change solvent. Pilot plant campaign[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control，2014，31：153-164.

[17] 孙宇航，李超，王争荣，等. 甲基二乙醇胺-二元胺混合体系 CO_2 烟气吸收再生性能研究[J]. 发电技术，2024，45(3)：468-477.

[18] Voice A K，Vevelstad S J，Chen X，et al. Aqueous 3-(methylamino) propylamine for CO_2 capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control，2013，15：70-77.

[19] 刘大李，王聪，刘新伟，等. 用于二氧化碳捕集的化学吸收剂研究进展[J]. 低碳化学与化工，2024，49(1)：94-104，112.

[20] Arshad M W，Fosbøl P L，Solms N V，et al. Heat of absorption of CO_2 in phase change solvents：2-(diethylamino) ethanol and 3-(methylamino) propylamine[J]. Journal of Chemical and Engineering Data，2013，58(7)：1974-1988.

[21] Hu L. Methods for deacidizing gaseous mixtures by phase enhanced absorption：US，8318116[P]. 2012-11-27.

[22] Novitsky E G，Grushevenko E A，Borisov I L，et al. Monoethanolamine(MEA) degradation：Influence on the electrodialysis treatment of MEA-absorbent[J]. Membranes，2023，13(5)：491-504.

[23] 龙晓达. 乙硫醇、CO_2 在 MDEA-环丁砜-水溶液中溶解度的测定[J]. 石油与天然气化工，2021，50(2)：111-122.

[24] Ciftja A F，Hartono A，Svendsen H F，et al. Experimental study on phase change solvents in CO_2 capture by NMR spectroscopy[J]. Chemical Engineering Science，2013，102：378-386.

[25] Perinu C，Bernhardsen I M，Pinto D D D，et al. NMR speciation of aqueous MAPA，tertiary amines，and their blends in the presence of CO_2：Influence of pK_a and reaction mechanisms[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research，2018，57(5)：1337-1349.