

DOI: 10.19666/j.rlfed.202207131

# 燃煤烟气碳捕集两相吸收剂 开发及其性能研究

张琪悦<sup>1</sup>, 方梦祥<sup>1</sup>, 周康<sup>1</sup>, 王涛<sup>1</sup>, 张威<sup>2</sup>, 葛春亮<sup>2</sup>,  
张力<sup>2</sup>, 刘飞<sup>1,3</sup>

(1.浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310000;  
2.浙江天地环保技术有限公司, 浙江 杭州 310000;  
3.浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 311121)

**[摘要]** 化学吸收法捕集燃煤烟气中的CO<sub>2</sub>是一种有效的降低CO<sub>2</sub>排放的方式。两相吸收剂与传统有机胺吸收剂相比,能够明显降低捕集过程中的再生能耗,降低捕集成本。开发了一种新型的两相吸收剂,以物理溶剂二乙二醇二甲醚作为分相剂,乙醇胺和羟乙基乙二胺作为主剂,对其吸收再生性能、黏度、水相占比与分相区间进行了测试,将两相分别进行核磁共振光谱分析以确定其组成和分相机理。针对配方中的有机胺成分进行了优化,优化后的吸收剂配方吸收再生性能均优于传统的5 mol/L乙醇胺吸收剂,循环吸收容量可达2.086 mol/kg,99%以上的CO<sub>2</sub>富集在水相,进入再生塔的吸收剂流量可减少约40%,富水相黏度低于10 mPa·s,理论再生能耗(以CO<sub>2</sub>计)为2.688 GJ/t,具有良好的工业化应用前景。

**[关键词]** 两相吸收剂; 化学吸收; 有机胺; CO<sub>2</sub>捕集; 燃煤烟气

**[引用本文格式]** 张琪悦, 方梦祥, 周康, 等. 燃煤烟气碳捕集两相吸收剂开发及其性能研究[J]. 热力发电, 2023, 52(4): 24-33. ZHANG Qiyue, FANG Mengxiang, ZHOU Kang, et al. Development and property study of two-phase absorbent for carbon capture in coal-fired flue gas[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(4): 24-33.

## Development and property study of two-phase absorbent for carbon capture in coal-fired flue gas

ZHANG Qiyue<sup>1</sup>, FANG Mengxiang<sup>1</sup>, ZHOU Kang<sup>1</sup>, WANG Tao<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>,  
GE Chunliang<sup>2</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>, LIU Fei<sup>1,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310000, China;  
2. Zhejiang Tiandi Environment Protection Technology, Hangzhou 310000, China;  
3. Zhejiang Energy R & D Institute Co., Ltd., Hangzhou 311121, China)

**Abstract:** Chemical absorption method is an effective way to capture CO<sub>2</sub> from flue gas of coal burning. Compared with conventional organic amine absorbents, two-phase absorbent can significantly reduce the regenerative energy consumption and the capture cost. A new type of two-phase sorbent is developed, which uses the physical solvent diethylene glycol dimethyl ether as split-phase agent, ethanolamine and hydroxyethyl ethylenediamine as the main agent, and its absorption regeneration performance, viscosity, water phase proportion and phase separation interval is tested. Moreover, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is carried out for the two phases in the sorbent to determine the composition and phase splitting mechanism. The organic amine composition in the formulation is optimized, and the results show that, the absorption and regeneration performance of the optimized absorbent

收稿日期: 2022-07-08 网络首发日期: 2022-08-23

基金项目: 浙江省“尖兵”研发攻关计划项目(2022C03040); 国家重点研发计划项目(2017YFB0603300)

Supported by: Pioneer R&D Program of Zhejiang Province (2022C03040); National Key Research and Development Program (2017YFB0603300)

第一作者简介: 张琪悦(1998), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为燃煤电厂碳捕集两相吸收剂开发, zqyue@zju.edu.cn.

通信作者简介: 方梦祥(1965), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为煤和生物质燃烧与气化、煤多联产、CO<sub>2</sub>化学吸收和富氧燃烧等, mxmfang@zju.edu.cn.

is better than that of the conventional 5 mol/L ethanolamine absorbent. The cyclic absorption capacity can reach 2.086 mol/kg, more than 99% of CO<sub>2</sub> is enriched in water phase, and the flow of the absorbent entering into the regenerator can be reduced by about 40%. The viscosity of the water-rich phase is lower than 10 mPa·s, the theoretical regeneration energy consumption is 2.688 GJ/t (calculated in CO<sub>2</sub>), indicating the new two-phase sorbent has a good industrial application prospect.

**Key words:** two-phase absorbent; chemical absorption; organic amine; carbon dioxide capture; coal-fired flue gas

碳捕集、利用和封存技术 (CCUS) 是实现碳中和重要技术路径之一, 能够有效降低化石燃料利用过程的碳排放水平<sup>[1]</sup>。在众多碳捕集技术中, 化学吸收法是应用最广、最为成熟的燃煤电厂烟气碳捕集技术之一, 国内外兴建的碳捕集示范工程大部分都是化学吸收法<sup>[2]</sup>。目前, 影响化学吸收碳捕集工业应用主要问题是捕集能耗高<sup>[3]</sup>、运行成本高<sup>[4-5]</sup>、投资大。因此, 开发新型低能耗吸收剂是降低化学吸收技术运行成本的有效方式。

在诸多新型 CO<sub>2</sub> 捕集吸收剂中, 两相吸收剂再生能耗与传统吸收剂相比明显降低且成本没有显著增加, 大多数已报道的两相吸收剂再生能耗 (以 CO<sub>2</sub> 计, 下同) 均在 2.8 GJ/t 以下<sup>[6-7]</sup>。两相吸收剂

指吸收剂溶液与 CO<sub>2</sub> 反应后或温度上升时, 会产生液液分相或液固分相现象, 在其中一相中富集绝大多数的 CO<sub>2</sub> (称为 CO<sub>2</sub> 富集相), 另一相则只含有极少量的 CO<sub>2</sub>。

再生时只取 CO<sub>2</sub> 富集相溶液进入再生装置再生, 另一相直接与再生后的富集相混合回到吸收塔, 从而降低再生过程中的溶液体积, 通过减少潜热和显热的方式降低再生能耗<sup>[8]</sup> (图 1)。由于在现有化学吸收系统研究中, 液固两相吸收剂没有很好的分离工艺<sup>[9]</sup>, 较难应用, 因此本文后续两相吸收剂均指液液两相吸收剂。两相吸收剂通常由分相剂、有机胺和水组成, 常见的分相剂包括有机胺分相剂和物理溶剂。

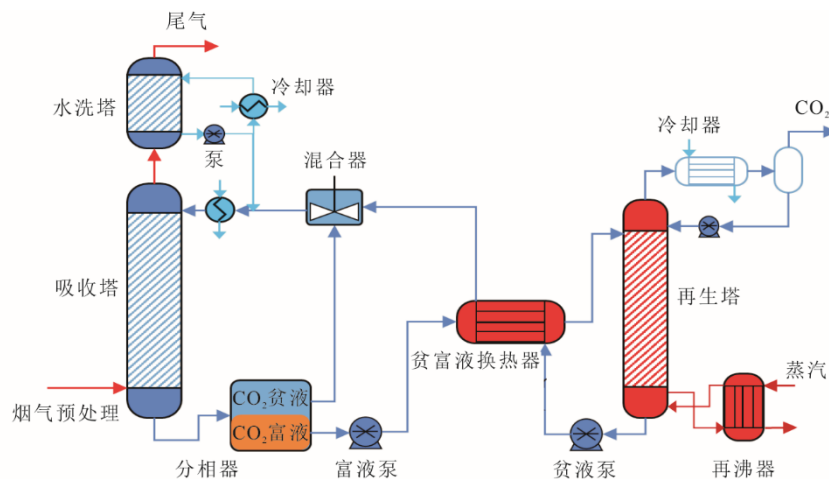


图 1 典型两相吸收工艺<sup>[6]</sup>

Fig.1 Typical two-phase absorption process<sup>[6]</sup>

有机胺类分相剂包括二乙氨基乙醇 (DEEA) 和 N,N-二甲基环己胺 (DMCA) 等。例如, Xu 等人<sup>[10]</sup>研究了 BDA/DEEA 配方两相吸收剂, 吸收容量 (摩尔分数, 下同) 达到 0.408; Ye 等人<sup>[11]</sup>开发的 TETA/DMCA 两相吸收剂, 再生能耗可降至 2.2 GJ/t。然而, DMCA 基两相吸收剂为吸收后升温分相, 需加热的溶液总量并未减少, 不能有效降低系统的总再生能耗<sup>[12]</sup>; DEEA 基两相吸收剂虽然是吸收后分相, 但 DEEA 自身挥发性较强, 在实际工程应用中会造成胺排放污染<sup>[13]</sup>、吸收剂损耗<sup>[14]</sup>等一系列问题。因

此, 物理溶剂基两相吸收剂被视作最有潜力的两相吸收剂之一。常见的用于碳捕集两相吸收剂的物理溶剂包括环丁砜<sup>[15-16]</sup>、正丙醇<sup>[17]</sup>、乙二醇<sup>[18]</sup>等。例如, Shen 等人<sup>[19]</sup>开发的以 AEP 为主剂、正丙醇作为分相剂的吸收剂配方, 其吸收容量可达 0.9, 再生能耗降至 2.74 GJ/t; Wang 等人<sup>[20]</sup>开发的 DETA/环丁砜两相吸收剂, 吸收速率为乙醇胺 (MEA) 的 2.0~3.3 倍, 再生能耗 3.0 GJ/t。

本研究通过前期预筛选实验, 选择吸收速率和吸收容量均较好的二元胺 N-2 (羟乙基) 乙二胺

(AEEA)与物理溶剂二乙二醇二甲醚(DEGDME)作为吸收剂配方,加入一定比例 MEA 以改善吸收剂再生性能。本文对这一新型两相吸收剂 MAD 分别进行醚质量分数和 MEA/AEEA 质量分数之比的优化,并对其吸收再生等性能进行测试。

## 1 实验系统与方法

### 1.1 实验仪器与试剂

实验所用药品有乙醇胺(MEA,纯度99%)、N-2(羟乙基)乙二胺(AEEA,纯度99%)、二乙二醇二甲醚(DEGDME,纯度99%),均来自阿拉丁公司。CO<sub>2</sub>(纯度99.999%)和N<sub>2</sub>(纯度99.995%)购于杭州今工物资有限公司。所用仪器有七星质量流量计(测量CO<sub>2</sub>量程0~500 mL,测量N<sub>2</sub>量程0~2.0 L)、北京华云仪器GHX-3010E1型CO<sub>2</sub>红外气体分析仪(量程0~15%,精度±0.4%)、宁波海曙亿恒仪器有限公司外循环恒温槽、江苏睿睿实验仪器设备有限公司低温恒温槽、杭州旌斐仪器科技有限公司DF101型集热式磁力搅拌器、BL-1000型电子皂膜流量计(量程1~1 000 mL/min,准确度1%)、Brookfield Viscometer DV-II+ Pro型旋转流变仪(精度0.01 mPa·s)等。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 鼓泡吸收实验

吸收实验采用鼓泡吸收瓶进行鼓泡吸收。吸收瓶与实验装置结构如图2所示。

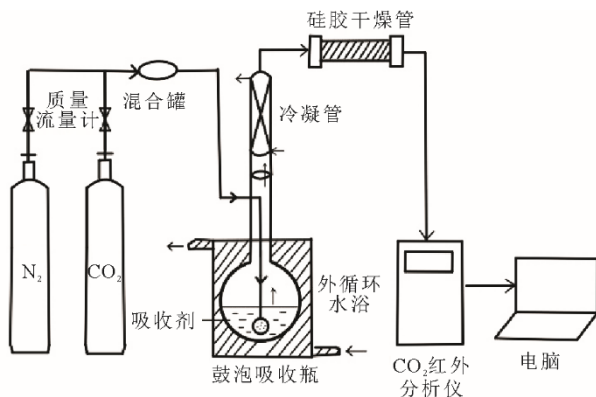


图2 鼓泡吸收实验装置示意  
Fig.2 Schematic diagram of the bubble absorption experimental apparatus

吸收瓶中预装100.00 g吸收剂。N<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>气体通过质量流量计控制流量,设置N<sub>2</sub>流量为880 mL/min,CO<sub>2</sub>流量为120 mL/min。N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>在气体混合罐中混合均匀后,经鼓泡球鼓泡实现与吸收瓶中吸收

剂的充分反应。吸收后尾气经干燥管干燥后进入红外气体分析仪进行CO<sub>2</sub>质量分数实时测定和记录。吸收实验结束后,将吸收饱和的吸收剂倒入分液漏斗静置10 min后进行分相操作,采用负荷滴定装置分别测定有机相和水相中CO<sub>2</sub>质量分数。

#### 1.2.2 再生实验

再生实验装置如图3所示。

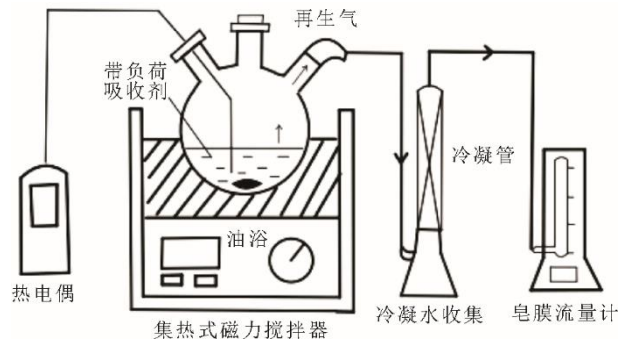
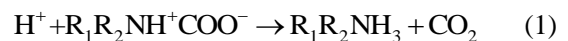


图3 再生实验装置示意  
Fig.3 Schematic diagram of the regeneration experimental apparatus

三颈烧瓶置于油浴锅中,瓶底使用磁力转子搅拌。实验时三颈烧瓶提前预热,将100.00 g吸收饱和的吸收剂水相迅速倒入三颈烧瓶中,溶液温度使用热电偶实时测量,再生气通过5℃冰水浴冷凝后,经过电子皂膜流量计测量瞬时流量并记录,即为瞬时CO<sub>2</sub>再生量。电子皂膜流量计示数低于10 mL/min视为再生结束,停止实验,待溶液冷却后采用滴定分析装置测定溶液负荷,即为贫液负荷。

溶液负荷采用CO<sub>2</sub>负荷滴定分析装置测定。原理为过量硫酸与样品反应,置换出全部的CO<sub>2</sub>气体。反应公式为:



分别用移液枪在反应瓶内室加入1 mL 5 mol/L硫酸,外室加入0.5 mL样品,称量并记录样品质量 $m$ ,塞好反应瓶口橡胶塞,使水位瓶与滴定管内液面持平,记录此时滴定管内读数 $V_0$ ,缓缓倾倒反应瓶,使内室硫酸流入外室,与样品充分反应,振荡,待反应完毕后再次使水位瓶与量气管内液面持平,记录此时滴定管读数 $V$ 。则反应过程中生成的CO<sub>2</sub>标准体积 $V_1$ 为:

$$V_1 = \frac{T_0}{T_0 + T} \times \frac{p}{p_0} \times (V - V_0) \times \frac{p - p_w}{p} \quad (2)$$

式中: $T_0$ 为标准状态温度273.15 K; $T$ 为室温,℃; $p_0$ 为标准状态气压,取值101.3 kPa; $p$ 为测量时大

气压, kPa;  $p_w$  为温度  $T$  时水蒸气的饱和分压, kPa。

由于酸碱中和反应过程中, 样品质量与体积均会发生变化, 本文以 1 kg 无负荷吸收剂中  $\text{CO}_2$  的摩尔数  $x$  (单位为 mol/kg) 作为衡量吸收剂负荷的参数, 定义为净吸收剂负荷。经换算可得:

$$x = \frac{1\ 000V_1}{V_m \times m - M_{\text{CO}_2} \times V_1} \quad (3)$$

式中:  $V_m$  为标准气体 (273.15 K、101 kPa) 摩尔体积, 取值 22.4 L;  $M_{\text{CO}_2}$  为  $\text{CO}_2$  摩尔质量, 取值 44 g。该装置与文献[21]中所使用装置一致。

### 1.2.3 黏度

吸收剂黏度采用旋转流变仪测定, 外循环油浴锅控制温度, 热电偶实时测定溶液温度。

### 1.2.4 核磁共振光谱分析

采用核磁共振光谱 (NMR) 定量分析两相吸收剂有机相和水相的组成。样品采用氧化氙锁场, 1,4-二氧六环作为内标物。配制质量分数 11% 1,4-二氧六环的氧化氙溶液作为内标溶液, 核磁共振管中内标溶液与样品质量比约为 1:1, 使用精密电子天平分别测量并记录内标溶液和样品质量。所用核磁共振仪器为安捷伦 600 MHz 核磁共振光谱仪, 测量频率 50 Hz, 设置延迟时间  $D_1=60$  s, 扫描次数 300 次。采用 MestReNova 软件处理所得核磁共振光谱图。

### 1.2.5 4 m<sup>3</sup>/h 化学吸收实验台再生能耗测试

使用本课题组搭建的 4 m<sup>3</sup>/h 化学吸收实验台进行新型吸收剂的再生能耗计算, 实验台如图 4 所示。



图 4 4 m<sup>3</sup>/h 化学吸收实验台

Fig.4 Picture of the 4 m<sup>3</sup>/h chemical absorption test bench

该实验台承载总溶液量 30 L, 设计处理烟气流 4 m<sup>3</sup>/h, 再生塔最大加热功率 3 kW。实验时用质量

流量计控制气体流量, 采用空气压缩机压缩的空气代替  $\text{N}_2$  与  $\text{CO}_2$  气体按比例混合, 即为质量分数 12%  $\text{CO}_2$  模拟烟气。再生能耗计算公式为:

$$Q_R = W_h / M_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

式中:  $Q_R$  为直接计算得到的再生能耗, kJ/t;  $W_h$  为化学吸收系统额定加热功率, kW;  $M_{\text{CO}_2}$  为单位时间 (s) 再生的  $\text{CO}_2$  质量, kg/s。再生气流量使用湿式气体流量计测定。

由于实验台再生塔采用电加热方式, 实际能耗高于工业运行中的蒸汽能耗。本实验中, 通过比较实验台实验中新型两相吸收剂与 5 mol/L MEA 的实际能耗以获得新型两相吸收剂的再生能耗。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 MAD 吸收剂性能研究

#### 2.1.1 醚质量分数对 MAD 吸收剂分相性能影响

为了确定适合分相的 DEGDME 质量比, 选取 25% AEEA 作为主剂, DEGDME 质量分数分别为 20%、30%、40%、50%、60% 进行吸收实验。定义水相占比为吸收剂水相占总体积或总质量的百分比。配制溶液时发现, 当 DEGDME 质量分数低于 40% 时, 无负荷吸收剂为均相; 当 DEGDME 质量分数高于 50%, 吸收剂在吸收  $\text{CO}_2$  前就已呈分相状态。不同质量分数醚吸收剂吸收饱和后水相占比如图 5 所示。

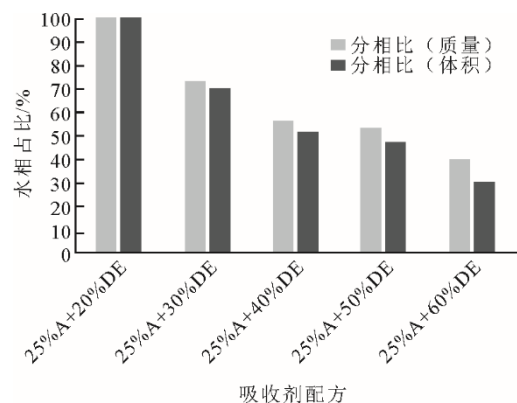


图 5 不同醚质量分数吸收剂饱和和负荷下水相占比  
Fig.5 Proportion of water phase in saturated load of the absorbent with different mass fractions of ether

图 5 中: A 表示 AEEA; DE 表示 DEGDME。由图 5 可知: 当 DEGDME 质量分数为 20% 时, 吸收剂无分相现象产生; 当 DEGDME 质量分数高于 30% 时, 随着醚质量分数升高, MAD 吸收剂水相质量和体积占比均呈降低趋势。由于实际运行中, 吸

收前分相的吸收剂不能很好地适用于现有的化学吸收系统,因此本研究选用吸收前不分相,吸收后分相的质量分数 40%DEGDME 进行下一步研究。

### 2.1.2 吸收再生性能研究

本研究选取总有机胺 (ME+AEEA): DEGDME:水质量分数配比为 25%:40%:35%。不同配方吸收剂具体成分及质量分数见表 1, M 表示 MEA。

表 1 不同配方 MAD 吸收剂具体组成及其简称 w/%  
Tab.1 Specific composition and abbreviation of the absorbent MAD of different formulations

配方	AEEA	MEA	DEGDME	水
25%A	25	0	40	35
5%M+20%A	20	5	40	35
10%M+15%A	15	10	40	35
15%M+10%A	10	15	40	35
20%M+5%A	5	20	40	35
25%M	0	25	40	35

不同配比的 MAD 吸收剂吸收曲线如图 6 所示。吸收时间和工况一致条件下,吸收剂负荷越高,吸收剂对 CO<sub>2</sub> 的吸收速率越快。由图 6 可见: 5%M+20%A、10%M+15%A、15%M+10%A 3 个配方吸收速率与吸收饱和和负荷均较高,在吸收性能上优于 30%MEA; 25%A 配方虽然饱和负荷与 30%MEA 基本持平,但前期吸收速率较慢;当 MAD 吸收剂配方中 MEA 质量分数继续升高,由于受到总胺浓度的限制,其吸收速率和饱和负荷均低于 30%MEA。

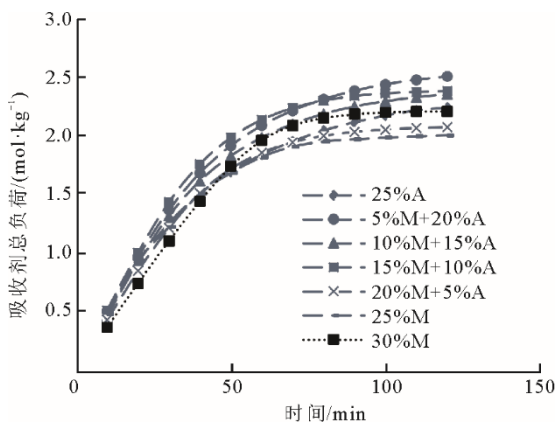


图 6 MAD 吸收剂吸收过程负荷变化  
Fig.6 Load changes during absorption of the MAD absorbent

不同配比的 MAD 吸收剂再生曲线如图 7 所示。由图 7 可见: 25%A 配方再生效果略低于 25%M, 只有 39.49%的 CO<sub>2</sub> 被回收;加入 MEA 后,两相吸

收剂水相再生率明显提升,且随着 MEA 质量分数的提高呈先上升后下降的趋势。其中,10%M+15%A 与 15%M+10%A 的再生效果最好,再生率分别达到 60.1%和 55.12%,约为 25%A 的 1.4~1.5 倍,再生速率也明显优于其他配方。可见 MEA 的加入明显提高了吸收剂的再生率与再生速率,MEA 与 AEEA 在再生性能方面表现出明显的协同作用。

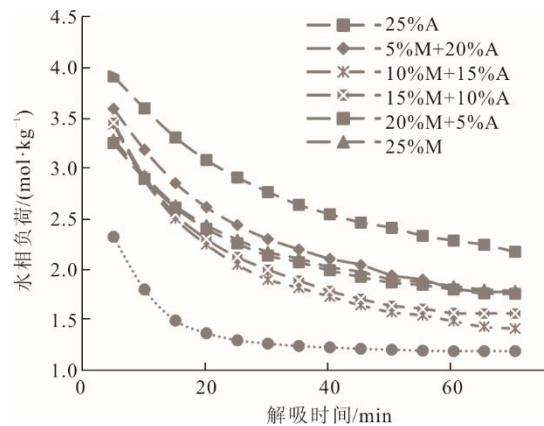


图 7 MAD 吸收剂再生过程负荷变化  
Fig.7 Load changes during regeneration of the MAD absorbent

表 2 为不同配方富液有机相和水相的负荷与循环容量。在 MAD 吸收剂配方中,由于 CO<sub>2</sub> 与 DEGDME 之间只存在物理吸收,没有化学吸收过程,而上层溶液的主要成分为 DEGDME,当 CO<sub>2</sub> 负荷达到分相负荷后,各配方 99%以上的 CO<sub>2</sub> 富集在吸收剂下相(水相)中,上相(有机相)只有微量的 CO<sub>2</sub> 存在。在总有机胺质量分数不变的条件下,加入 MEA 后,再生效果明显提高,水相循环容量由 25%A 的 1.433 mol/kg 升至 10%M+15%A 的 2.086 mol/kg,之后随着 MEA 比例的升高而下降。

表 2 不同配方富液有机相、水相负荷与循环容量  
Tab.2 The rich liquid organic phase, water phase load and circulation capacity of different formulations

配方	负荷/(mol·kg <sup>-1</sup> )			水相负荷占比/%
	有机相	水相	循环容量	
25%A	0.013 8	3.645	1.433	99.70
5%M+20%A	0.015 6	3.731	1.620	99.65
10%M+15%A	0.013 5	3.493	2.086	99.63
15%M+10%A	0.013 0	3.524	1.872	99.67
20%M+5%A	0.025 5	3.426	1.711	99.68
25%M	0.012 8	3.169	1.666	99.65

### 2.1.3 分相负荷与水相占比

不同配方 MAD 吸收剂分相区间如图 8 所示。

图 8 中，分相负荷指能够使吸收剂发生液液分相现象时的最低负荷；饱和负荷指模拟烟气 CO<sub>2</sub> 质量分数为 12% 条件下，该吸收剂所能达到的最高负荷。

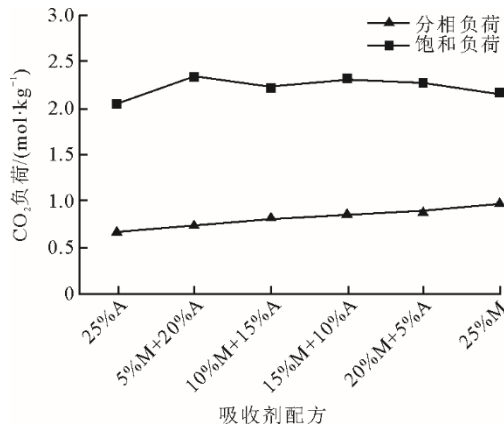


图 8 不同配方 MAD 吸收剂分相区间比较  
Fig.8 Comparison of phase interval between different MAD absorbent formulations

由图 8 可见：MAD 吸收剂分相负荷普遍偏低，且随 MEA 质量分数提高明显呈增大的趋势；MAD 吸收剂饱和负荷与传统 MEA 吸收剂 (2.22 mol/kg) 相比基本持平，且随着配方中 MEA 质量分数的提高呈先升高后降低的趋势。由此推测，MEA 与 AEEA 在与 CO<sub>2</sub> 反应过程中呈协同作用，MEA 加入体系后一定程度上促进了 AEEA 分子结构中仲胺的反应进程，但由于 MEA 为一元胺，理论吸收容量低于二元胺 AEEA，因此后期随着 MEA 质量分数提高，吸收剂总吸收负荷降低。

图 9 为 MAD 吸收剂水相占比。

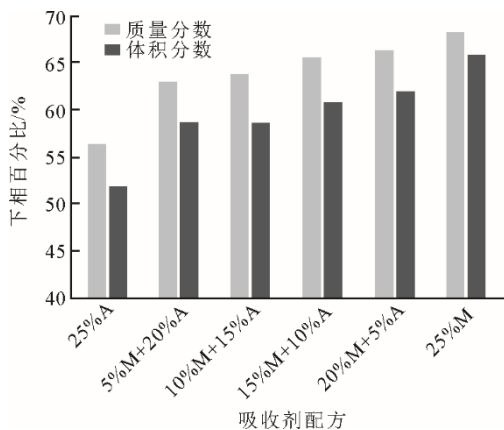


图 9 MAD 吸收剂水相占比  
Fig.9 Water phase proportions of the MAD absorbent

由图 9 可知：MAD 吸收剂质量比与体积比在加入 MEA 后提升明显；与 25%A 配方相比，

5%M+20%A 配方的水相质量分数提升了 11.8%，且随着 MEA 比例的提升而稳步升高。两相吸收剂在实际工艺运行中，只将富水相打入再生塔进行再生，减少了再生塔的液体流量，降低再生过程的蒸发潜热和显热，从而降低化学吸收系统的再生能耗。因此，水相占比越低，再生能耗降低越明显。对于两相吸收剂，较低的水相占比对其实际应用有着明显优势。

2.1.4 黏度

对于两相吸收剂，由于工艺上只需将富水相打入再生塔进行再生，富水相黏度对系统稳定运行有着极大影响。不同 MAD 吸收剂黏度如图 10 所示。

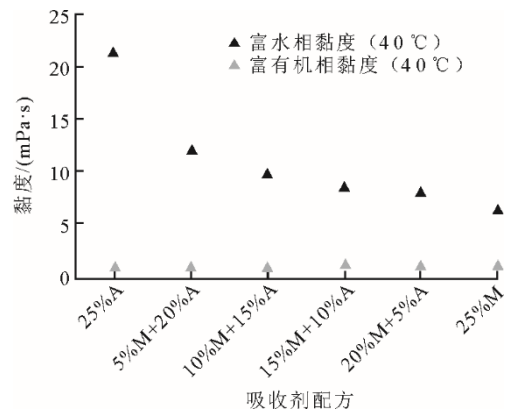
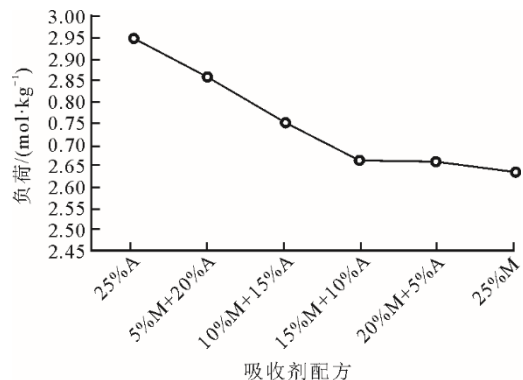


图 10 40 °C 条件下 MAD 吸收剂两相黏度  
Fig.10 The two-phase viscosity of MAD absorbent at 40 °C

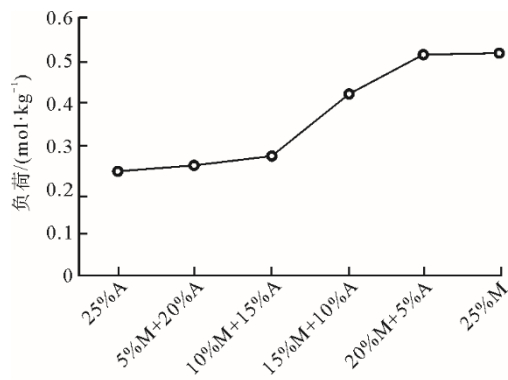
由图 10 可见：MAD 吸收剂的富水相黏度随 MEA 质量分数的提高而呈现下降的趋势，且 MEA 的加入对 MAD 吸收剂黏度降低有着明显效果；当将 AEEA 全部替换为 MEA 时，40 °C 条件下黏度可由 21.52 mPa·s 降至 6.55 mPa·s，略高于 30%MEA (2.92 mPa·s) [22]，但明显低于 DEEA 与 DMCA 型两相吸收剂 [12,23]。化学吸收系统的工业装置一般选用离心泵输送液体，离心泵的黏度适用范围较小，一般输送液体黏度小于 100 mPa·s；当黏度大于 20 mPa·s 时，离心泵效率下降，相同流量下需要更大的功率以满足需求，提高了化学吸收系统的运行能耗。因此，对于两相吸收剂，其富水相黏度以不超过 20 mPa·s 为宜。

2.1.5 核磁共振光谱分析

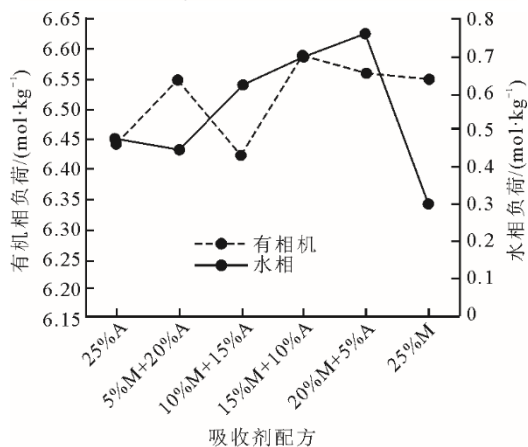
对不同配方 MAD 吸收剂饱和溶液的水相和有机相分别进行核磁共振光谱 (NMR) 13C 分析，得到样品中有机胺、DEGDME、碳酸根/碳酸氢根及水等的组分浓度如图 11 和表 3。



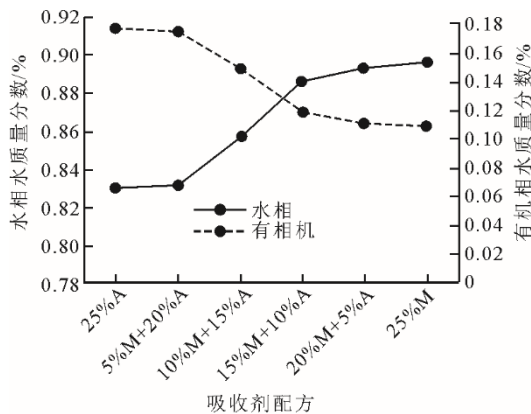
a) 水相氨基甲酸盐浓度变化



b) 水相碳酸氢根浓度变化



c) 两相DEGDME浓度变化



d) 两相水质量分数变化

图 11 NMR 分析结果

Fig.11 The NMR analysis results

表 3 MAD 吸收剂水相有机胺成分浓度  
Tab.3 The aqueous phase organic amine component concentration of the MAD absorbent

配方	MEA 浓度/(mol·kg <sup>-1</sup> )	AEEA 浓度/(mol·kg <sup>-1</sup> )
25%A	0	2.78
5%M+20%A	1.31	2.04
10%M+15%A	2.36	1.75
15%M+10%A	3.33	1.16
20%M+5%A	4.31	0.59
25%M	5.14	0

由谱图可知,饱和负荷下,不同配方 MAD 吸收剂两相组成相似,绝大多数有机胺组分、氨基甲酸盐和碳酸氢根、部分 DEGDME 以及大部分水存在于水相中,有机相主要是物理溶剂 DEGDME 和少量的水,几乎不含 MEA 和 DEEA。这与前期酸碱滴定法测负荷得到的结论一致。由于有机相中有有机胺成分过低或无法检出,表 3 未列出有机相中有有机胺组分的浓度。

由图 11a)、图 11b)可以看出:饱和负荷下,MAD 吸收剂水相中氨基甲酸盐浓度随配方中 AEEA 浓度降低而减小,碳酸氢根浓度随 MEA 浓度升高而增大,侧面证明了 AEEA 与 CO<sub>2</sub> 反应产物以氨基甲酸盐为主;MEA 与 CO<sub>2</sub> 的反应与 AEEA 相比会生成更多的碳酸氢根,25%M 配方生成的碳酸氢根为 25%A 的 2 倍以上,而氨基甲酸盐仅为后者的 89.3%。碳酸氢根与氨基甲酸盐相比,更容易分解再生 CO<sub>2</sub>,因此含 MEA 的 MAD 吸收剂再生率较高。由图 11c)可以看出,两相中 DEGDME 浓度波动较大,推测其不仅与配方中有机胺组成有关,还与溶液总负荷和水相占比有关。由图 11d)可以看出,随着配方中 MEA 比例升高,水从有机相转移至水相,这可能是水相占比随 MEA 比例升高而升高的主要原因。富水相中含有过多的水,会导致再生时溶液潜热升高,对两相吸收剂再生能耗的降低产生不利影响。

## 2.2 MAD-1 吸收剂性能研究

### 2.2.1 MAD-1 吸收剂水相占比

基于前述不同配比 MAD 吸收剂的基础性能比较,10%M+15%A 和 15%M+10%A 2 个配方吸收速率、解吸速率、再生率和水相占比等性能均较为优秀。但 15%M+10%A 贫富液负荷均高于 10%M+10%A,高负荷会导致吸收剂水相氨基甲酸盐浓度升高,从而直接导致设备腐蚀<sup>[24]</sup>、吸收剂降解<sup>[25]</sup>等一系列问题。因此,本文选取整体负荷偏低但再生

率较高的 10%M+15%A 配方进行下一步研究, 记为 MAD-1 吸收剂。配制不同负荷 MAD-1 吸收剂, 其水相占比与负荷变化趋势如图 12 所示。

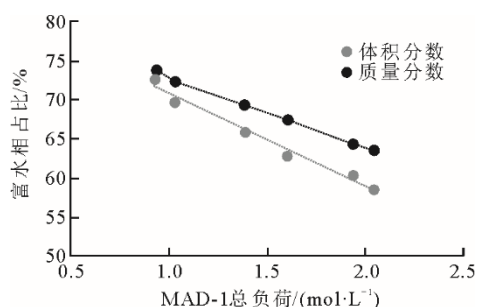


图 12 MAD-1 吸收剂水相占比与负荷关系  
Fig.12 Relationship between water phase proportion of MAD-1 absorbent and load

实验发现, MAD-1 吸收剂总负荷为 0.814 mol/L 时, 溶液不发生液液分相现象; 当吸收剂总负荷达到 0.924 mol/L 时, 溶液发生分相; 当吸收剂吸收饱和, 溶液的液液分相现象仍存在。MAD-1 吸收剂水相占比与负荷关系如图 12 所示。由图 12 可以看出, 随着总负荷的提高, MAD-1 吸收剂的水相质量分数与体积分数均呈线性下降趋势, 水相质量分数由开始分相的 73.9% 降低至最终的 63.69%。这与已有的有机胺型两相吸收剂相反<sup>[26-27]</sup>。DEEA 与 DMCA 作为分相剂的两相吸收剂配方, 水相占比会随着负荷的升高而呈升高趋势, 如 Liu 等人<sup>[28]</sup>开发的以 DEEA 作为分相剂的 DAH 配方, 水相占比由开始分相时的小于 40% 升至饱和负荷下的 80%。一方面, 由于两相吸收剂的工业应用中, 仅需将富水相打入再生塔中进行再生, 较小的水相占比有利于降低再生塔中的溶液流量, 从而降低系统总再生能耗。另一方面, 再生气量一定的条件下, 吸收剂负荷越高, 反应平衡越容易向再生方向进行, 这同时也直接降低了系统再生能耗。因此, MAD-1 型吸收剂与有机胺型两相吸收剂相比, 理论上具有更低的系统再生能耗, 能够进一步降低化学吸收技术的运行成本。

### 2.2.2 MAD-1 吸收剂黏度

由于化学吸收工艺中吸收塔温度一般为 40 °C 左右, 而溶液黏度随温度升高呈降低趋势, 因此选取 40 °C 条件下 MAD-1 吸收剂富液两相黏度随负荷变化趋势进行研究, 其结果如图 13 所示。由图 13 可以看出, 当吸收剂无负荷时, 溶液为均相, 黏度为 3.95 mPa·s。吸收剂富水相黏度与总负荷呈

正相关, 这是由于有机胺与 CO<sub>2</sub> 反应产物氨基甲酸盐会显著提高溶液的黏度, 负荷越高, 氨基甲酸盐浓度越高, 溶液黏度越高。但直至饱和负荷, MAD-1 吸收剂富水相黏度均未超过 10 mPa·s。这一趋势与 Liu 等人<sup>[14]</sup>研究的 DAH 吸收剂相符。值得注意的是, 现有有机胺型两相吸收剂富水相黏度普遍较高, 如 DAH 吸收剂饱和负荷下黏度为 114.3 mPa·s<sup>[29]</sup>, TETA-DEEA 吸收剂饱和和负荷富相黏度高达 1 505.0 mPa·s<sup>[30]</sup>。在工业运行中, 过高的黏度会降低贫富液换热器的换热系数, 增大吸收塔传质阻力, 同时增大设备如富液泵等的运行压力, 对系统的运行产生不利影响。因此, MAD-1 吸收剂与其他两相吸收剂相比, 在黏度上具有显著优势。富有机相黏度相对比较稳定, 与负荷无明显关联, 推测是由于 MAD 吸收剂上层成分以分相剂 DEGDM 为主, 且几乎不含氨基甲酸盐成分, 因此其黏度不会受吸收剂总负荷影响。

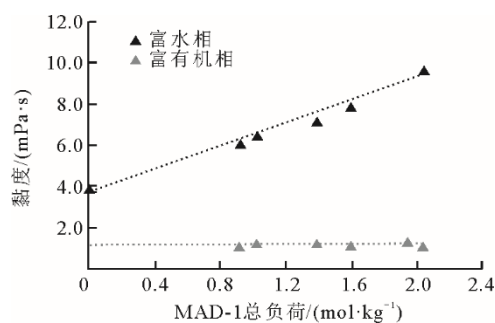


图 13 MAD-1 吸收剂富液黏度随负荷变化 (40 °C)  
Fig.13 Changes of the rich liquid viscosity of MAD-1 absorbent with load (40 °C)

### 2.2.3 MAD-1 吸收剂再生性能

对 MAD-1 吸收剂不同再生温度下的再生曲线与循环容量进行了实验研究, 结果如图 14 和表 4 所示。由图 14 和表 4 可见: 在 80~110 °C 油浴再生温度内, 再生率与温度有着显著关联; 在油浴温度为 80 °C 时, MAD-1 吸收剂几乎不发生再生现象; 110 °C 与 120 °C 相比, 再生速率和循环容量没有显著差异, 再生过程中的溶液温度略低于 120 °C, 但再生过程中收集的冷凝水量约为 120 °C 条件下的 1/2。这说明再生温度升至一定条件后, 继续升高温度, 对 MAD-1 的再生速率无明显影响; 但由于大量的水蒸发, 会间接增加其再生能耗。值得注意的是, 油浴加热与化学吸收系统再生塔加热相比, 散热较为严重, 实际运行时, 再生塔温度低于实验所需的油浴温度。

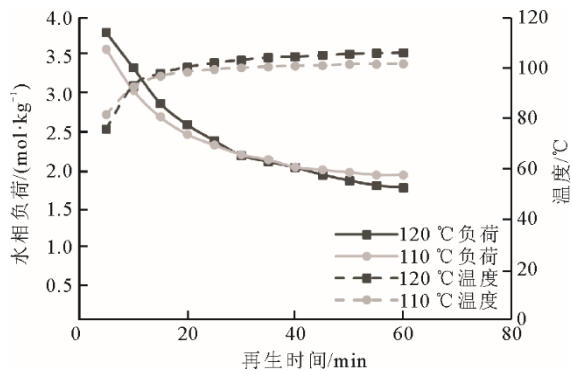


图 14 不同温度 MAD-1 吸收剂再生曲线  
Fig.14 Regeneration curves of MAD-1 absorbent at different temperatures

表 4 MAD-1 吸收剂不同温度下再生情况  
Tab.4 Regeneration situation of MAD-1 absorbent at different temperatures

油浴温度/°C	循环容量/(mol·kg <sup>-1</sup> )	再生率/%
80	0.074	2.00
90	0.574	15.48
100	1.258	33.93
110	2.374	61.98
120	2.445	63.84

#### 2.2.4 4 m<sup>3</sup>/h 化学吸收实验台再生能耗

在 4 m<sup>3</sup>/h 化学吸收实验台上进行了 MAD-1 吸收剂连续运行实验, 累计连续运行时间 24 h。最佳实验工况及其对应的再生能耗见表 5。

4 m<sup>3</sup>/h 模拟烟气 CO<sub>2</sub> 化学吸收实验台的结果与实际工业应用相比有一定差距。实验台吸收塔和再生塔塔高较小, 按设计指标运行, 模拟烟气在塔中停留时间仅为 5 s, 而实际示范工程中烟气在塔中停留时间可达 10~15 s。这使得实验台运行中, 吸收剂在吸收塔内很难达到吸收平衡, 捕集率与实际工业应用中相比偏低。此外, 由于实验台采用电加热, 再生侧散热较大, 使得实际再生能耗偏高。因此在计算吸收剂再生能耗时, 采用实际再生能耗与实验台 5 mol/L MEA 最优工况下实际再生能耗的差值作为衡量吸收剂再生能耗的标准。

表 5 4 m<sup>3</sup>/h 化学吸收系统运行参数及结果

Tab.5 Operation parameters and results of 4 m<sup>3</sup>/h chemical absorption system

项目	数值
液相流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.68
气体流量/(L·min <sup>-1</sup> )	60
再生气流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	8.73
再生塔加热功率/kW	1.05
捕集率/%	87.3
直接再生能耗/(GJ·t <sup>-1</sup> )	4.221
最优工况 MEA 再生能耗/(GJ·t <sup>-1</sup> )	5.233

由表 5 可知: 当液相流量为 0.68 L/min 时, MAD-1 吸收剂具有最低再生能耗, 折合理论再生能耗为 2.688 GJ/t; 同时, 对于质量分数为 12% 的 CO<sub>2</sub> 模拟烟气捕集率达到 85% 以上, 再生能耗与 MEA 相比降低了 27.3%。在连续运行过程中, MAD-1 吸收剂贫富液负荷与循环容量基本一致, 且分相现象未消失, 说明 MAD-1 吸收剂吸收再生以及分相性能稳定。

### 3 结 论

1) 本文首次提出将物理溶剂 DEGDME 作为分相剂, 并与 MEA 和 AEEA 作为主剂的混合胺复配得到两相吸收剂, 进行了吸收再生实验、分相性能和物性测定, 发现 MEA 的引入能够明显改善 AEEA/DEGDME/H<sub>2</sub>O 体系的吸收和再生性能, 降低富水相黏度, 但对水相占比有不利影响。

2) 对分相后的两相进行核磁共振分析, 发现有有机相主要成分为 DEGDME 和少量的水, 有机胺和 99% 以上的 CO<sub>2</sub> 均富集在水相中。MEA 比例的升高明显提升 MAD 吸收剂富水相中的碳酸根/碳酸氢根浓度, 降低氨基甲酸盐浓度。

3) 筛选得到综合性能较优的 MAD-1 吸收剂配方, 其吸收速率与再生速率均高于 5 mol/L MEA, 饱和负荷与 5 mol/L MEA 基本持平, 再生率可达 60% 以上, 分相后富水相体积小于总体积的 60%, 富水相黏度小于 10 mPa·s, 明显小于现有的两相吸收剂。该吸收剂能够实现在 4 m<sup>3</sup>/h 化学吸收实验台上连续运行, 且吸收再生以及分相性能稳定。实验结果表明该吸收剂与 5 mol/L 乙醇胺相比, 能够降低 27.3% 的再生能耗, 富水相循环容量提高 80% 以上; 能够明显降低再生能耗与吸收塔规模, 从而降低化学吸收系统的建造和运行成本, 在燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 捕集方向具有很高潜力。

#### [参 考 文 献]

- [1] LIU H J, WERE P, LI Q, et al. Worldwide status of CCUS technologies and their development and challenges in China[J]. Geofluids, 2017, 2017: 1-25.
- [2] LI Q, CHEN Z A, ZHANG J T, et al. Positioning and revision of CCUS technology development in China[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 46: 282-293.
- [3] OCHEDI F O, YU J, YU H, et al. Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(1): 77-109.
- [4] FANG M, YI N, DI W, et al. Emission and control of flue gas pollutants in CO<sub>2</sub> chemical absorption system-a

- review[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 93: 102904.
- [5] GOFF G S, ROCHELLE G T. Oxidative degradation of aqueous monoethanolamine in CO<sub>2</sub> capture systems under absorber conditions[C]. Gale J, Kaya Y. *Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, 2003: 115-120.
- [6] 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 CO<sub>2</sub> capture[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020: 1.
- [7] ZHICHENG X, SHUJUAN W, BO Z, et al. Study on potential biphasic solvents: absorption capacity, CO<sub>2</sub> loading and reaction rate[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 494-498.
- [8] YOU J K, LEE W Y, KIM J Y, et al. Screening of biphasic solvents for energy efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 2096-2102.
- [9] GAO X, LI X, CHENG S, et al. A novel solid-liquid 'phase controllable' biphasic amine absorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132932.
- [10] XU Z, WANG S, CHEN C. Kinetics study on CO<sub>2</sub> absorption with aqueous solutions of 1,4-butanediamine, 2-(diethylamino)-ethanol, and their mixtures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(29): 9790-9802.
- [11] YE Q, WANG X, LU Y. Screening and evaluation of novel biphasic solvents for energy-efficient post-combustion CO<sub>2</sub> capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 39: 205-214.
- [12] TZIRAKIS F, TSIVINTZELIS I, PAPADOPOULOS A I, et al. Experimental investigation of phase change amine solutions used in CO<sub>2</sub> capture applications: Systems with dimethylcyclohexylamine (DMCA) and N cyclohexyl-1,3-propanediamine (CHAP) or 3-methylaminopropylamine (MAPA)[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 109: 103353.
- [13] LIU F, QI Z, FANG M, et al. Evaluation on water balance and amine emission in CO<sub>2</sub> capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 112: 103487.
- [14] LIU F, ROCHELLE G T, FANG M, et al. Volatility of 2-(diethylamino)-ethanol and 2-((2-aminoethyl) amino) ethanol, a biphasic solvent for CO<sub>2</sub> capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 106: 103257.
- [15] WANG R, JIANG L, LI Q, et al. Energy-saving CO<sub>2</sub> capture using sulfolane-regulated biphasic solvent[J]. *Energy*, 2020, 211: 118667.
- [16] WANG L, ZHANG Y, WANG R, et al. Advanced monoethanolamine absorption using sulfolane as a phase splitter for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14556-14563.
- [17] WANG R, YANG Y, WANG M, et al. Energy efficient diethylenetriamine-1-propanol biphasic solvent for CO<sub>2</sub> capture: Experimental and theoretical study[J]. *Applied Energy*, 2021, 290: 116768.
- [18] ZHANG W, JIN X, TU W, et al. Development of MEA-based CO<sub>2</sub> phase change absorbent[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 316-323.
- [19] SHEN L, LIU F, SHEN Y, et al. Novel biphasic solvent of AEP/1-propanol/H<sub>2</sub>O for CO<sub>2</sub> capture with efficient regeneration performance and low energy consumption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 270: 118700.
- [20] WANG L, YU S, LI Q, et al. Performance of sulfolane/DETA hybrids for CO<sub>2</sub> absorption: phase splitting behavior, kinetics and thermodynamics[J]. *Applied Energy*, 2018, 228: 568-576.
- [21] 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.
- [22] WEILAND R H, DINGMAN J C, CRONIN D B, et al. Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions and their blends[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1998, 43(3): 378-382.
- [23] 徐志成, 王淑娟, 陈昌和. BDA/DEEA 两相吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 的研究[J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(5): 993-997.  
XU Zhicheng, WANG Shujuan, CHEN Changhe. CO<sub>2</sub> absorption by BDA/DEEA biphasic solvents[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, 34(5): 993-997.
- [24] 叶叙, 张欢, 汪丽, 等. 新型高负载 CO<sub>2</sub> 吸收剂开发与中试研究[J]. *热力发电*, 2022, 51(5): 89-96.  
YE Yi, ZHANG Huan, WANG Li, et al. Development and pilot scale study of NICE absorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Thermal Power Generation*, 2022, 51(5): 89-96.
- [25] MAZARI S A, ABRO R, BHUTTO A W, et al. Thermal degradation kinetics of morpholine for carbon dioxide capture[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(3): 103814.
- [26] WANG L, AN S, LI Q, et al. Phase change behavior and kinetics of CO<sub>2</sub> absorption into DMBA/DEEA solution in a wetted-wall column[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 681-687.
- [27] ARSHAD M W, VON SOLMS N, THOMSEN K, et al. Heat of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of DEEA, MAPA and their mixture[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1532-1542.
- [28] 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 CO<sub>2</sub> capture[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(12): 3594-3602.
- [29] LIU F, FANG M, YI N, et al. Research on alkanolamine-based physical-chemical solutions as biphasic solvents for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11389-11398.
- [30] WANG L, LIU S, WANG R, et al. Regulating phase separation behavior of a DEEA-TETA biphasic solvent using sulfolane for energy-saving CO<sub>2</sub> capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12873-12881.

(责任编辑 刘永强)