

MEA+BEA+DEEA 的 CO₂ 吸收-解吸特性实验研究

魏 燕, 张 楠, 史焕聪, 金 晶, 韩鹏飞

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 乙醇胺(MEA)+2-丁基乙醇胺(BEA)溶液体系中存在对 CO₂ 吸收的协同效应, 这种协同效应可以同时促进 CO₂ 的吸收和解吸。将 MEA+BEA 二元胺体系扩展至 MEA+BEA+二乙氨基乙醇胺(DEEA)三元胺体系, 在实验室规模的间歇式吸收-解吸反应器和再循环过程的实验系统中, 研究了浓度 (0.1~0.5 mol/L) MEA+2.0 mol/L BEA+2.0 mol/L DEEA 溶液的 CO₂ 吸收-解吸性能, 与 2.0 mol/L BEA+2.0 mol/L DEEA 溶液进行比较, 并进一步采用 CO₂ 吸收和解吸参数对协同效应进行分析。结果表明, MEA+仲胺(RR'NH)+叔胺(RR'R"N)的协同效应使 MEA+BEA+DEEA 在 CO₂ 吸收和解吸方面均优于 BEA+DEEA, 与传统的 MEA 增强吸收但降低解吸的效果不同, MEA、BEA、DEEA 的最佳浓度分别为 0.1、2.0、2.0 mol/L。

关键词: CO₂ 吸收和解吸; 协同效应; 混合胺溶液; 吸收和解吸参数

中图分类号: TH 3 **文献标志码:** A

Experimental study on CO₂ absorption-desorption characteristics of MEA+BEA+DEEA

WEI Yan, ZHANG Nan, SHI Huancong, JIN Jing, Han Pengfei

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The coordinative effect in monoethanolamine (MEA) and 2-butylamino ethanol (BEA) solution can promote both CO₂ absorption and desorption. MEA+BEA binary amine system was extended to MEA+BEA+diethylaminoethanol (DEEA) ternary amine system in this paper. The CO₂ absorption-desorption performances of 0.1~0.5 mol/L MEA, 2.0 mol/L BEA, and 2.0 mol/L DEEA mixed solutions were investigated and compared with 2.0 mol/L BEA and 2.0 mol/L DEEA solution in

收稿日期: 2024-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51976129); 上海理工大学“大学生创新创业训练计划”项目 (XJ2023039)

第一作者: 魏 燕(1982—), 女, 讲师。研究方向: 碳捕集与传热传质技术。E-mail: wyang@usst.edu.cn

通信作者: 金 晶(1963—), 女, 教授。研究方向: 清洁燃烧及大气污染物排放控制技术。E-mail: alicejin001@163.com

引文格式: 魏燕, 张楠, 史焕聪, 等. MEA+BEA+DEEA 的 CO₂ 吸收-解吸特性实验研究[J]. 上海理工大学学报, 2025, 47(2): 194-201.

Citation: WEI Yan, ZHANG Nan, SHI Huancong, et al. Experimental study on CO₂ absorption-desorption characteristics of MEA+BEA+DEEA[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2025, 47(2): 194-201.

the experimental system of absorption-desorption reactor and recirculating process. The coordinative effect was analyzed using CO₂ absorption and desorption parameters. The results show that the coordinative effect of MEA+RR'NH+RR'R"N makes MEA+BEA+DEEA better than BEA+DEEA in CO₂ absorption and desorption, and the optimum mixing molarity is 0.1 mol/L MEA, 2.0 mol/L BEA and 2.0 mol/L DEEA. It is different from the traditional MEA which enhances absorption but reduces desorption.

Keywords: CO₂ absorption and desorption; coordinative effect; mixed amine solution; absorption and desorption parameters

众所周知, CO₂ 在温室气体排放中所占比例最大(约 60%)^[1]。大量的 CO₂ 排放(2024 年全球 CO₂ 排放量高达 378 亿 t)已经明显加剧了全球变暖效应^[2]。近年来,随着“双碳”战略的提出^[3],碳捕集、利用和封存(CCUS)技术已达到商业化水平,并被认为是降低全球温度的关键技术^[4-5]。在诸多 CO₂ 捕集技术中,化学吸收法是目前工业中较为成熟的从烟道气中捕集 CO₂ 的方法^[6]。链烷醇胺溶液可以在低 CO₂ 分压力的烟道气中有效地捕获 CO₂,且可以重复使用。CO₂ 吸收反应是可逆反应,其逆反应过程即为 CO₂ 的解吸过程,但逆反应是一个强吸热反应,因此,CO₂ 解吸过程具有高能耗的特点,解吸能耗占 CO₂ 捕集工艺总能耗的 70%~80%^[7]。

乙醇胺(MEA)溶液在工业上得到广泛应用,通常被作为各种 CO₂ 捕集技术的参考基准。近几十年来,二元胺体系被大量研究,主要以 MEA+叔胺(RR'R"N)的形式,其中 MEA 作为“刺激因子”^[8]。Sema 等^[9]研究了 MEA+N-甲基二乙醇胺(MDEA)溶液的再生性能。Shi 等^[10]研究了 MEA+二乙醇胺(DEA)溶液的解吸性能,结果表明,MEA+DEA 的解吸能耗仅为 MEA 的 51.4%。此外,三元胺体系作为一种潜在的 CO₂ 吸收剂,也引起了广泛的关注,它可以进一步提高胺溶液的吸收-解吸性能。Nwaoha 等^[11]研究表明,MEA+MDEA+哌嗪(PZ)三元胺溶液的解吸时间比单纯 MEA 的更短。Luo 等^[12]发现在相同的操作条件下,MEA+MDEA+2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)三元胺溶液的解吸时间和解吸能耗均优于二元胺溶液。这表明,适当地混合不同的胺可以集合单一胺的突出优点^[13]。

自 2018 年以来,胺溶液吸收 CO₂ 的“协同效应”在 MEA+2-丁基乙醇胺(BEA)、MEA+DEA 中被发现^[14-15],在该效应的作用下,解吸温度从传统

的 120~140 °C 降低至 90 °C 左右^[15]。其关键因素是 MEA+仲胺(RR'NH)中的质子转移。混合液中低浓度 MEA 的存在既可以促进 CO₂ 的吸收过程,也可以促进 BEA 的解吸反应及 BEA 氨基甲酸酯(BEA—COO⁻)的水解,最终提高总的 CO₂ 解吸量和降低解吸能耗。将少量的 MEA 与仲胺/叔胺(如 DEA、BEA、DEEA 等)按特定比例混合,当 0.5 mol/L MEA+4.5 mol/L DEA 或 1.0 mol/L MEA+4.0 mol/L DEA 混合时,其解吸能耗是浓度为 5.0 mol/L MEA 的 90%~95%^[16-17]。BEA 是另一种仲胺,具有较好的吸收性能和中等的解吸性能^[17]。研究表明,MEA 与 BEA 在 CO₂ 的吸收-解吸方面也存在协同效应^[18]。二乙氨基乙醇胺(DEEA)是一种叔胺,具有良好的解吸性能和中等的吸收性能,故假设 MEA+BEA+DEEA 是一种很有前景的三元胺溶液^[12],且 MEA+DEEA 和 MEA+BEA 二元胺溶液均表现出良好的 CO₂ 解吸性能^[15, 19]。因此,在协同效应的作用下,将少量 MEA 混合到 BEA+DEEA 溶液中,应该会具有更好的能耗表现。

本研究的主要目的是对 MEA+BEA+DEEA 溶液的 CO₂ 吸收和解吸性能进行考察,以 2 mol/L BEA+2 mol/L DEEA 溶液作为基准溶液,添加低浓度的 MEA(0.1~0.5 mol/L)。研究内容包含:a. 分析新型三元胺溶液 MEA+BEA+DEEA 的协同效应;b. 对比 BEA+DEEA 与 MEA+BEA+DEEA 的 CO₂ 吸收-解吸性能,重点研究解吸能耗表现;c. 制备具有最佳 CO₂ 吸收-解吸性能的混合胺溶液。

1 实验材料和方法

1.1 材料与试剂配比

有机胺 MEA、BEA 和 DEEA 购自国药试剂有限公司;CO₂ 气体(纯度 99%)购自浦江特种气体有限公司;甲基橙溶液作为显色剂,用稀 HCl

(1.0 mol/L)标准溶液进行酸碱滴定,以获得混合胺溶液的CO₂负载率。

实验所用的混合胺溶液的配制如下:以2 mol/L BEA+2 mol/L DEEA混合溶液为基准液(记作2BEA+2DEEA),分别添加浓度为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol/L的MEA(分别记作0.1MEA+2BEA+2DEEA、0.2MEA+2BEA+2DEEA、0.3MEA+2BEA+2DEEA、0.4MEA+2BEA+2DEEA、0.5MEA+2BEA+2DEEA)。对比这6种溶液的CO₂吸收-解吸性能。

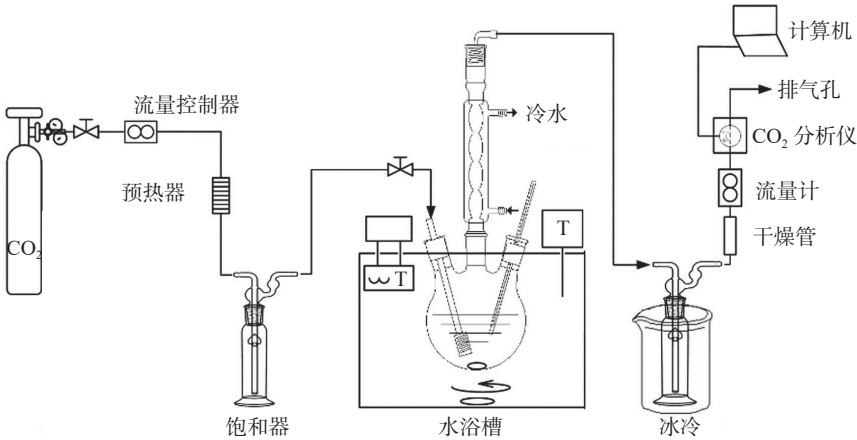


图1 CO₂吸收-解吸实验装置

Fig.1 Experimental setup of CO₂ absorption-desorption

通入CO₂气体后,用定时器计时,并每2 min用取样管从反应器顶部移取约1~2 mL的样品溶液装入小瓶,以待进行CO₂负载率的测定。需要注意的是,移取样品的过程应该独立于CO₂的吸收过程,因此,在取样时停止通气。整个吸收过程一般进行20~30 min,每条CO₂吸收曲线需移取10~15个样品。CO₂负载率的测定遵循国际AOAC (association of official agricultural chemists)颁布的标准,使用Chittick仪器进行测定。

CO₂负载率-时间曲线从0负载的新鲜溶液开始记录并绘制,截至反应达到平衡。初始吸收速率 r_a 和初始解吸速率 r_d 的计算分别为

$$r_a = \frac{C}{V} \frac{d\alpha}{dt} \tag{1}$$

$$r_d = \frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{CVd\alpha}{Vdt} = C \frac{d\alpha}{dt} \tag{2}$$

式中: C 为胺浓度, mol/L; V 为胺溶液体积, L; α 为CO₂负载率, mol CO₂/mol胺; t 为时间, min; n_{CO_2} 为CO₂的解吸量, mol。

1.3 CO₂解吸实验

CO₂解吸实验的操作温度需要控制在363 K,

1.2 CO₂吸收实验

验证混合胺之间协同效应的CO₂吸收-解吸实验装置如图1所示,T表示温度传感器。实验在常压和初始吸收温度为298 K的条件下进行。首先,将总体积为300 mL的MEA+BEA+DEEA混合胺溶液用冷却水浴保持恒温(298 K±0.2 K);然后,以1.00 L/min的固定流速通入CO₂气体;并将混合胺溶液在反应器内以250 r/min的速度进行磁搅拌,以增强传质。

通过磁力搅拌器的电加热来设定。配制MEA+BEA+DEEA混合溶液,体积为500 mL。CO₂解吸时间曲线从反应达到平衡(CO₂负载率0.74~0.79 mol CO₂/mol胺)时开始绘制,截至CO₂负载率降至约0.20 mol CO₂/mol胺时。初始解吸速率由式(2)计算得到,在起始点 $t=0$ min时,CO₂负载率接近0.80 mol CO₂/mol胺。根据式(3)和式(4)计算前30 min和前60 min的解吸能耗。

$$H = \frac{Q}{n_{CO_2}} \tag{3}$$

$$n_{CO_2} = CV(\alpha_a - \alpha_d) \tag{4}$$

式中: H 为解吸能耗, kJ/mol; Q 为输入热量, kJ; α_a 为吸收液的CO₂负载率; α_d 为解吸液的CO₂负载率。

通常,CO₂负载率在0.20~0.75 mol CO₂/mol胺时,整个解吸过程将持续105~150 min,而部分胺体系可以在90 min内完成解吸反应。因此,选取前30 min和前60 min来计算解吸能耗。解吸能耗和解吸参数可以综合评价所研究的胺体系的能耗表现,即解吸能耗低或解吸参数大的胺体系被

认为是“性能优良的 CO₂ 捕集溶液”。计算解吸能耗的目的是为了在同等实验条件下, 从 5 种候选溶剂 (0.1~0.5)MEA+2BEA+2DEEA 中找出性能最佳的三元胺溶液。

2 结果与讨论

2.1 混合胺溶液的 CO₂ 吸收性能

6 种混合胺溶液的 CO₂ 吸收曲线如图 2 所示。由图 2(a) 可见, 5 条 MEA+BEA+DEEA 溶液的吸

收曲线的趋势在 20 min 之后开始变缓, 且具有明显的差别, 在 CO₂ 负载率为 0~0.30 mol CO₂/mol 胺时, 三元胺溶液吸收曲线的斜率均高于 BEA+DEEA。图 2(b) 与图 2(a) 的不同之处在于, 图 2(b) 考虑了各种溶液不同的胺浓度 (4.0~4.5 mol/L)。结果表明, 0.1MEA+2BEA+2DEEA 溶液 CO₂ 吸收量最大, 其次是 0.2MEA+2BEA+2DEEA 和 0.4MEA+2BEA+2DEEA。这表明, 二元混合胺溶液 BEA+DEEA 中添加少量的 MEA 即可提升胺溶液的吸

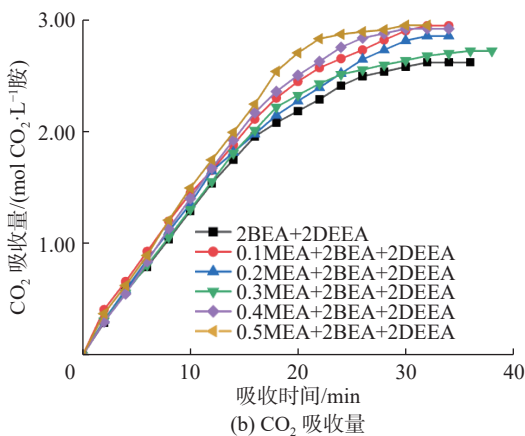
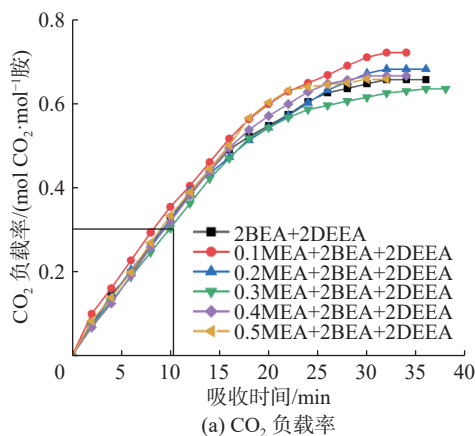


图 2 混合胺溶液的 CO₂ 吸收曲线

Fig.2 CO₂ absorption curves of mixed amine solutions

结合图 2(a) 方框区域曲线斜率和式 (1), 可以计算出初始吸收速率, 结果如图 3 所示。由图 2(a) 可以看出, 0.1MEA+2BEA+2DEEA 曲线斜率最大, 而 0.3MEA+2BEA+2DEEA 曲线斜率最小。由图 3 可见, 所有的三元混合胺溶液的初始吸收速率均大于二元混合胺溶液的初始吸收速率 0.42 mol/(L·min), 0.1MEA+2BEA+2DEEA 溶液初始吸收速率最大, 为 0.49 mol/(L·min)。这表明, MEA 与二元混合胺 BEA+DEEA 存在协同效应, MEA 类似于“刺激因子”, 少量 MEA 的添加即可提高混合胺溶液的 CO₂ 吸收速率。以二元胺溶液 BEA+DEEA 为基准 (100%), 三元胺溶液的相对初始吸收速率由小到大依次为: 0.3MEA+2BEA+2DEEA (102.4%)、0.2MEA+2BEA+2DEEA (107.1%)、0.4MEA+2BEA+2DEEA (109.5%) 和 0.5MEA+2BEA+2DEEA (109.5%)、0.1MEA+2BEA+2DEEA (116.7%)。

值得注意的是, 初始吸收速率并不是随着 MEA 浓度的增大而增大, 当 MEA 浓度为 0.3 mol/L 时, 表现出最弱的协同效应 (102.4%)。在 Shi 等^[20] 关于二元混合胺 MEA+BEA/DEA 的协同效应研究

中, 同样发现了该现象, 具有较强碱性的胺种类具有更快的吸收速率。在 25 °C 时, DEA 的酸度系数 (pKa) 为 8.95, MEA 的 pKa 为 9.46~9.51, BEA 的 pKa 为 10.0~11.3。这也就意味着 BEA 是一种比 MEA 和 DEA 更强的碱, 具有更强的质子亲和力。当 BEA 与 MEA 混合时, BEA 相当于布朗斯特德碱 (质子的贡献者), 可以释放氨基甲酸铵盐

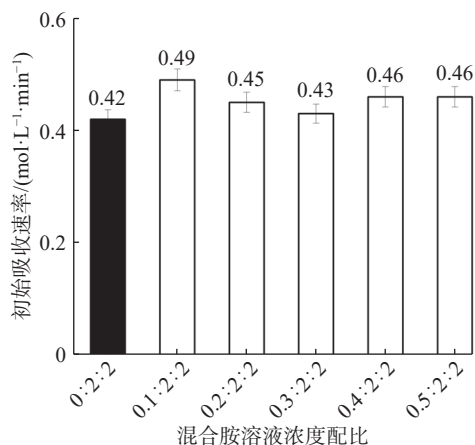


图 3 混合胺溶液的 CO₂ 初始吸收速率

Fig.3 CO₂ initial absorption rate of mixed amine solutions

(RNH—COO⁻—BEAH⁺)中的质子^[21]。而 BEA 可与 MEA 的两性离子(RNH₂⁺—COO⁻)直接反应，其碱度排序为：BEA > MEA > DEA。如图 3 所示，在 MEA+BEA+DEEA 三元胺溶液中，当 MEA 浓度超过 0.3 mol/L 后，MEA 相对于 BEA 的弱碱性变得不再明显，其“刺激因子”的作用在浓度为 0.1 mol/L 时最佳。

协同效应的关键因素是 MEA 与仲胺之间的质子转移过程。根据 Liu 等^[18]的气液平衡研究、动力学分析和 Shi 等^[19]的分子模拟研究，MEA+BEA/DEA 混合胺在 CO₂ 吸收过程中的协同效应机制可

简化为化学反应式(5)和式(6)：MEA 与 CO₂ 反应的两性离子机制。图 4 是有机胺体系与 CO₂ 的反应机制。两性离子与第二个 MEA 分子反应，形成短暂中间体氨基甲酸铵盐，如式(5)所示。同时，另一个仲胺分子(RR'NH)通过质子转移将 MEA 从氨基甲酸铵盐中释放出来，这些游离的 MEA 便促进了 CO₂ 的吸收性能，如式(6)所示。需要注意的是，仲胺可以是 DEA、BEA、DMA 等，对于不同的仲胺，MEA+RR'NH 的最佳配比则不同，且最佳协同效应也不同。而最佳协同效应可通过氨基甲酸盐的稳定性和释放游离 MEA 的质子亲和力来判定。

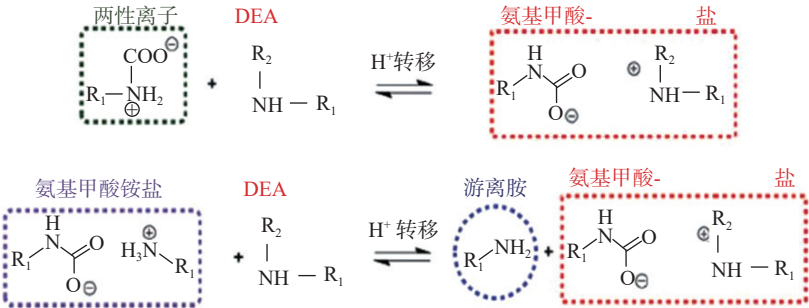
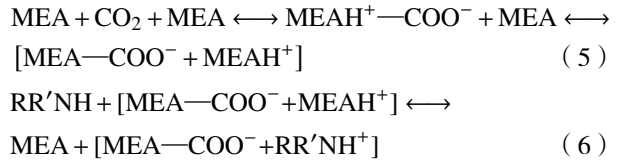


图 4 混合胺体系与 CO₂ 的反应机制

Fig.4 Reaction mechanism of mixed amine system with CO₂



因此，MEA+BEA 混合胺表现出强协同效应的配比范围在 (0.1~0.3) : 2，最佳配比为 0.1 : 2。该配比下，初始吸收速率在 BEA+DEEA 的基础上提升了 16.67%。

2.2 混合胺溶液的 CO₂ 解吸性能

协同效应同时存在于 CO₂ 的吸收和解吸过程中。根据解吸分析，0.5MEA+4.5DEA 和 1.0MEA+4.0DEA 的解吸能耗均小于 5 mol/L 的 DEA^[15]。图 5 给出了 BEA+DEEA 和 MEA+BEA+DEEA 溶液的 CO₂ 解吸曲线。可以看出，在解吸后期，5 种 MEA+BEA+DEEA 溶液的 CO₂ 解吸量均高于 BEA+DEEA，总体上三元胺的 CO₂ 解吸速率较高，解吸量更大。其中，0.1MEA+2BEA+2DEEA 溶液的解吸效果最佳，其次是 (0.2~0.5) MEA+2BEA+2DEEA。因此，MEA 和 BEA 最佳浓度配比为 0.1 : 2。这些结果也再次验证了 MEA+BEA/DEA 所产生的趋势，其中 MEA+RR'NH 的浓度配比应小于 0.5 : 2，

以达到 CO₂ 解吸性能的协同效应。

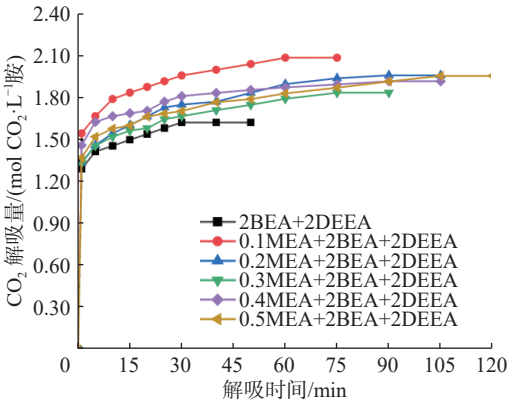


图 5 混合胺溶液的 CO₂ 解吸曲线

Fig.5 CO₂ desorption curves of mixed amine solutions

图 6 给出了 6 种溶液的初始解吸速率。可见，各溶液初始解吸速率在 0.283~0.334 mol/(L·min) 范围内，相对标准差在 6.4% 以内。与相同操作条件下 MEA+DEA 的解吸速率 0.062~0.111 mol/(L·min) 相比，三元胺溶液的解吸速率更高，其原因是叔胺(DEEA)占比 45%~50%，这使得近一半被吸收的 CO₂ 转化为碳酸氢盐(HCO₃⁻)，而其余的转化为氨基甲酸酯(RR'N—COO⁻)，碳酸氢盐比氨基甲酸

酯更容易解吸出 CO₂。在 0.63~0.72 mol CO₂/mol 胺的高负载量下, 初始解吸速率主要体现在 HCO₃⁻ 的解吸过程中。因此, 5 种三元胺溶液的初始解吸速率较高。而综合比较这 6 款混合胺, 配比为 0.1 MEA+2BEA+2DEEA 和 0.4MEA+2BEA+2DEEA 的初始解吸速率略高于其他混合胺。

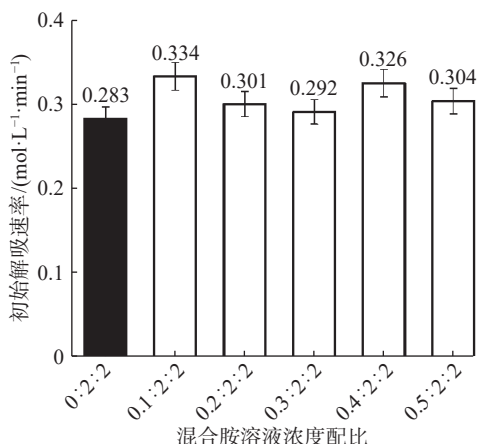
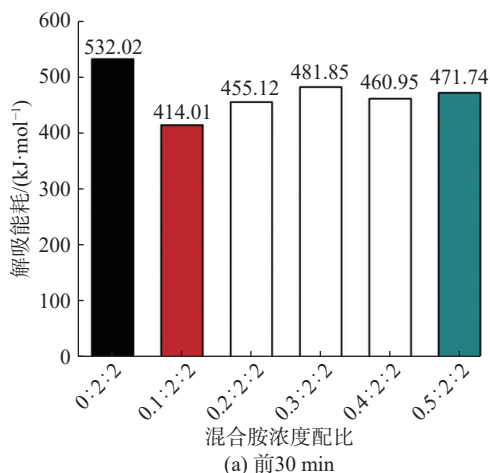


图6 混合胺溶液的 CO₂ 初始解吸速率

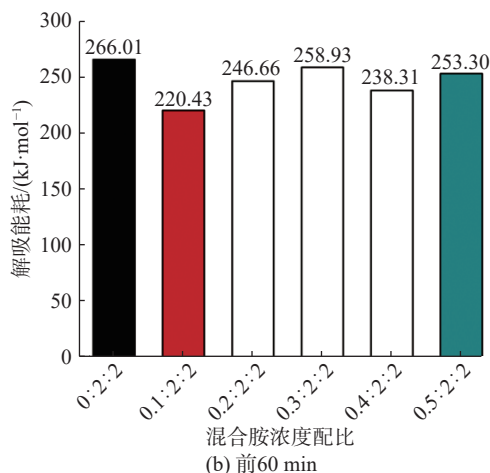
Fig.6 CO₂ initial desorption rate of mixed amine solutions



(a) 前30 min

2.3 混合胺溶液的 CO₂ 解吸能耗

图7(a)、(b)给出了5种三元混合胺溶液在前30 min和前60 min内的解吸能耗, 并与 BEA+DEEA 进行了比较。以 2BEA+2DEEA 为基准(100%), 在前30 min内, (0.1~0.4)MEA+2BEA+2DEEA 相对解吸能耗分别为 82.9%、92.7%、97.3%和 89.6%, 平均解吸能耗降低幅度约为 10%; 其中, 0.1MEA+2BEA+2DEEA 的解吸能耗降幅最大, 为 17.1%; 配比为 0.5MEA+2BEA+2DEEA 的相对解吸能耗为 95.2%, 仅降低了 4.8%。在前60 min内, (0.1~0.4)MEA+2BEA+2DEEA 溶液的相对解吸能耗分别为 77.8%、85.5%、90.5%和 86.6%; 0.5MEA+2BEA+2DEEA 的相对解吸能耗为 88.7%; 解吸能耗降低幅度为 14.5%~22.2%。总体而言, 解吸能耗变化趋势是相似的: 三元混合胺的解吸能耗在 0.1MEA 时达到最低, 在 0.2MEA 和 0.3MEA 时升高, 而后在 0.4MEA 和 0.5MEA 时略有下降。总的来说, (0.1~0.4)MEA+2BEA+2DEEA 的解吸能耗均低于 2MEA+2DEEA, 降低幅度至少为 10%。



(b) 前60 min

图7 混合胺溶液的 CO₂ 解吸能耗

Fig.7 CO₂ desorption energy consumption of mixed amine solutions

这一变化趋势类似于 MEA+BEA+DEA 的混合胺体系^[16], 这都得益于 CO₂ 解吸的协同作用。众所周知, 氨基甲酸酯稳定性很强, 故 MEA 的 CO₂ 解吸性能非常差, 解吸能耗巨大。Narku-Tetteh 等^[22]的研究结果表明, 1MEA+2BEA+2AMP 的 CO₂ 解吸性能比 2BEA+2AMP 的解吸性能差。因为少量的 MEA 可以起到推动反应的作用, 而过量的 MEA 将抑制解吸反应的进行。本研究主要集中在浓度配比以 0.5MEA+2BEA+2DEEA 为边界条件的 (0.1~0.4)MEA+2BEA+2DEEA 的混合胺体

系。在 0.5MEA+2RR'NH 的特定条件下, 通过 MEA 的少量添加以促进混合胺溶液的再生和 CO₂ 的解吸来降低解吸能耗。

由式 (3) 和式 (4) 计算混合胺溶液的 CO₂ 解吸能耗。其中, 输入热量 Q 随着 MEA 的添加而增大, 因为氨基甲酸酯分解的反应热也会随着 MEA 的添加而增大。但与此同时, 根据式 (4), CO₂ 解吸量 n_{CO_2} 也显著增加。在 (0.1~0.5)MEA+2RR'NH 的特定条件下, CO₂ 解吸量的增加 (10%~20%) 大于 Q 的增加 (5%~10%), 从而降低了整体

解吸能耗。因此，少量的 MEA 对 $[\text{BEAH}^+]$ 去质子化和 $[\text{BEA}-\text{COO}^-]$ 氨基甲酸酯水解起到了积极促进作用。在 MEA+BEA+DEEA 浓度配比为 0.5 : 2 : 2 的边界条件下，当 MEA+BEA 的浓度配比为 0.3 : 2 时， Q 的增加不能被 CO_2 解吸量抵消，解吸能耗随之增加。

45%~50% 叔胺 (DEEA) 的加入使得近一半被吸收的 CO_2 转化为碳酸氢盐 (HCO_3^-)，而其余的才转化为氨基甲酸酯 ($\text{RR}'\text{N}-\text{COO}^-$)。碳酸氢盐比氨基甲酸酯更容易解吸出 CO_2 。然而，在前 30 min 和前 60 min 的解吸过程中，解吸能耗随着 MEA 用量的增加而降低，在 0.1MEA 时达到最小，在 0.4MEA 和 0.5MEA 时略有增加。这是因为增加的 MEA 促进了 BEAH^+ 的去质子化和 $\text{BEA}-\text{COO}^-$ 的水解，进而增加了 CO_2 解吸量 n_{CO_2} ，而不是增加了更多的反应热 Q ，因此，导致解吸能耗降低。

2.4 混合胺溶液的 CO₂ 吸收参数和解吸参数

为综合评价 6 种混合胺的吸收和解吸性能，进一步计算吸收参数和解吸参数，结果如表 1 所示。可以看出，(0.1~0.5)MEA+2BEA+2DEEA 的吸收和解吸性能均优于 2BEA+2DEEA，这体现了少量 MEA 与 BEA+DEEA 之间的协同效应。将前 30 min 和前 60 min 相对应的吸收参数和解吸参数分别绘制成图，如图 8 所示。

吸收参数 P_a 和解吸参数 P_d 计算如下：

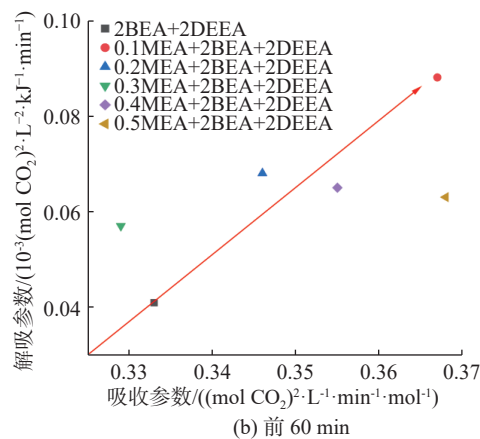
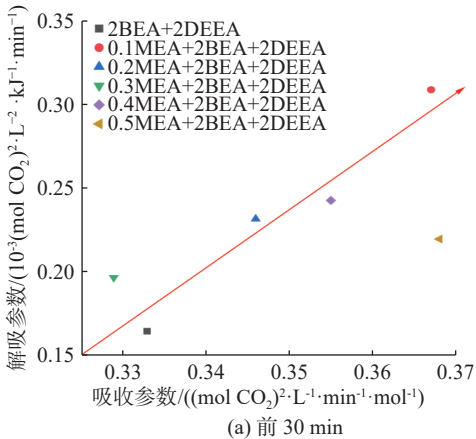


图 8 6 组混合胺溶液的吸收和解吸参数

Fig.8 Absorption and desorption parameters of 6 groups of mixed amine solutions

3 结 论

在浓度为 2.0 mol/L BEA+2.0 mol/L DEEA 溶液

$$P_a = r_a \alpha_e \tag{7}$$
$$P_d = \frac{r_d C_c}{H} \tag{8}$$
$$C_c = (\alpha_a - \alpha_d) CV \tag{9}$$

式中： α_e 为 CO_2 平衡负载率，mol CO_2 /mol 胺； C_c 为循环容量，mol/L。

由图 8 可见，综合分析吸收和解吸参数，三元混合胺的最佳浓度配比为 0.1 : 2 : 2，其吸收-解吸性能远优于其他混合胺。以二元混合胺 BEA+DEEA 的吸收和解吸参数为基准，则相对吸收参数分别为：0.1MEA(110.2%)、0.4MEA(106.7%)；而相对解吸参数分别为：0.1MEA(187.3%)、0.4MEA(147.3%)。

表 1 混合胺溶液的吸收参数和解吸参数比较

Tab.1 Comparison of absorption and desorption parameters of mixed amine solutions

溶液类型	吸收参数/ (mol CO ₂) ² ·L ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mol ⁻¹	解吸参数 ^a (前30 min)/ (10 ³ (mol CO ₂) ² ·L ⁻² ·kJ ⁻¹ ·min ⁻¹)	解吸参数 ^b (前60 min)/ (10 ³ (mol CO ₂) ² ·L ⁻² ·kJ ⁻¹ ·min ⁻¹)
2BEA+2DEEA	0.333	0.165	0.041
0.1MEA+2BEA+2DEEA	0.367	0.309	0.088
0.2MEA+2BEA+2DEEA	0.346	0.232	0.068
0.3MEA+2BEA+2DEEA	0.329	0.197	0.057
0.4MEA+2BEA+2DEEA	0.355	0.243	0.065
0.5MEA+2BEA+2DEEA	0.368	0.220	0.063

中，添加 0~0.5 mol/L 的 MEA，制备了不同浓度的 MEA+BEA+DEEA 三元混合胺溶液。以 BEA+DEEA 为基准，研究了 MEA+BEA 在反应中的协

同效应,用吸收和解吸参数评价了三元胺的吸收-解吸性能。验证了低浓度 MEA(0~0.5 mol/L)的添加可以起到刺激因子的作用,这与一般所添加的 90% 浓度(0.5~4.5 mol/L)的 MEA 有所不同。主要结论如下:

a. 对于 CO₂ 的吸收,MEA 浓度为 0.1~0.5 mol/L 时,混合胺溶液均具备协同效应。随着 MEA 浓度的增加,初始吸收速率先升高,后略有下降,且均高于二元混合胺(BEA+DEEA),依次为: 0.1MEA> 0.4MEA> 0.5MEA> 0.2MEA> 0.3MEA> 0MEA。

b. 5 组 MEA+BEA+DEEA 溶液的 CO₂ 解吸效果均优于 BEA+DEEA 溶液。但初始解吸速率彼此相当,前 60 min 的解吸能耗依次为 0.1MEA< 0.4MEA<0.2 MEA< 0.5MEA<0.3MEA< 0MEA。

c. 比较了 MEA+DEA 溶液和 MEA+BEA+DEEA 溶液在吸收和解吸两方面的协同效应。MEA+DEA 溶液在吸收和解吸过程中的协同效应是不一致的(优化比例不同),但 MEA+BEA+DEEA 溶液的协同效应是一致的(最优浓度配比 0.1:2:2)。这可能是由于 DEA 与 BEA 的质子亲和力和 pKa 的不同所导致的,在 298 K 条件下,pKa 由小到大依次为: DEA、MEA、BEA。然而,MEA+RR'NH 的协同效应机理还需进一步深入揭示。

综合分析吸收和解吸参数,三元混合胺 MEA+BEA+DEEA 的最佳浓度为 0.1、2、2 mol/L,其吸收-解吸性能远优于其他混合胺,具有工业应用前景。在此基础上,还应对该体系进行催化吸收-解吸以及连续化运行的实验研究,以更加全面地考察该体系的 CO₂ 捕集能力。

参考文献:

- [1] XIAO M, LIU H L, IDEM R, et al. A study of structure-activity relationships of commercial tertiary amines for post-combustion CO₂ capture[J]. *Applied Energy*, 2016, 184: 219–229.
- [2] TONG D, ZHANG Q, ZHENG Y X, et al. Committed emissions from existing energy infrastructure jeopardize 1.5 °C climate target[J]. *Nature*, 2019, 572(7769): 373–377.
- [3] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1062–1176.
- [4] 陆诗建. “双碳”目标下 CCUS 在引领煤炭行业低碳转

型过程中的作用[J]. *可持续发展经济导刊*, 2021 (11): 28–30.

- [5] HEPBURN C, ADLEN E, BEDDINGTON J, et al. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 87–97.
- [6] 何书申, 赵兵涛, 俞致远. 基于胺法的旋流喷淋气液吸收烟气 CO₂ 的性能[J]. *上海理工大学学报*, 2016, 38(1): 25–30,37.
- [7] XU Y Q, LUO C, SANG H Y, et al. Structure and surface insight into a temperature-sensitive CaO-based CO₂ sorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435(Pt 2): 134960.
- [8] IDEM R, WILSON M, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the Boundary Dam CO₂ capture demonstration plant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(8): 2414–2420.
- [9] SEMA T, NAAMI A, FU K Y, et al. Comprehensive mass transfer and reaction kinetics studies of CO₂ absorption into aqueous solutions of blended MDEA–MEA[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 209: 501–512.
- [10] SHI H C, NAAMI A, IDEM R, et al. Catalytic and non catalytic solvent regeneration during absorption-based CO₂ capture with single and blended reactive amine solvents[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 26: 39–50.
- [11] NWAHA C, TONTIWACHWUTHIKUL P, BENAMOR A. CO₂ capture from water-gas shift process plant: comparative bench-scale pilot plant investigation of MDEA-PZ blend vs novel MDEA activated by 1,5-diamino-2-methylpentane[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 82: 218–228.
- [12] LUO X, LIU S, GAO H X, et al. An improved fast screening method for single and blended amine-based solvents for post-combustion CO₂ capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 169: 279–288.
- [13] SINGTO S, SUPAP T, IDEM R, et al. Synthesis of new amines for enhanced carbon dioxide (CO₂) capture performance: the effect of chemical structure on equilibrium solubility, cyclic capacity, kinetics of absorption and regeneration, and heats of absorption and regeneration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 167: 97–107.
- [14] 刘克峰, 刘陶然, 蔡勇, 等. 二氧化碳捕集技术研究和工程示范进展[J]. *化工进展*, 2024, 43(6): 2901–2914.

(下转第 208 页)

[10] DEJESUS E X, KAUFMAN C. Routh-Hurwitz criterion in the examination of eigenvalues of a system of nonlinear ordinary differential equations[J]. *Physical Review A*, 1987, 35(12): 5288–5290.

[11] HU H J, HUANG L H. Stability and Hopf bifurcation analysis on a ring of four neurons with delays[J]. *Applied Mathematics and Computation*, 2009, 213(2): 587–599.

[12] WU J H. Theory and applications of partial functional differential equations[M]. New York: Springer, 1996.

[13] HASSARD B D, KAZARINOFF N D, WAN Y H. Theory and applications of Hopf bifurcation[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1981.

[14] KUANG Y. Delay differential equations: with applications in population dynamics[M]. Cambridge: Academic Press, 1993.

[15] 田晓红, 徐瑞, 王丽丽. 一类具时滞和收获的捕食模型的稳定性与 Hopf 分支 [J]. *工程数学学报*, 2010, 27(4): 684–692.

(编辑: 丁红艺)

(上接第 201 页)

[15] SHI H C, FENG H L, YANG X, et al. Study of "coordinative effect" within bi-blended amine MEA+AMP and MEA+BEA at 0.1+2–0.5+2 mol/L with absorption-desorption parameter analyses[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2021, 16(4): e2645.

[16] SHI H C, ZHENG L N, HUANG M, et al. CO₂ desorption tests of blended monoethanolamine-diethanolamine solutions to discover novel energy efficient solvents[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2018, 13(3): e2186.

[17] NARKU-TETTEH J, AFARI D B, COKER J, et al. Evaluation of the roles of absorber and desorber catalysts in the heat duty and heat of CO₂ desorption from butylethanolamine–2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine–methyldiethanolamine solvent blends in a bench-scale CO₂ Capture Pilot Plant[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(9): 9711–9726.

[18] LIU G, KOU L Q, LI C, et al. Absorption performance for CO₂ capture process using MDEA-AMP aqueous solution[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, 59: 012011.

[19] SHI H C, YANG X, FENG H L, et al. Evaluating energy-efficient solutions of CO₂ capture within tri-solvent MEA+BEA+AMP within 0.1+2+2–0.5+2+2 mol/L combining heterogeneous acid-base catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(19): 7352–7366.

[20] SHI H C, FU J X, WU Q M, et al. Studies of the coordination effect of DEA-MEA blended amines (within 1 + 4 to 2 + 3 M) under heterogeneous catalysis by means of absorption and desorption parameters[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116179.

[21] LIU H L, LI M X, LUO X, et al. Investigation mechanism of DEA as an activator on aqueous MEA solution for postcombustion CO₂ capture[J]. *Aiche Journal*, 2018, 64(7): 2515–2525.

[22] NARKU-TETTEH J, MUCHAN P, SAIWAN C, et al. Selection of components for formulation of amine blends for post combustion CO₂ capture based on the side chain structure of primary, secondary and tertiary amines[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 170: 542–560.

(编辑: 董 伟)