

DOI: 10.19666/j.rlfed.202412271

# MCA/EG 空间位阻非水体系碳捕集性能及机理研究

范永胜<sup>1</sup>, 龚海艇<sup>2</sup>, 李 隹<sup>2</sup>, 陈 臻<sup>2</sup>, 高晓艺<sup>1,3</sup>,  
李目一<sup>3</sup>, 李小珊<sup>3</sup>, 张立麒<sup>3</sup>

(1. 国家能源集团江苏电力有限公司, 江苏 南京 210024;

2. 国家能源集团泰州发电有限公司, 江苏 泰州 225327;

3. 华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**[摘 要]** 碳捕集、利用与封存技术是我国实现“双碳”目标的重要途径, 其中非水吸收剂具有巨大的节能潜力, 且适配现有吸收法混胺反应器, 具有较大应用潜力, 但存在 CO<sub>2</sub> 饱和溶液黏度大、循环负荷低等问题。对此, 以仲胺 MCA 为吸收组分, EG 为有机溶剂, 构建了低黏度、低温再生非水吸收体系, 并考察了 MCA/EG 的吸收、再生性能。结果表明: 3 mol/L MCA/EG 吸收剂的吸收负荷可达 2.14 mol/L, 黏度仅为 44.19 mPa·s; 在 40 °C 吸收 30 min、80 °C 再生 25 min 条件下, 循环负荷高达 0.98 mol/L, 为质量分数为 30% 的 MEA/H<sub>2</sub>O 溶液在 105.5 °C 再生条件下循环负荷的 1.46 倍。通过 C80 微量热仪测试得到吸收剂的反应热为 -82.85 kJ/mol, 低于 MEA/H<sub>2</sub>O 溶液。结合 <sup>13</sup>C NMR 与量子化学计算, 探究了吸收剂捕集 CO<sub>2</sub> 的反应机理, 发现 MCA 的空间位阻效应降低了反应产物的稳定性, 使氨基甲酸酯与 EG 进一步反应转化为烷基碳酸酯, 降低了再生难度, 实现了低温再生。该吸收体系可实现非水吸收剂的稳定运行, 并扩大吸收剂再生中的余热利用范围, 具有较大的降能耗优势。

**[关 键 词]** CO<sub>2</sub> 捕集; 非水吸收剂; 空间位阻胺; 低温再生

[引用本文格式] 范永胜, 龚海艇, 李隹, 等. MCA/EG 空间位阻非水体系碳捕集性能及机理研究[J]. 热力发电, 2025, 54(6): 105-112. FAN Yongsheng, GONG Haiting, LI Cai, et al. Carbon capture performance and mechanism of MCA/EG steric hindrance non-aqueous absorbent[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 105-112.

## Carbon capture performance and mechanism of MCA/EG steric hindrance non-aqueous absorbent

FAN Yongsheng<sup>1</sup>, GONG Haiting<sup>2</sup>, LI Cai<sup>2</sup>, CHEN Zhen<sup>2</sup>, GAO Xiaoyi<sup>1,3</sup>,  
LI Muyi<sup>3</sup>, LI Xiaoshan<sup>3</sup>, ZHANG Liqi<sup>3</sup>

(1. Jiangsu Power Co., Ltd., CHN Energy, Nanjing 210024, China;

2. Taizhou Power Generation Co., Ltd., CHN Energy, Taizhou 225327, China;

3. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Carbon capture, utilization and storage technology is an important way to realize the carbon peaking and carbon neutrality goals in China. Among them, the non-aqueous phase absorbents have great energy-saving potential, and it is suitable for the existing mixed amine reactor, which has a large development potential. However, there are still problems such as high viscosity of CO<sub>2</sub> saturated solution and low circulating load. In this regard, a non-aqueous absorption system with low viscosity and regeneration temperature was constructed using secondary amine MCA as the absorbing component and EG as the organic solvent. The absorption and regeneration performance of MCA/EG was investigated. The results showed that, the absorption load of 3 mol/L

收稿日期: 2024-12-31 网络首发日期: 2025-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52106143)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (52106143)

第一作者简介: 范永胜 (1969), 男, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为电厂热能动力工程, 16010163@ceic.com。

通信作者简介: 张立麒 (1972), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热能工程, lqzhang@mail.hust.edu.cn。

MCA/EG solvent was up to 2.14 mol/L, and the viscosity was only 44.19 mPa·s. Under the condition of absorption at 40 °C for 30 min and regeneration at 80 °C for 25 min, the cyclic load was as high as 0.98 mol/L, which is 1.46 times of the cyclic load of 30% MEA/H<sub>2</sub>O solution at 105.5 °C. The reaction heat of the absorbent was measured to be -82.85 kJ/mol by C80 microcalorimeter, which was lower than that of the MEA/H<sub>2</sub>O solution. The reaction mechanism of CO<sub>2</sub> capture by MCA/EG was explored by <sup>13</sup>C NMR and quantum chemical calculations. It was found that the stability of the reaction products was reduced for the steric hindrance effect of MCA. The carbamates transform into alkyl carbonate by reacting with EG to realize the regeneration at low temperatures. MCA/EG can realize the stable operation of non-aqueous phase absorbent and expand the scope of waste heat utilization in absorbent regeneration, which has a great advantage of energy reduction.

**Key words:** CO<sub>2</sub> capture; non-aqueous phase absorbent; steric hindrance amine; low-temperature regeneration

全球气候变暖已成国内外广泛关注的环境问题。联合国政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 报告显示, 二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 作为最主要的温室气体, 其减排成效将直接影响温控目标的实现<sup>[1-3]</sup>。

我国以煤为主的能源结构决定了燃煤电厂是 CO<sub>2</sub> 减排的关键领域, 而碳捕集、利用与封存 (CCUS) 技术作为燃煤电厂低碳化改造的核心手段, 其技术经济性亟待提升<sup>[4-5]</sup>。

燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术因改造灵活性强、设备兼容性高, 已成为电厂碳捕集的主流选择<sup>[6]</sup>。其中, 有机胺化学吸收法凭借高选择性和成熟工艺占据主导地位, 国内外已建成多个示范项目。国际上, 2014 年底, 加拿大边界大坝碳捕集与封存项目在燃煤电厂部署世界上第一个商业规模的燃烧后 CCS 项目。国内, 2008 年 7 月中国华能集团有限公司于北京热电有限责任公司建成并投运我国第一套电厂 CO<sub>2</sub> 捕集装置, 年捕集 3 000 吨 CO<sub>2</sub>; 2019 年 11 月国能锦界能源有限责任公司成功试运营 15 万吨/年 CO<sub>2</sub> 捕集示范工程<sup>[7]</sup>; 2023 年 6 月国家能源集团泰州发电有限公司成功投运 50 万吨/年燃烧后碳捕集示范项目, 运行至今。

但有机胺化学吸收法一直面临着再生能耗高的问题。比如, 美国于 2017 年投运的年捕集 140 万吨 CO<sub>2</sub> 的 Petra Nova 项目, 因整体运行成本过高而停运。目前, 以上已投运项目几乎全部使用第二代化学吸收剂——混合胺溶液。为降低再生能耗, 不断有学者开发出第三代新型吸收剂。第三代新型吸收剂主要分为相变吸收剂<sup>[8-9]</sup>、非水/少水吸收剂<sup>[10-12]</sup>等。与相变吸收剂相比, 非水/少水吸收剂仍适配第二代吸收剂碳捕集反应器, 在现阶段具有较大的发展优势。

非水/少水吸收剂使用比热容低、沸点高的有机溶剂完全或部分替代第二代吸收剂中的溶剂水, 以降低吸收剂的再生显热和潜热。比如 Cheng 等人<sup>[13]</sup>以仲胺 N-乙基乙醇胺 (EMEA) 为主吸收组分, 叔

胺 N,N-二乙基乙醇胺 (DEEA) 为有机溶剂, 构建了非水吸收体系, 结果表明, 质量分数为 40% EMEA 非水吸收剂的 CO<sub>2</sub> 吸收负荷为 0.68 mol CO<sub>2</sub>/mol 胺 (mol/mol), 再生量为 0.62 mol/mol, 与 MEA 水溶液相比可降低 68% 再生能耗。Lv 等人<sup>[14]</sup>选用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作有机溶剂, 空间位阻胺 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP) 为主吸收剂, 二元仲胺 N-(2-羟乙基) 乙二胺 (AEEA) 为吸收促进剂构建非水吸收剂, 结果表明, 该体系的 CO<sub>2</sub> 负荷为 1.65 mol CO<sub>2</sub>/kg 吸收剂 (mol/kg), 即使在第 4 个再生周期后仍有 1.48 mol/kg, 具有良好的循环应用性能, 且其在 120 °C 下再生能耗只有 MEA 水溶液的一半。可见, 非水吸收剂具有较大的节能潜力。

目前, 非水吸收剂普遍面临着饱和溶液黏度高、吸收负荷低的问题。比如李锦秀<sup>[15]</sup>构建的 1 mol/L [TETAH]NO<sub>3</sub>/PEG200 非水吸收体系在捕集 CO<sub>2</sub> 前 40 °C 下黏度已高达 140 mPa·s。Xiao 等人<sup>[16]</sup>构建的非水吸收剂 N-甲基二乙醇胺 (MDEA)/1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([BMIM]BF<sub>4</sub>) 和 MDEA/1-丁基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐 ([BEIM]BF<sub>4</sub>) 吸收 CO<sub>2</sub> 前黏度分别为 49.46、49.79 mPa·s, 吸收 CO<sub>2</sub> 后黏度增加至 63.40、77.77 mPa·s。溶液黏度升高将抑制吸收剂传质, 降低反应速率及负荷。Bougie 等人<sup>[17]</sup>测试了多种有机溶剂下质量分数为 30% MEA 的碳捕集效果, 结果表明, MEA 在有机溶剂下的吸收负荷 (0.47~0.50 mol/mol) 略低于水溶液下 (0.5 mol/mol), 但在 N-甲基甲酰胺 (NMF) 下再生性能 (0.28 mol/mol) 优于水溶剂下 (0.18 mol/mol)。综上, 开发兼具低黏度、高负荷及易再生特性的新型非水吸收剂是实现有机胺法规规模化应用的重要突破口。

针对上述技术难点, 本文提出一种新型低黏度非水吸收剂设计策略: 1) 选用具有空间位阻效应的仲胺 N-甲基环己胺 (MCA) 作为吸收组分, 其空间位阻和仲胺结构可降低 CO<sub>2</sub> 反应热; 2) 引入

高沸点、低比热容溶剂乙二醇 (EG) 替代水, 通过降低潜热与显热损耗降低能耗; 3) 通过反应适配性设计, 充分发挥吸收组分的空间位阻效应, 促进溶剂质子传递并参与反应, 增强 CO<sub>2</sub> 负载容量, 降低产物稳定性, 降低再生温度。

通过实验表征与理论计算相结合, 系统揭示 MCA/EG 体系的吸收-解吸机制, 证实其在保持 2.14 mol/L 高吸收负荷的同时, 可达到 80 °C 下低温再生。实现 CO<sub>2</sub> 捕集过程的热量仅靠电厂余热再利用, 无需额外能量输入, 捕集热成本近零。本研究为开发新一代低能耗非水吸收剂提供了理论依据与材料设计范式。

## 1 实验表征

### 1.1 实验试剂、装置与仪器

#### 1.1.1 试剂

本章实验所用 CO<sub>2</sub> (纯度 99.9%) 和 N<sub>2</sub> (纯度 99.9%) 气体由武汉华尔文实业有限公司提供。使用的有机胺试剂 N-甲基环己胺 (MCA, 纯度 99%)、乙二醇 (EG, 纯度 AR ≥ 98%) 均由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供, 分子结构如图 1 所示。所有化学试剂均未通过进一步纯化。

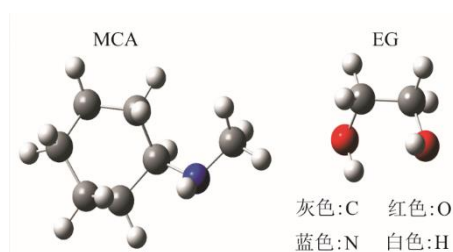
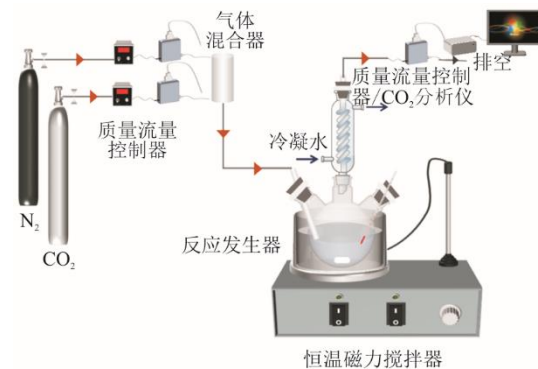


图 1 MCA/EG 分子结构  
Fig.1 Molecular structure of MCA/EG

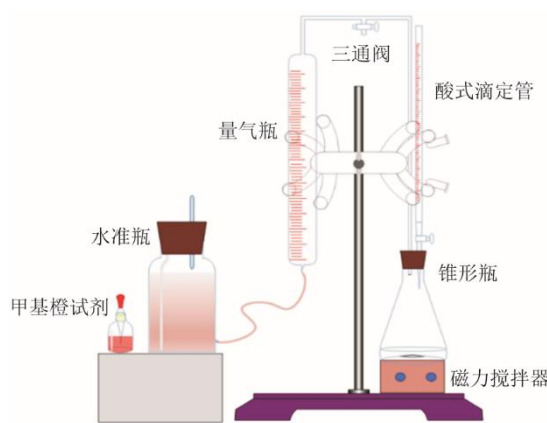
#### 1.1.2 装置

CO<sub>2</sub> 吸收-解吸实验装置如图 2a) 所示。进气口气体通过质量流量控制器 (北京七星华创流量计有限公司, CS200-A, ±1.0%) 控制进气流速; 吸收性能实验中, 纯 CO<sub>2</sub> 以 80 mL/min 流速进入反应器; 反应器置于恒温磁力搅拌水浴装置 (大龙兴创实验仪器股份公司, MS7-H550-Pro, ±0.1 °C, ±1 r/min) 中; 反应器出口气体经冷凝管后由数字质量流量控制器 (北京七星华创流量计有限公司, D07, ±1.5%) 读取并记录流量。吸收性能实验中, 设定反应温度为 40 °C, 为保证吸收剂吸收完全, 设定反应时间为 1 h; 循环吸收-解吸实验中, 为模拟实际工业条

件, 保证吸收剂的高效利用, 设定循环条件为 40 °C 下吸收 30 min, 80 °C 下解吸 25 min; 磁子搅拌速率始终稳定在 300 r/min; 吸收剂体积均为 50 mL。为了确保质量流量计所记录数据的可靠性, 同时使用自制的 Chittick 装置通过酸解法进一步确认吸收负荷, 并定义为滴定负荷, 装置如图 2b) 所示。若无特殊说明, 本文中的 CO<sub>2</sub> 负荷数据均经滴定校正。



a) CO<sub>2</sub> 吸收-解吸台架



b) Chittick 装置

图 2 CO<sub>2</sub> 吸收-解吸实验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of the CO<sub>2</sub> absorption-desorption experimental setup

#### 1.1.3 仪器设备

本研究使用的纯水及超纯水均通过反渗透超纯水设备 (四川优普超纯科技有限公司)。吸收剂的 CO<sub>2</sub> 反应热通过微量热仪 (法国 SETARAM 仪器公司, C80, ±0.4%) 直接测量, 具体操作: 首先, 向反应池内注入 6 mL 新鲜待测溶液; 随后, 设置程序温度, 使样品温度精确保持在 313.19~313.27 K; 然后, 启动测量程序, 实时记录热流随时间的变化情况; 最后, 当热流稳定在 0, 样品温度稳定在所需温度时, CO<sub>2</sub> 以 20 mL/min 的气速被引入反应池进行反应, 直至热流信号再次稳定。

使用数显式黏度计 (美国 Brookfield 公司,

DV2T,  $\pm 0.25\%$ ) 于 40 °C 恒温环境下测试吸收剂溶液黏度, 测试设置 3 组平行实验取平均值。通过核磁碳谱 ( $^{13}\text{C}$  NMR) 分析仪 (瑞士 Bruker 公司, AscendTM 600 MHz) 表征吸收剂反应过程中分子类型的变化, 待测样品溶解在氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 中进行磁场锁定。

## 1.2 参数定义及计算

$\text{CO}_2$  反应速率  $r$  为:

$$r = Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}} \quad (1)$$

式中:  $Q_{\text{in}}$  和  $Q_{\text{out}}$  分别为反应器进、口气口的  $\text{CO}_2$  气体流速, mL/min。

$\text{CO}_2$  吸收负荷为:

$$L_{\text{V}} = \frac{\int_0^t \frac{r}{60} \text{d}r}{1000 \times 22.4 \times V} \quad (2)$$

$$L_{\text{mol}} = \frac{L_{\text{V}} \times V}{n_{\text{amine}}} \quad (3)$$

式中:  $L_{\text{V}}$  为单位吸收剂体积下  $\text{CO}_2$  吸收负荷, mol  $\text{CO}_2$ /L 吸收剂, mol/L;  $L_{\text{mol}}$  为单位有机胺物质的量下  $\text{CO}_2$  吸收负荷, mol/mol;  $t$  为反应时间, s;  $V$  为吸收剂体积, L;  $n_{\text{amine}}$  为吸收剂中有机胺的物质的量, mol。

循环负荷  $L_{\text{cir}}$  为:

$$L_{\text{cir}} = \frac{-\int_0^t \frac{r}{60} \text{d}r}{1000 \times 22.4 \times V} \quad (4)$$

滴定负荷  $\alpha$  为:

$$\alpha = \frac{V_1 - V_0 - V_{\text{HCl}}}{22.4 \times C_{\text{HCl}} \times V_{0,\text{HCl}}} \times \frac{273.15}{273.15 + T} \quad (5)$$

式中:  $V_0$  和  $V_1$  分别为量气瓶的初始和最终液体体积, mL;  $V_{\text{HCl}}$  为消耗盐酸的体积, mL;  $C_{\text{HCl}}$  为滴入盐酸的浓度, mol/L;  $V_{0,\text{HCl}}$  为滴定至变色所需盐酸体积, mL;  $T$  为室温, °C。

$\text{CO}_2$  反应热  $\Delta H_{\text{abs}}$

$$\Delta H_{\text{abs}} = \frac{\int_0^t h(t) \text{d}t}{\alpha \cdot n_{\text{amine}} \times 10^6} \quad (6)$$

式中:  $h(t)$  为瞬时热通量, mW。

## 2 量子化学计算

本研究通过 molclus 程序<sup>[18]</sup>调用 Gaussian 16 软件包在 B3LYP/6-31G(d) 水平展开构象搜索, 获得 MCA 和 EG 的最低能量结构。为进一步提高计算精度, 在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平优化分子结构并计

算振动频率。采用通用隐式溶剂模型 (SMD) 模拟 EG 溶剂效应。通过 Multiwfn 程序<sup>[19]</sup>计算 MCA 和 MCA 氨基甲酸酯 ( $\text{MCACOO}^-$ ) 表面双描述符势 (DDP)。双描述符 (DD) 是概念密度泛函理论 (CDFT) 框架下表征反应初期反应物的外势分布特征的方法, 用于预测亲电和亲核反应位点。

## 3 结果和讨论

### 3.1 MCA/EG 的 $\text{CO}_2$ 吸收特性

吸收剂的配比对吸收剂捕集  $\text{CO}_2$  的性能影响大, 本研究分别考察了 MCA 在 1、2、3、4、5 mol/L 的浓度下, 吸收剂的吸收速率、吸收负荷与黏度变化, 以确定 MCA/EG 的最佳配比。

不同配比下吸收剂的吸收速率如图 3 所示。由图 3 可见: 吸收开始后, 吸收剂吸收速率逐渐增加, 随后迅速上升至最大值; 而后, 随着吸收的进行, 吸收速率逐渐降低, 且随 MCA 浓度的增高, 吸收速率的降低逐渐减缓, 这种减缓在 MCA 浓度由 2 mol/L 增加到 3 mol/L 时最为明显。

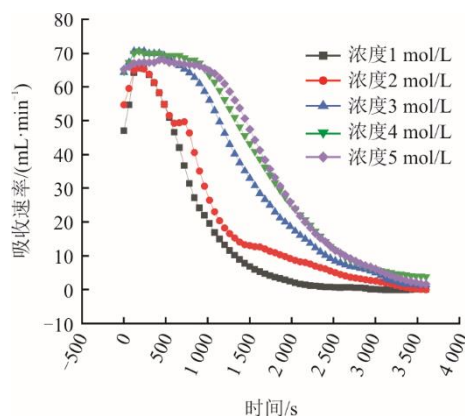


图 3 MCA/EG 在不同浓度下的吸收速率变化  
Fig.3 Changes of absorption rate of MCA/EG at different concentrations

不同配比下吸收剂的吸收负荷如图 4 所示。由图 4 可见, 不同配比下, 单位体积 MCA 的  $\text{CO}_2$  负荷排序依次为 5 mol/L > 4 mol/L > 3 mol/L > 2 mol/L > 1 mol/L, 即随 MCA 浓度的增大,  $\text{CO}_2$  受体量增加, 因此吸收剂的总  $\text{CO}_2$  负载量增大。值得注意的是, 在 MCA 浓度由 1 mol/L 增加至 3 mol/L 的过程中,  $\text{CO}_2$  负荷由 0.92 mol/L 大幅增加至 2.14 mol/L。然而, 当 MCA 浓度由 3 mol/L 继续增加至 5 mol/L, 吸收剂的  $\text{CO}_2$  负荷仅增加了 0.26 mol/L。

这说明, 当吸收剂中吸收组分 MCA 的浓度达到 3 mol/L 后, 继续提高浓度并无法得到较大吸收

负荷收益,这与吸收速率的变化规律一致。单位物质的量的 MCA 的  $\text{CO}_2$  负荷随 MCA 浓度的增大而降低,由大到小依次为  $1 \text{ mol/L} > 2 \text{ mol/L} > 3 \text{ mol/L} > 4 \text{ mol/L} > 5 \text{ mol/L}$ 。这是由于随着吸收剂中有机胺浓度的增加,溶液黏度和传质阻力也逐渐增大。同时,根据勒夏特列原理,单位体积吸收剂中吸收组分的浓度增加, $\text{CO}_2$  产物总量随之增大,单位有机胺的利用率下降。因此,单位物质的量的  $\text{CO}_2$  负荷下降。值得注意的是,吸收剂的吸收负荷在约前 30 min 内增长最为迅速,为主要吸收阶段。

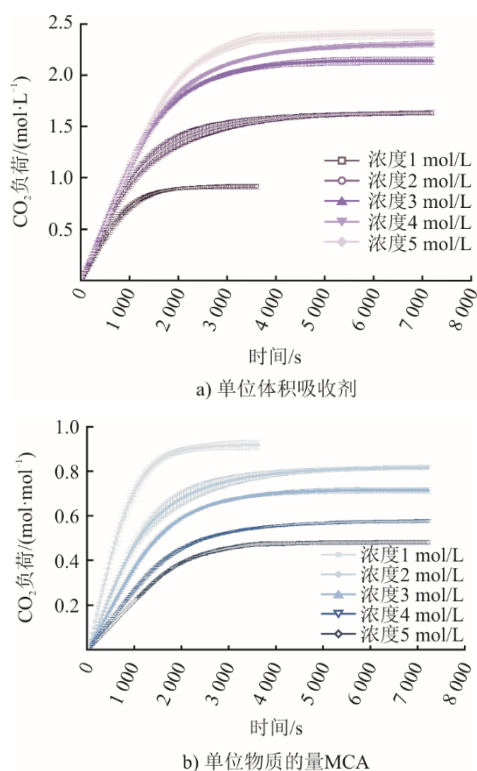


图 4 MCA/EG 在不同浓度下的  $\text{CO}_2$  负荷  
Fig.4 The  $\text{CO}_2$  absorption loads for MCA/EG with different concentrations

不同浓度下 MCA/EG 的  $\text{CO}_2$  饱和溶液黏度变化如图 5 所示。图 5 中: 1、2 mol/L 的饱和溶液黏度较低,分别为 16.44、22.50 mPa·s,具有较高的流动性; 3 mol/L 的饱和溶液黏度为 44.19 mPa·s,黏度适中; 4、5 mol/L 的饱和溶液黏度较高,分别为 81.72、112.53 mPa·s。高溶液黏度会降低吸收剂的传质效率,因此,当 MCA 浓度大于 3 mol/L 时,随吸收组分浓度增加,单位物质的量 MCA 的  $\text{CO}_2$  负荷逐渐降低。相应地,吸收剂吸收速率与总  $\text{CO}_2$  负荷并未明显增加。表 1 对比了其他已报导非水吸收剂的黏度,可见 MCA/EG 具有较大的黏度优势。

综合吸收速率、负荷、黏度各方面吸收性能,

本研究将以 3 mol/L 为最佳浓度配比,并在此基础上开展后续研究。在 3 mol/L 浓度下,单位吸收剂体积下  $\text{CO}_2$  吸收负荷为 2.14 mol/L,单位物质的量下  $\text{CO}_2$  吸收负荷为 0.71 mol/mol,饱和溶液黏度为 44.19 mPa·s。

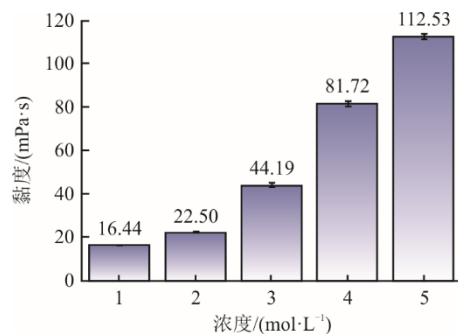


图 5 不同浓度下 MCA/EG 的  $\text{CO}_2$  饱和溶液黏度  
Fig.5 Viscosity of  $\text{CO}_2$  saturated solutions of MCA/EG at different concentrations

表 1 MCA/EG 与其他吸收剂的黏度对比  
Tab.1 Comparison of viscosity between MCA/EG and other absorbents

吸收剂	温度/K	饱和溶液黏度/(mPa·s)	备注
MCA/EG	313.15	47.94	本研究
[EMIM][Gly]/[EMIM][Ac]	313.15	240.30	Chen 等人 <sup>[20]</sup>
TETA/AMP/ethanol	313.15	198.30	Liu 等人 <sup>[21]</sup>
Trigly-MEA	313.15	105.00	李杰杰 <sup>[22]</sup>

### 3.2 MCA/EG 的循环吸收-解吸性能

为实现捕集过程中的再生热耗仅由电厂余热提供这一目标,循环实验中的再生条件设置为在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下再生 25 min。以空间位阻胺 MCA 为吸收组分,构建的 MCA/EG 体系可实现在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下低温再生。为考察吸收剂捕集  $\text{CO}_2$  的循环应用性能,在  $40\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$  下对 MCA/EG 进行了 4 次连续吸收-解吸实验,结果如图 6 所示。

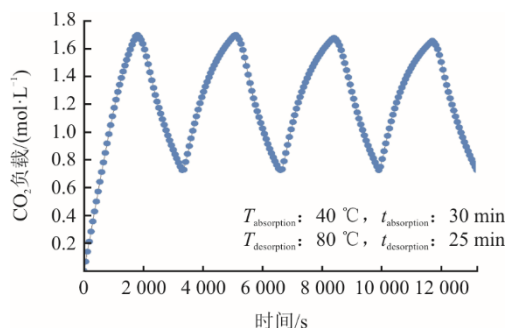


图 6 MCA/EG 的循环吸收-解吸性能  
Fig.6 The recycling absorption-desorption performance of MCA/EG

由图 6 可以看出: MCA/EG 吸收剂在第 1、2 次

循环中的吸收负荷均高达 1.70 mol/L, 循环负荷为 0.98 mol/L; 在第 3、4 次循环中, 吸收剂的吸收负荷仍高达 1.68、1.66 mol/L, 循环负荷分别为 0.95、0.93 mol/L。值得注意的是, 吸收剂的 CO<sub>2</sub> 捕集量损失主要发生在首次循环过程中。这主要是由于在 80 °C 下再生 25 min 的条件下, 吸收剂并未达到完全解吸。在此条件下, 3 mol/L 的 MCA/EG 溶液的循环负荷仍为 5 mol/L 的 MEA 水溶液在 105.5 °C 再生条件下循环负荷的 1.46 倍<sup>[23]</sup>, 为 30% 的 MEA 非水吸收剂在 90 °C 再生条件下循环负荷的 1.13 倍<sup>[24]</sup>。这说明吸收剂 MCA/EG 在低温再生条件下具有良好的循环应用性能。吸收剂在 80 °C 下实现高效再生将大大降低吸收剂的再生显热和潜热, 同时增加工业应用中碳捕集过程的余热利用率, 回收低品位热量, 进而大幅降低 CO<sub>2</sub> 捕集成本。

### 3.3 MCA/EG 捕集 CO<sub>2</sub> 的反应热

通过 C80 微量热仪直接测量 3 mol/L MCA/EG 的反应热, 结果如图 7 所示。为方便对比, 同时测试了 5 mol/L MEA/H<sub>2</sub>O 溶液的反应热。相关参数的测定结果如表 2 所示。可见, 40 °C 下吸收剂捕集 CO<sub>2</sub> 的反应热为 -82.85 kJ/mol, 即 1.88 GJ/t, 这低于 MEA/H<sub>2</sub>O 溶液的 2.00 GJ/t; 另外, MCA/EG 作为非水吸收剂, 溶剂 EG 在 40 °C 下的比热容为 2.45 J/(g·°C), 仅为水 (4.20 J/(g·°C)) 的 58.3%, 具有较低的再生显热; 同时 EG 的沸点高达 197.3 °C, 表明吸收剂具有极低的蒸发潜热。因此, MCA 具有巨大的降耗优势。

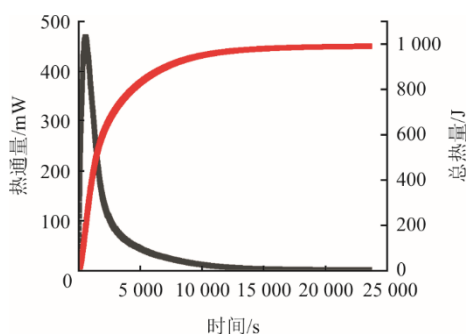


图 7 MCA/EG 溶液热通量与总热量曲线

Fig.7 The heat flux and total heat curve of MCA/EG solution

表 2 MCA/EG 与 MEA/H<sub>2</sub>O 的反应热对比

Tab.2 Comparison of reaction heat between MCA/EG solution and MEA/H<sub>2</sub>O solution

吸收剂	总放热量/J	CO <sub>2</sub> 负荷/(mol·mol <sup>-1</sup> )	反应热/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	反应热/(GJ·t <sup>-1</sup> )
MCA/EG	989.19	0.662	-82.85	1.88
MEA/H <sub>2</sub> O	674.96	0.638	-88.22	2.00

### 3.4 MCA/EG 捕集 CO<sub>2</sub> 反应机理

#### 3.4.1 <sup>13</sup>C NMR

利用 <sup>13</sup>C NMR 表征吸收过程中产物类型的变化。MCA/EG 吸收 CO<sub>2</sub> 过程中反应物的分子结构、产物的分子类型及分子中的 C 在 <sup>13</sup>C NMR 图谱中对应标号如图 8 所示, <sup>13</sup>C NMR 谱图如图 9 所示。

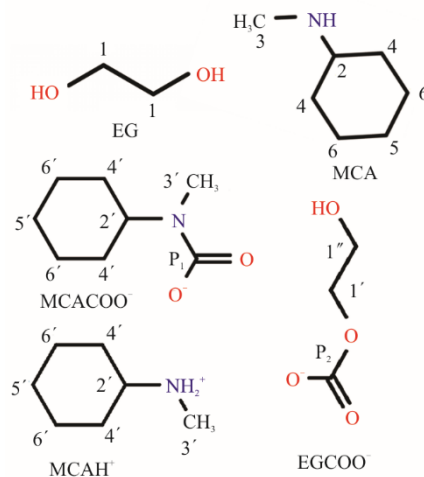


图 8 MCA/EG 中反应物分子结构和产物分子类型及分子中 C 原子标识

Fig.8 The molecular structure of reactants, molecular types of products and type of carbon nuclei in MCA/EG

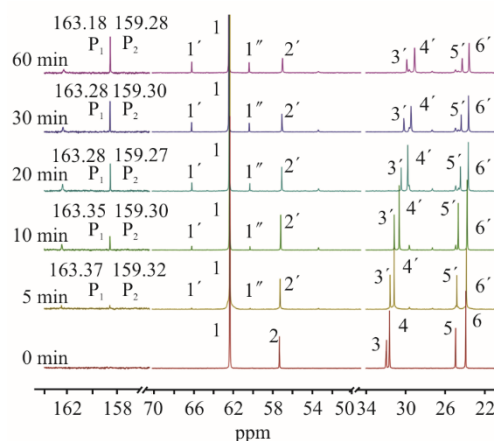


图 9 MCA/EG 吸收 CO<sub>2</sub> 过程中的 <sup>13</sup>C NMR 谱图

Fig.9 <sup>13</sup>C NMR spectra during CO<sub>2</sub> absorption by MCA/EG

由图 8、图 9 可见, 随吸收的进行, 163.18~163.37 ppm (本文 ppm 指化学相对位移) 与 159.32~159.27 ppm 处酯基 C 的共振峰逐渐出现并增强, 说明产物 MCACOO<sup>-</sup> 和烷基碳酸酯 (EGCOO<sup>-</sup>) 在不断生成<sup>[25]</sup>。这说明有机溶剂 EG 作为 CO<sub>2</sub> 载体参与了反应。对应地, EG 中 2 个甲基上的 C 原子受酯基影响, 共振峰分别向高场和低场发生位移至 1' 和 1''。同理, MCA 捕集 CO<sub>2</sub> 后, 生成产物 MCACOO<sup>-</sup> 与质子化

MCA ( $\text{MCAH}^+$ ), 使分子内 C 原子周围电子云密度降低, 共振峰 2—6 向低场位移至 2'—6'。

### 3.4.2 量子化学计算

通过量子化学计算表征了 MCA 与  $\text{MCACOO}^-$  分子表面的双描述符势, 如图 10 所示。其中: 蓝色区域为负福井势, 易发生亲电反应; 绿色区域为正福井势, 易发生亲核反应。由图 10 可见, MCA 内部可发起亲电攻击的  $-\text{NH}$  基团被六元环外的正福井势阻挡, 因此存在较大的空间位阻效应。这导致  $\text{CO}_2$  与 MCA 的反应产物  $\text{MCACOO}^-$  具有较低的稳定性与较高的反应活性。

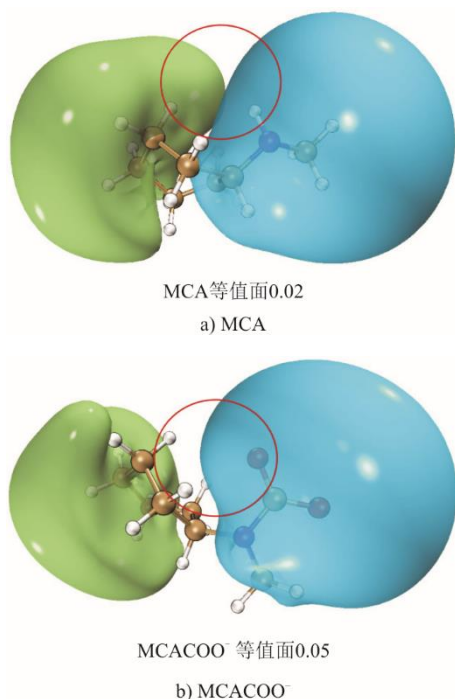


图 10 分子表面的双描述符势等值面

Fig.10 Equivalent surfaces of dual descriptor potentials for MCA and  $\text{MCACOO}^-$  molecular

### 3.4.3 反应机理

由  $^{13}\text{C}$  NMR 表征与量子化学计算结果可知, MCA 与  $\text{CO}_2$  的反应产物为  $\text{MCACOO}^-$  和  $\text{MCAH}^+$ , 根据两性离子机理<sup>[26]</sup>, 反应过程如下:



MCA 与  $\text{CO}_2$  反应生成中间产物两性离子 ( $\text{MCA}^+\text{COO}^-$ ), 同时, 另一 MCA 作为质子受体参与反应, 与  $\text{MCA}^+\text{COO}^-$  生成  $\text{MCAH}^+$ 。由于 MCA 分子内的空间位阻效应, 中间产物  $\text{MCA}^+\text{COO}^-$  的分子稳定性较低, 可与 EG 进一步反应生成  $\text{EGCOO}^-$ 。



同理,  $\text{MCACOO}^-$  也具有较高的反应活性, 因此推测部分  $\text{MCACOO}^-$  也与 EG 进一步反应生成  $\text{EGCOO}^-$ 。



## 4 结 论

1) 在 3 mol/L 的最佳配比下, 吸收剂饱和溶液  $\text{CO}_2$  负荷为 2.14 mol/L, 黏度为 44.19 mPa·s。

2) 在 40 °C 吸收 30 min、80 °C 解吸 25 min 的循环实验条件下, 吸收剂可保持稳定性能, 第 4 次循环容量为 0.93 mol/L, 是 30% MEA/ $\text{H}_2\text{O}$  溶液在 105.5 °C 再生温度下循环负荷的 1.46 倍。

3) 40 °C 下吸收剂捕集  $\text{CO}_2$  的反应热为 -82.85 kJ/mol。

4) MCA 的空间位阻效应使部分产物由氨基甲酸酯转化为烷基碳酸酯, 实现 80 °C 下低温再生。

### [参 考 文 献]

- [1] IPCC. 2005: IPCC special report on carbon dioxide capture and storage[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2015: 1.
- [2] WEI Y M, KANG J N, LIU L C, et al. A proposed global layout of carbon capture and storage in line with a 2 °C climate target[J]. Nature Climate Change, 2021, 11: 112-118.
- [3] MCLAUGHLIN H, LITTLEFIELD A A, MENEFEE M, et al. Carbon capture utilization and storage in review: sociotechnical implications for a carbon reliant world[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 177: 113215.
- [4] HU H, FANG M, LIU F, et al. Novel alkanolamine-based biphasic solvent for  $\text{CO}_2$  capture with low energy consumption and phase change mechanism analysis[J]. Applied Energy, 2022, 324: 119570.
- [5] ZHAO M, MINETT A I, HARRIS A T. A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of  $\text{CO}_2$ [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(1): 25-40.
- [6] MONDAL M K, BALSORA H K, VARSHNEY P. Progress and trends in  $\text{CO}_2$  capture/separation technologies: a review[J]. Energy, 2012, 46(1): 431-441.
- [7] CUI Q, ZHAO R, WANG T, et al. A 150 000 t a<sup>-1</sup> post-combustion carbon capture and storage demonstration project for coal-fired power plants[J]. Engineering, 2022, 14: 22-26.
- [8] LI H, GUO H, SHEN S. Low-energy-consumption  $\text{CO}_2$  capture by liquid-solid phase change absorption using water-lean blends of amino acid salts and 2-alkoxyethanols[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 12956-12967.
- [9] LI X, ZHOU X, WEI J, et al. Reducing the energy penalty and corrosion of carbon dioxide capture using a novel nonaqueous monoethanolamine-based biphasic solvent[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 265: 118481.

- [10] 马萌萌. 多级胺非水体系捕集 CO<sub>2</sub> 及其粘度调控机制探究[D]. 厦门: 华侨大学, 2023: 1.  
MA Mengmeng. Performance and viscosity regulation of CO<sub>2</sub> capture into a novel non-aqueous absorbent[D]. Xiamen: Huaqiao University, 2023: 1.
- [11] 李晓玲. 新型低腐蚀非水液-液相变吸收剂捕集 CO<sub>2</sub> 性能及机理研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2022: 1.  
LI Xiaoling. Novel nonaqueous liquid-liquid biphasic solvent for carbon dioxide capture with low corrosive-ty[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2022: 1.
- [12] 赵庆巧. 面向 CO<sub>2</sub> 捕集的醇胺类少水吸收剂性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024: 1.  
ZHAO Qingqiao. Performance study of alcohol-amine water-lean absorbents oriented for CO<sub>2</sub> capture[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024: 1.
- [13] CHENG C, LI K, YV H. Amine-based post-combustion CO<sub>2</sub> capture mediated by metal ions: advancement of CO<sub>2</sub> desorption using copper ions[J]. Applied Energy, 2018, 211: 1030-1038.
- [14] LV B, YANG K, ZHOU X, et al. 2-Amino-2-methyl-1-propanol based non-aqueous absorbent for energy-efficient and non-corrosive carbon dioxide capture[J]. Applied Energy, 2020, 264: 114703.
- [15] 李锦秀. 多氨基质子型离子液体非水吸收剂捕集 CO<sub>2</sub> 基础性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022: 32-35.  
LI Jinxiu. Basic performance study on CO<sub>2</sub> capture with nonaqueous polyamine-based protic ionic liquid absorbents[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022: 32-35.
- [16] XIAO M, LIU H, GAO H, et al. CO<sub>2</sub> capture with hybrid absorbents of low viscosity imidazolium-based ionic liquids and amine[J]. Applied Energy, 2019, 235: 311.
- [17] BOUGIE F, POKRAS D, FAN X. Novel non-aqueous MEA solutions for CO<sub>2</sub> capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 86: 34-42.
- [18] LU T. Molclus program, version 1.9.9.9 [Z/OL]. (2023-08-23) [2024-12-31]. <http://www.keinsci.com/research/molclus.html>.
- [19] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33: 580-592.
- [20] CHEN F, HUANG K, FAN J, et al. Chemical solvent in chemical solvent: a class of hybrid materials for effective capture of CO<sub>2</sub>[J]. AIChE Journal, 2018, 64: 632-639.
- [21] LIU F, JING G, ZHOU X, et al. Performance and mechanisms of triethylene tetramine (TETA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) in aqueous and nonaqueous solutions for CO<sub>2</sub> capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 1352-1361.
- [22] 李杰杰. 一类低粘度、高容量的非水相二氧化碳吸收剂[D]. 大连: 大连理工大学, 2020: 22.  
LI Jiejie. The development of high-capacity, low-viscosity and water-lean CO<sub>2</sub> absorbents[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020: 22.
- [23] CUI G, SHEN S. Pilot test of CO<sub>2</sub> capture performance of aqueous MEA in packed columns with CY-700 structured packing[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2023, 44(4): 374-383.
- [24] CHOWDHURY F A, GOTO K, YAMADA H, et al. A screening study of alcohol solvents for alkanolamine-based CO<sub>2</sub> capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 99: 103081.
- [25] JEON S, JUNG J, LEE H, et al. Absorption of carbon dioxide in O/W emulsion absorbent: kinetics of absorption in N-methylcyclohexylamine and 2,6-dimethylpiperidine emulsion[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 44: 1-10.
- [26] JIANG W, LI X, GAO G, et al. Advances in applications of ionic liquids for phase change CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 445: 136767.

(责任编辑 李园)