

基于 MEA-BEA-DEEA 三元胺体系的固体酸碱催化剂对 CO₂ 吸收解吸性能影响

罗阳方^{1,2}, 金晶^{1,2,3}, 史焕聪¹, 李煜^{1,2}

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 上海市动力工程多相流与传热重点实验室, 上海 200093;
3. 上海非碳基能源转换与利用研究院, 上海 200240)

摘要: 在热水减碳连续运行装置中, 选取乙醇胺(monoethanolamine, MEA)、2-(丁基氨基)乙醇(2-butylaminoethanol, BEA)和二乙氨基乙醇(diethylaminoethanol, DEEA)作为吸收剂, 研究三者按特定配比与不同催化剂组合后的 CO₂ 吸收与解吸性能, 旨在获得该体系捕集 CO₂ 的最优方案, 降低解吸能耗。实验结果表明: 浓度为 4.5 mol/L 的 MEA-BEA-DEEA 三元胺体系, 其 CO₂ 吸收、解吸性能均优于传统 MEA 质量分数 30% 的溶液的; 当吸收塔进口温度为 25 °C 且加入 150 g HND-8 催化剂时, 该固体酸催化效果最优, 此时循环容量为 46.3 mmol CO₂/min, 解吸能耗为 2.21 GJ/t CO₂; 在此基础上继续加入 30 g 白云石后, 体系综合性能达到最佳, 循环容量提升至 53.8 mmol CO₂/min, 解吸能耗降至 1.92 GJ/t CO₂, 解吸能耗与含 MEA 质量分数 30% 的溶液相比降低 54.3%。

关键词: 混合胺; 固体催化剂; CO₂ 捕集; 解吸能耗

中图分类号: TQ 413 文献标志码: A

Effect of solid acid-base catalyst based on MEA-BEA-DEEA ternary amine system on CO₂ absorption and desorption performance

LUO Yangfang^{1,2}, JIN Jing^{1,2,3}, SHI Huancong¹, LI Yu^{1,2}

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer of Power Engineering, Shanghai 200093, China;
3. Shanghai Non-carbon Energy Conversion and Utilization Institute, Shanghai 200240, China)

Abstract: Monoethanolamine (MEA), 2-butylaminoethanol (BEA) and diethylaminoethanol (DEEA)

收稿日期: 2025-03-03

基金项目: 上海市科委地方能力建设项目 (23010503500)

第一作者: 罗阳方 (2000—), 男, 硕士研究生. 研究方向: CO₂ 捕集. E-mail: 223370315@st.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: 罗阳方, 金晶, 史焕聪, 等. 基于 MEA-BEA-DEEA 三元胺体系的固体酸碱催化剂对 CO₂ 吸收解吸性能影响 [J]. 上海理工大学学报, 2026, 48(3): 326-334.

Citation: LUO Yangfang, JIN Jing, SHI Huancong, et al. Effect of solid acid-base catalyst based on MEA-BEA-DEEA ternary amine system on CO₂ absorption and desorption performance [J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2026, 48(3): 326-334.

were employed as absorbents in a continuous hot-water decarbonization apparatus to investigate the CO₂ absorption and desorption performances of the three absorbents under specific proportions and different catalyst combinations, aiming to determine the optimal CO₂ capture strategy and reduce desorption energy consumption. The experimental results show that the CO₂ absorption and desorption performance of the 4.5 mol/L MEA-BEA-DEEA ternary amine system is superior to that of the traditional 30% (mass fraction) MEA solution. When the inlet temperature of the absorption tower is 25 °C and 150 g of HND-8 catalyst is added, the catalytic effect of solid acid is the best. At this time, the cyclic capacity is 46.3 mmol CO₂/min and the desorption energy consumption is 2.21 GJ/t CO₂. After adding another 30 g of dolomite on this basis, the overall performance of the system reached its peak, with the cyclic capacity increase to 53.8 mmol CO₂/min and the desorption energy consumption reduce to 1.92 GJ/t CO₂, representing a 54.3% reduction in desorption energy consumption relative to the 30% MEA solution.

Keywords: *mixed amine; solid catalyst; CO₂ capture; desorption energy consumption*

近年来,随着生态环境的持续恶化,碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术作为燃煤电厂实现 CO₂ 净零排放的重要技术之一,得到了迅猛发展^[1]。其中,燃烧后碳捕集(post-combustion carbon capture, PCCC)技术是在高通量、低 CO₂ 浓度工况下,利用胺基溶剂进行烟气脱碳的技术,被认为是适应大规模减少和捕获 CO₂ 的最有效方法之一。然而, PCCC 技术面临的主要挑战是运行能耗偏高,尤其是解吸能耗约占总能耗的 70%,极大限制了大规模使用^[2]。众多学者致力于开展降低 PCCC 技术中的解吸能耗的相关研究^[3-5]。迄今为止,大量关于降低解吸能耗的基础研究表明,溶剂改进、工艺改进和多相催化是降低解吸能耗的主要途径。溶剂改进是通过寻找更为优异的化学吸收剂,如混合胺吸收剂、相变吸收剂、少水吸收剂等,以降低水的蒸发潜热损失,从而降低解吸能耗。工艺改进可通过如吸收塔级间冷却^[6]、富液分流^[7]、闪蒸汽提塔^[8]等工艺减少能量损失,提高能量利用率,进而降低 CO₂ 的解吸能耗。多相催化则是通过开发不同的吸收催化剂和解吸催化剂来提高解吸速率^[9],降低解吸温度,从而降低 CO₂ 的解吸能耗。

混合胺的使用可使性能各异的两种或多种胺溶液相互补充。例如,在吸收速率低但解吸能耗低的胺溶液中加入吸收速率促进剂。Bishnoi 等^[10]的研究表明,哌嗪(piperazine, PZ)是 N-甲基二乙醇胺(N-methyldiethanolamine, MDEA)的吸收速率促进剂。Zhao 等^[11]将质量分数 30% MDEA 溶液和

质量分数 20% PZ 溶液组成的混合胺吸收剂用于电厂燃烧后 CO₂ 捕集,通过 Aspen 模拟发现,2-氨基-2-甲基-1-丙烷(2-amino-2-methyl-1-propane, AMP)-PZ 混合胺吸收剂的再生能耗较单组分乙醇胺(monoethanolamine, MEA)吸收剂的降低 27.7%,显著降低了运行能耗。且研究显示,在相同条件下,三胺组成的混合胺比双胺组成的混合胺所需的解吸时间更短。更短的 CO₂ 解吸时间有助于减小解吸器的尺寸,从而节省投资成本并降低热耗。Nwaoha 等^[12-13]研究了 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(2-amino-2-methyl-1-propanol, AMP)-MEA-PZ 体系,发现三胺混合胺的溶剂再生能耗低于单组分 MEA 的。Zhang 等^[14]采用 MEA、MDEA 与 PZ 的混合溶液作为混合胺吸收剂,与对应的单组分吸收剂相比,3.0 mol/L MEA-2.5 mol/L MDEA-0.5 mol/L PZ 混合胺吸收剂展现出卓越的性能,其再生能耗比传统单组分吸收剂(5 mol/L MEA 溶液)的降低了约 50%。

混合胺体系中以 MEA 为核心组分的二元胺体系,如 MEA+二乙醇胺(diethanolamine, DEA)、MEA+2-(丁基氨基)乙醇(2-butylaminoethanol, BEA),在 CO₂ 捕集中展现出显著的“协同效应”^[15-16],其通过质子转移机制使解吸温度由传统工艺的 120~140 °C 降至约 90 °C。在 MEA 与仲/叔胺的复合体系中,如 DEA、BEA、二乙氨基乙醇(diethylaminoethanol, DEEA)等,采用特定配比(0.5 mol/L+4.5 mol/L 或 1 mol/L+4 mol/L)时,体系的解吸能耗较 5 mol/L MEA 的降低 5%~10%^[17-18]。

少量 MEA 不仅能增强 CO_2 吸收动力学, 还可促进氨基甲酸盐 (BEA-COO^-) 的水解过程, MEA+DEEA 和 MEA+BEA 二元胺溶液均表现出良好的 CO_2 解吸性能。

另外, 降低胺的解吸温度也是降低能耗的有效途径。在富胺吸收剂中加入固体酸催化剂 ($\text{H-ZSM-5}^{[19]}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{[20]}$ 和 $\text{HND-8}^{[21]}$), 能够在提高循环能力的同时降低解吸能耗。Afari 等^[22] 筛选了 7 种用于胺基 CO_2 吸收的固体碱催化剂, 结果表明, 具有电子供体特性的路易斯碱催化剂 K/MgO 具有最佳的动力学性能。 CaCO_3 和 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的固体碱催化剂被验证对 CO_2 吸收有效且可商业化^[23]。

本文研究了一种新型的三元胺吸收体系, 采用 MEA、BEA 和 DEEA 按浓度 0.5 : 2.0 : 2.0 的比例配置, 以结合各组分的优异特性, 提升 CO_2 的吸收、解吸性能。为进一步优化吸收、解吸过程, 引入了固体酸催化剂 HND-8 和固体碱催化剂白云石, 系统探讨了不同催化剂用量及吸收温度对解吸能耗的影响。通过在中试规模试验装置中的验证, 使本研究更贴近工业应用。本研究旨在开发一种高效的三元胺吸收体系, 以实现降低能耗和成本的目标, 为工业应用提供坚实的实验依据。

1 三元胺吸收 CO_2 性能指标与机制

1.1 吸收效率、循环容量和解吸能耗的计算

在稳态条件下, 测试进出口气体流量、液体流量、吸收塔和解吸器的温度分布、进出口气体 CO_2 浓度, 和富液、贫液的 CO_2 负载。这些参数用于计算吸收效率、循环容量和解吸能耗。见公式 (1)~(5)。

$$\eta = \frac{F_{G1}X_{in} - F_{G2}X_{out}}{F_{G1}X_{in}} \quad (1)$$

式中: η 为吸收效率; F_{G1} 、 F_{G2} 分别为进气气体流量、出气气体流量; X_{in} 、 X_{out} 分别为进入气体、排出气体中的 CO_2 浓度。 η 应大于 90%, 以满足工业 CO_2 排放要求^[11]。

$$C = F_L(\alpha_{rich} - \alpha_{lean})C_A \quad (2)$$

式中: α_{rich} 和 α_{lean} 分别为 CO_2 的富液负载和贫液负载; F_L 为溶剂的体积流量; C_A 为胺的浓度; C 为循环容量, 代表标准时间段 CO_2 的吸收量^[24]。

$$E_1 = \frac{m_{HM}C_{PHM}(T_{HM,in} - T_{HM,out})}{\bar{m}_{CO_2}} \quad (3)$$

$$\bar{m}_{CO_2} = MW_{CO_2} \frac{F_{G1}X_{in} + F_{G2}X_{out}}{V_{CO_2}} \quad (4)$$

$$E_2 = \frac{m_{HM}C_{PHM}(T_{HM,in} - T_{HM,out})}{F_L(\alpha_{rich} - \alpha_{lean})C_A MW_{CO_2}} \quad (5)$$

式中: E_1 、 E_2 分别是气体侧、液体侧的解吸能耗; $\bar{m}_{CO_2}$ 是输气管道 CO_2 处理量; m_{HM} 是热介质的质量流量; $C_{p, HM}$ 是热介质的比定压热容; $T_{HM,in}$ 、 $T_{HM,out}$ 分别是热介质的进、出口温度; MW_{CO_2} 是捕获 CO_2 的质量流量; V_{CO_2} 是 CO_2 的摩尔体积; C_A 是吸收剂的胺浓度; F_L 是液体流量。本研究采用 C_A 与 MW_{CO_2} 联立计算液相 CO_2 对应的解吸能耗 E_2 ^[21]。试验过程中微量 CO_2 易从热电偶、管路接头等位置逸出, 造成气体侧能耗 E_1 的误差, 因此, 本文采用式 (5) 来计算解吸能耗。

1.2 MEA-BEA-DEEA 溶液与 CO_2 的反应机制

MEA 和 BEA 作为伯/仲胺 ($\text{RR}'\text{NH}$), 通过两性离子机制与 CO_2 反应生成氨基甲酸酯与质子化胺^[25-26]。DEEA (RNH_2) 为叔胺, 受氨基附近的空间位阻效应影响, 难以与 CO_2 反应生成氨基甲酸酯^[27-28]。

MEA/BEA 形成的氨基甲酸酯分解为吸热反应, 需要借助质子和大量的热能输入。质子由 AmineH^+ 均相提供, 或由固体酸催化剂的非均相提供。质子释放后会攻击氨基甲酸酯的 N 原子, 导致 N 和 C 原子的杂化从 sp^2 转换为 sp^3 , 削弱 N—C 键强度, 最终, 两性离子分解成 CO_2 和 $\text{RR}'\text{NH}^{[29]}$ 。因 H_3O^+ 有限, 氨基甲酸酯分解需吸收大量热量以克服高碱性胺溶剂带来的反应能垒, 这意味着氨基甲酸酯在热量不足的低温下难以分解。DEEA 可促进 CO_2 解离出氢离子并生成碳酸氢盐。碳酸氢盐作为 MEA/BEA 分解 CO_2 的中间产物, 可有效降低其分解能垒, 并将质子传递给 HCO_3^- , 促进解吸反应^[30]。

白云石催化剂通过其碱性提供了更多的活性位点 (如钙离子和镁离子), 使 CO_2 更易溶解并与 MEA/BEA 反应。与此同时, 白云石还具有吸附 CO_2 的能力, 能够在吸收塔中直接与 CO_2 发生反应, 生成碳酸氢根离子。这一反应使得白云石催化剂与 CO_2 形成稳定的中间产物 (碳酸氢根离子), 有助于将 CO_2 固定在吸收液中, 进而提升 MEA 溶液的 CO_2 吸收能力。此外, 在三元胺溶液中, CO_2 与 MEA/BEA 反应会生成氢离子 (H^+), 导致溶液酸化。白云石中的碱性成分能够中和溶液中的酸性, 降低溶液的酸度 (pH), 使反应环境

更利于 CO₂ 的吸收。但过量添加碱催化剂会导致溶液过度碱化和碳酸钙或碳酸镁的沉淀, 影响溶液传质过程。

2 实验结果与分析

2.1 化学品、催化剂和样品分析

胺类 MEA(质量分数≥99%)、BEA(质量分数≥98%)和 DEEA(质量分数≥99%)购自国药有限公司。CO₂/N₂(浓度为 15%/85%)混合气购自清宽煤气有限公司。白云石、HND-8 等球团状固体催化剂购自淄博英河化工有限公司。以甲基橙为指示剂, 盐酸(浓度为 1.0 mol/L)为滴定剂。采用官方分析化学家协会标准方法, 使用 Chittick 装置测试胺液 CO₂ 负载量^[31]。在 CO₂ 释放量为±0.5 L 的 CO₂ 负载实验基础上, 该方法误差为±2.5%, 可满足本研究精度要求。

2.2 实验装置及实验方法

图 1 为实验系统的示意图。该系统由两个高度为 1.2 m、内径为 0.05 m 的不锈钢塔构成。其主要组成部分包括一个热水-胺热交换器、两个容量为 4 L 的储胺罐、两个泵、两个冷凝塔、一个冷凝器、一个贫-富液热交换器。循环过程采用量程为 300 r/min 的蠕动泵。液体流速恒定为 70 mL/min。本实验所采用的气源旨在模拟只含 CO₂ 和 N₂ 的实际烟气, 不含 O₂、NO_x 或 SO_x。F_G 通过燃气烟道流量计进行测定, CO₂ 浓度由气体分析仪测定。吸收塔与解吸塔分别布置 6 支高精度 K 型热电偶, 以测量沿液流方向每间隔 0.20 m 处的温度。装置填料如图 2 所示。吸收塔与解吸塔内采用 θ 型填料和惰性大理石(直径分别为 0.008 m 和 0.006 m)随机填料, 固体酸/碱催化剂填料层布置于吸收/解吸塔中部。

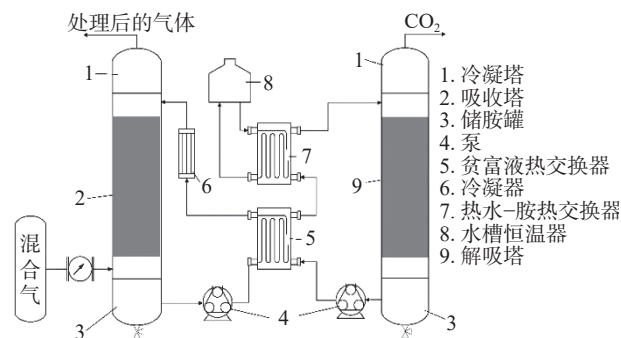


图 1 CO₂ 捕集实验系统的示意图

Fig.1 Schematic diagram of CO₂ capture experimental system



图 2 塔内催化剂填充示意图

Fig.2 Schematic diagram of catalyst filling in tower

实验过程中, 4 L 贫液以 70 mL/min^[32] 的流速从储胺罐泵送至吸收塔顶部, 依次流经吸收塔、解吸塔、储胺罐、贫富液换热器、胺-热水交换器。同时启动水槽恒温器, 设置在 95~98 ℃, 于胺-热水交换器中对胺溶液进行加热, 再进入解吸塔。在胺溶液恒温连续循环后, 将混合气通过气体流量计引入底部的吸收塔。混合气以逆流方式与吸收塔内的贫液接触, 从而开始吸收 CO₂。当 CO₂ 去除率达到 90%~100% 时, 出口气体离开吸收塔顶部, 富液从吸收塔底部流出进入储胺罐。富液先通过贫富液热交换器加热, 接着通过胺-热水交换器进一步加热至 (90±2) ℃, 然后送至解吸塔顶部。解吸塔中的催化剂可强化 CO₂ 解吸, 贫液从解吸塔底部离开, 再经贫-富液热交换器和冷凝器冷却后泵入吸收塔, 形成闭合循环。每个塔顶部均安装有冷凝塔, 用于冷凝蒸发出塔外的胺或水蒸气。当 CO₂ 的吸收和解吸过程达到稳定状态时, 记录相关数据。

3 实验结果与讨论

3.1 固体酸催化剂对三元胺碳捕集性能的影响

图 3 展示了固体酸 HND-8 添加量对三元胺体系吸收效率的影响。图 3 表明, 各工况下吸收效率均高于 90%, 有催化的解吸效果优于无催化的。吸收效率随 HND-8 添加量的增加先提高, 当添加量为 175 g 时达到峰值, 随后略有下降, 但总体仍能维持在 95% 左右。固体酸催化剂可在一定程度上提升体系的吸收效率, 其原因在于, 固体酸 HND-8 催化剂加入解吸塔后, 可为富液提供质子、降低解吸反应能垒, 从而加快解吸效率。该

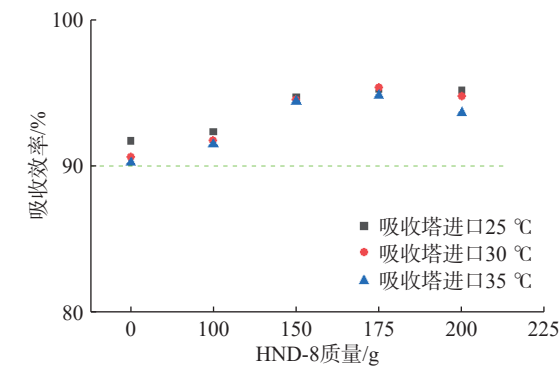


图3 固体酸 HND-8 添加量对三元胺吸收效率的影响

Fig.3 Effect of solid acid HND-8 addition amount on absorption efficiency of ternary amine

催化剂可强化解吸过程，使更多 CO₂ 被解吸，贫液 CO₂ 负载降低，进而提升贫液的 CO₂ 吸收能力，间接提高 CO₂ 吸收效率。

与此同时，随着吸收塔进口温度的升高，相同催化剂质量下体系的吸收效率降低。这是因为 CO₂ 的吸收效率主要受气体溶解度系数和反应速率常数的影响，二者均具有温度敏感性。吸收塔进口温度升高会提高吸收反应温度，虽可增大反应速率常数，但会降低气体溶解度系数。当温度过高时，气体的溶解度下降占主导，导致 CO₂ 吸收效率降低。

图4是固体酸 HND-8 添加量对三元胺循环容量的影响。图4中表明，添加了 HND-8 的实验组循环容量均高于不含 HND-8 的情况，且循环容量随 HND-8 质量的增加呈现先增加后减少的变化趋势，在催化剂添加量为 150 g 时达到峰值。固体酸 HND-8 在进口温度为 25 °C 和 30 °C 时催化效果基本相同，但在进口温度 35 °C 时催化效果相对较差。在进口温度 25 °C、固体酸 HND-8 的用量为 150 g 的工况下，三元胺的循环容量比非催化工况下的增加 13.6%。

图5是在进口温度 25 °C 下，固体酸 HND-8 催化剂添加量对三元胺贫、富液 CO₂ 负载的影响。从图5中可以看出，随着 HND-8 的添加，富液负载变化不大，但贫液负载随 HND-8 质量的增加呈现先降低后升高的趋势，在 150 g 催化剂时达到最低值。循环容量的变化趋势与贫液负载的变化趋势相反，这是由于循环容量指示了富液负载与贫液负载的差值。HND-8 作为固体酸催化剂，主要促进解吸过程，对吸收过程影响不大。由于富液负载变化不大，贫液负载随催化剂质量的增加先减少后增加，所以循环容量随催化剂用量的

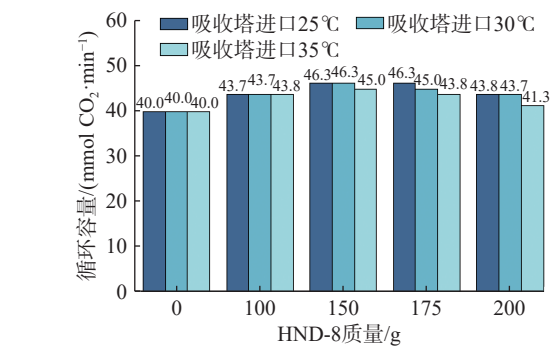


图4 固体酸 HND-8 添加量对三元胺循环容量的影响

Fig.4 Effect of solid acid HND-8 addition amount on cyclic capacity of ternary amine

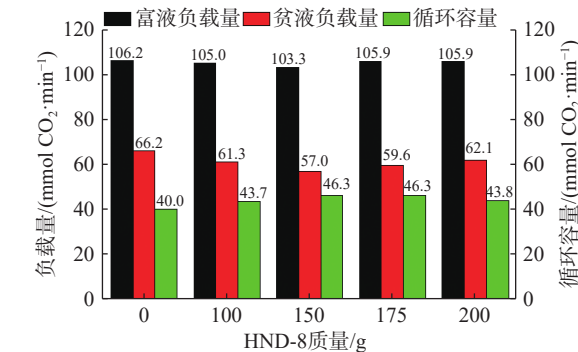


图5 固体酸 HND-8 添加量对三元胺贫、富液 CO₂ 负载的影响

Fig.5 Effect of solid acid HND-8 addition amount on CO₂ capacity of rich and poor liquid of ternary amine

增加先增加后减少。当催化剂添加量达到 150 g 时，催化效果最佳。

图6是固体酸 HND-8 催化剂添加量对三元胺解吸能耗的影响。由图6可知，总体解析能耗在进口温度为 25 °C 时最低，35 °C 时偏高。随着吸收塔进口温度的升高，解吸能耗也随之上升。这是因为吸收塔进口温度的升高对反应速率常数的提升作用不大，但对气体溶解度系数的降低更为明显。以 30%MEA 解吸能耗 4.20 GJ/t CO₂^[33] 为基准，在所有情况下，三元胺的解吸能耗都比 30% MEA 溶液解吸能耗更低。三元胺加入 HND-8 催化剂后能耗先降低后升高，在催化剂质量 150 g 时解吸能耗达到最小(2.21 GJ/t CO₂)。当催化剂质量 150~200 g 时，解吸能耗略有升高。原因在于吸收塔进口温度升高会使贫液负载 α_{lean} 上升，而富液负载 α_{rich} 几乎不变，使得循环容量下降，额外的 HND-8 导致解吸能耗略有下降，三元胺的最佳催化剂质量为 150 g。相比于 30%MEA，解吸能耗降低 47.4%。这是因为固体酸 HND-8 具有接受空穴或电子的能力，在加热条件下，HND-8 能加速质子从胺溶液中向 HCO₃⁻ 的转移，从而促进 CO₂ 的解

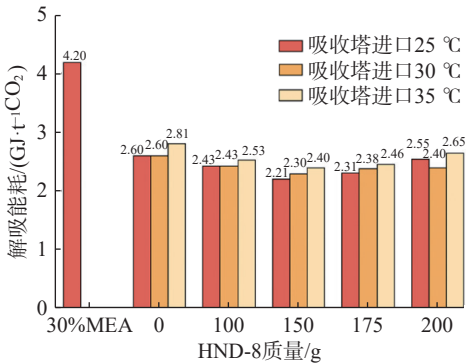


图 6 固体酸 HND-8 添加量对三元胺解吸能耗的影响

Fig.6 Effect of solid acid HND-8 addition amount on desorption energy consumption of ternary amine

吸。HND-8 需要先从氨基甲酸酯中获取质子, 再将质子传递给HCO₃⁻后才能促进 CO₂ 解吸。但这两个反应都属于可逆反应, 虽然增加 HND-8 质量能够增强对质子的接受, HND-8 过量时会抑制质子向HCO₃⁻转移, 从而影响 CO₂ 的解吸效果, 因此, 解吸能耗随 HND-8 用量的增加先降低后升高。

吸收塔内吸收剂与 CO₂ 发生放热反应。反应温度过高不利于吸收反应的进行。考虑到加入固体碱催化剂会进一步加剧吸收反应的进行, 因此, 添加固体碱的实验选取进口温度为 25 °C 与 30 °C, 考察其对吸收效率、循环容量及解吸能耗的催化影响。

3.2 吸收-解吸催化剂对三元胺捕集性能的影响

在 HND-8 添加量 150 g 的工况下, 探究固体碱催化剂白云石对于三元胺溶液的催化效果。白云石添加量对吸收效率的影响如表 1 所示。由表 1 可知, 添加白云石后, 25 °C 和 30 °C 条件下溶液对 CO₂ 的吸收效率均有不同程度提升; 吸收效率随白云石添加量的增加先升高后趋于平稳。这是由于白云石的碱性位点(如钙离子和镁离子)能够加速 CO₂ 与三元胺之间的反应速率。白云石提供额外的反应位点, 加速 CO₂ 与胺的反应, 形成稳定的胺-CO₂ 复合物, 从而提高吸收速率。白云石过量会使 Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度过高, 引发溶液沉淀, 影响传质。

CO₂ 吸收效率峰值出现在白云石添加量为 30 g 时, 此时吸收效率分别达到 98.04%(进口温度 25 °C)和 97.48%(进口温度 30 °C)。在进口温度为 25 °C 时, 加入相同量白云石的催化效果略好于进口温度为 30 °C 时的催化效果。这是由于白云石的添加会使得吸收反应更为剧烈, 导致吸收塔内部

表 1 白云石添加量对三元胺吸收效率的影响

Tab.1 Effect of dolomite addition amount on absorption efficiency of ternary amine

催化剂用量	吸收塔进口25 °C, 吸收效率/%	吸收塔进口30 °C, 吸收效率/%
150 g HND-8	94.70	94.50
150 g HND-8+20 g白云石	96.25	96.36
150 g HND-8+30 g白云石	98.04	97.48
150 g HND-8+40 g白云石	97.39	96.39
150 g HND-8+50 g白云石	97.12	95.71

温度变得更高, 当吸收温度过高时不利于吸收反应的进行。

图 7 是白云石添加量对三元胺循环容量的影响。图 7 表明, 白云石的添加对于进口温度为 25 °C 时的催化效果影响较为明显, 对进口温度为 30 °C 时的提升作用不大。随着白云石添加量的增加, 循环容量也随之增加, 但添加量超过一定量后, 循环容量出现下降趋势。在进口温度为 25 °C 时, 白云石最佳用量为 30 g, 此时循环容量为 53.8 mmol CO₂/min, 相比未添加时提升 13.94%。这是因为白云石提供的碱性环境可以增加 CO₂ 的溶解度, CO₂ 的溶解度是影响富液负载的关键因素。碱性催化剂可以促进更多的 CO₂ 进入溶液, 提升溶液的循环容量。与此同时在胺溶液中, CO₂ 与胺溶液反应会生成氢离子, 从而导致溶液酸化。白云石中的碱性成分能够中和溶液的酸性, 降低溶液的酸度, 使溶液的反应条件更有利于 CO₂ 的吸收。但当白云石过量时会导致溶液过度碱化, 以致出现沉淀物并影响胺与 CO₂ 的反应, 从而导致胺溶液的循环容量降低。

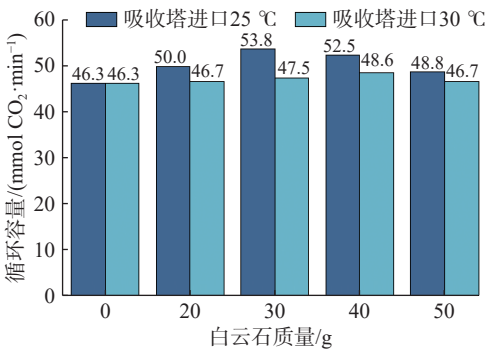


图 7 白云石添加量对三元胺循环容量的影响

Fig.7 Effect of dolomite addition amount on cyclic capacity of ternary amine

图 8 是进口温度为 25 °C 时, 白云石添加量对三元胺贫富液负载量的影响。可见白云石主要促

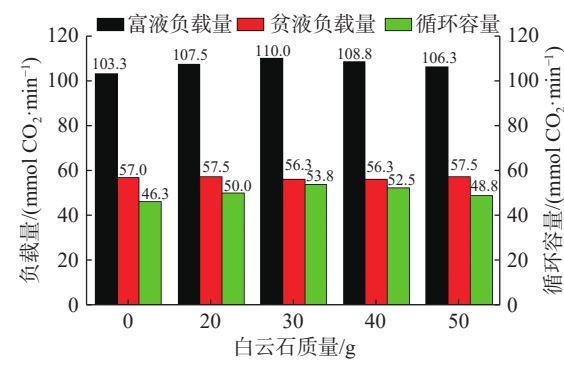


图8 白云石添加量对三元胺贫、富液CO₂负载的影响

Fig.8 Effect of dolomite addition amount on CO₂ capacity of rich and poor liquid of ternary amine

进吸收过程，对解吸过程影响较小。随着白云石添加量的增加，富液负载量先升高后降低，贫液负载量变化不大，所以循环容量在添加30 g 催化剂时达到最高(53.8 mmol CO₂/min)。

图9是白云石添加量对三元胺溶液解吸能耗的影响。由图9可知，加入白云石后，在吸收塔进口温度为25℃和30℃工况下解吸能耗较未添加时均有不同程度下降。随着白云石添加量的增加，解吸能耗先降低后升高。吸收塔进口温度为25℃时，最低解吸能耗为1.92 GJ/t CO₂，相比30%MEA溶液解吸能耗降低54.3%。这是因为白云石作为一种固体碱，能够通过“碱催化机制”加速CO₂的吸收。其作用为间接机制：先促进质子从H₂CO₃转移至催化剂，再传递给碱性更强的胺溶液。因此，增加白云石的添加量能够强化这一质子转移过程，进而促进整体吸收反应，提高

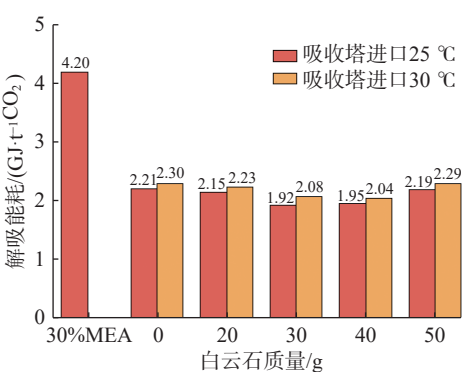


图9 白云石添加量对三元胺解吸能耗的影响

Fig.9 Effect of dolomite addition amount on desorption energy consumption of ternary amine

富液的CO₂负载量，最终降低解吸能耗；但过量的固体碱可能会导致出现沉淀物，抑制质子向胺溶液的转移，影响气液传质，增加解吸能耗。

图10是添加酸碱催化剂后对吸收塔内温度分布的影响。由图10可知，固体酸碱催化剂的添加量对三元胺溶液温度分布的影响呈非线性分布。整体而言，吸收塔内温度沿溶液流动方向升高。当进口温度为25℃时，150 g HND-8+30 g 白云石时，塔内最高温度达到45℃；当进口温度为30℃时，150 g HND-8+40 g 白云石工况下，吸收塔内的最高温度达到50℃。由放热反应规律可知，温度分布可间接反映CO₂吸收反应强度。入口温度30℃下反应更剧烈，但温度超过45℃后会抑制吸收反应，导致解吸能耗更高。综上，确定添加催化剂后的最佳吸收塔进口温度为25℃。

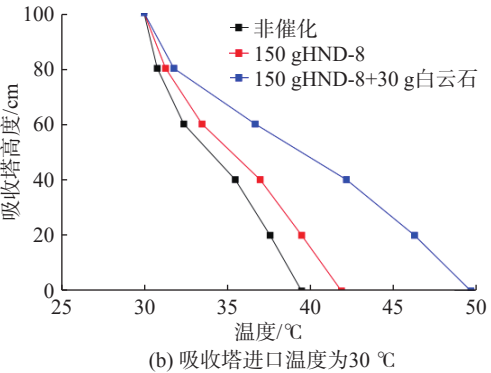
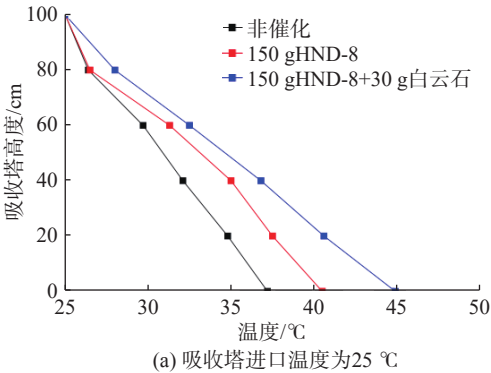


图10 酸碱催化剂添加对三元胺反应温度影响

Fig.10 Effects of acidic and alkaline catalysts added on trimethylamine reaction temperature

4 结 论

本研究旨在考察三元胺体系 MEA-BEA-DEEA 中，固体酸催化剂 HND-8 和固体碱催化剂白云石

对 CO₂ 吸收、解吸性能的影响，具体关注循环容量、吸收效率和解吸能耗。实验结果表明，固体酸/碱催化剂与该三元胺溶剂的组合能够显著降低解吸能耗，并提高吸收效率与循环容量。

具体而言:

a. 固体酸催化剂 HND-8 的加入显著提高了 CO₂ 的吸收效率。HND-8 用量适宜时,吸收效率可达 95%。进一步添加固体碱催化剂白云石,可将吸收效率提高至 98%。这表明 HND-8 和白云石之间存在协同效应,共同促进了 CO₂ 的吸收。

b. HND-8 降低了贫液负载量,而白云石提高了富液负载量,从而整体上提高了循环容量。这两种催化剂分别作用于吸收、解吸阶段,共同优化了溶剂的 CO₂ 负载能力。

c. 在 150 g HND-8 和 30 g 白云石催化剂组合且吸收塔进口温度为 25 °C 工况下,解吸能耗可达到 1.92 GJ/t CO₂,相比 30%MEA 溶液解吸能耗降低 54.3%。这一结果表明,固体酸/碱催化剂与三元胺溶剂的组合在降低解吸能耗方面具有显著优势,为更经济、高效的 CO₂ 捕集技术提供了可能。

d. 吸收塔进口温度影响吸收反应温度、气体溶解度系数及反应速率常数。实验结果表明,添加催化剂后最佳吸收塔进口温度为 25 °C。温度过低则反应强度不足,过高则抑制吸收反应。

参考文献:

- [1] DOU L R, SUN L D, LYU W F, et al. Trend of global carbon dioxide capture, utilization and storage industry and challenges and countermeasures in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2023, 50(5): 1246–1260.
- [2] LIANG Z W, FU K Y, IDEM R, et al. Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO₂ capture using amine-based absorbents[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(2): 278–288.
- [3] CHOI J, CHO H, YUN S, et al. Process design and optimization of MEA-based CO₂ capture processes for non-power industries[J]. *Energy*, 2019, 185: 971–980.
- [4] ASADI J, JOLAOSO L, KAZEMPOOR P. Efficiency and flexibility improvement of amine-based post combustion CO₂ capturing system (CCS) in full and partial loads[C]//ASME 2022 16th International Conference on Energy Sustainability Collocated with the ASME 2022 Heat Transfer Summer Conference. Philadelphia: American Society of Mechanical Engineers, 2022: V001T01A003.
- [5] ZHANG Z E, BORHANI T N, OLABI A G. Status and perspective of CO₂ absorption process[J]. *Energy*, 2020, 205: 118057.
- [6] STEC M, TATARCZUK A, WIĘCŁAW-SOLNY L, et al. Pilot plant results for advanced CO₂ capture process using amine scrubbing at the Jaworzno II Power Plant in Poland[J]. *Fuel*, 2015, 151: 50–56.
- [7] GAO W L, LIANG S Y, WANG R J, et al. Industrial carbon dioxide capture and utilization: state of the art and future challenges[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(23): 8584–8686.
- [8] REDDICK C, LI C, SORIN M, et al. Lowering the energy cost of carbon dioxide capture using ejectors for waste heat upgrading[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 715–726.
- [9] ZHANG X W, HUANG Y F, YANG J, et al. Amine-based CO₂ capture aided by acid-basic bifunctional catalyst: advancement of amine regeneration using metal modified MCM-41[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123077.
- [10] BISHNOI S, ROCHELLE G T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(22): 5531–5543.
- [11] ZHAO B, LIU F Z, CUI Z, et al. Enhancing the energetic efficiency of MDEA/PZ-based CO₂ capture technology for a 650 MW power plant: process improvement[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 362–375.
- [12] NWAHOA C, IDEM R, SUPAP T, et al. Heat duty, heat of absorption, sensible heat and heat of vaporization of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blend for carbon dioxide (CO₂) capture[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 170: 26–35.
- [13] NWAHOA C, SAIWAN C, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Carbon dioxide (CO₂) capture: absorption-desorption capabilities of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blends[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 33: 742–750.
- [14] ZHANG R, ZHANG X W, YANG Q, et al. Analysis of the reduction of energy cost by using MEA-MDEA-PZ solvent for post-combustion carbon dioxide capture (PCC)[J]. *Applied Energy*, 2017, 205: 1002–1011.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.

- [18] 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.
- [19] DECARDI-NELSON B, AKACHUKU A, OSEI P, et al. Catalyst performance and experimental validation of a rigorous desorber model for low temperature catalyst-aided desorption of CO₂ in single and blended amine solutions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3865–3872.
- [20] SRISANG W, POURYOUSEFI F, OSEI P A, et al. Evaluation of the heat duty of catalyst-aided amine-based post combustion CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 170: 48–57.
- [21] ZHAO Y M, ZHANG Y C, LIU Q, et al. Energy-efficient carbon dioxide capture using piperazine (PZ) activated EMEA+DEEA water lean solvent: performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 316: 123761.
- [22] AFARI D B, COKER J, NARKU-TETTEH J, et al. Comparative kinetic studies of solid absorber catalyst (K/MgO) and solid desorber catalyst (HZSM-5)-aided CO₂ absorption and desorption from aqueous solutions of MEA and blended solutions of BEA-AMP and MEA-MDEA[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(46): 15824–15839.
- [23] ZHANG N, SHI H C, WANG H Y, et al. Evaluating CO₂ capture performance of trisolvent MEA-BEA-AMP with heterogeneous catalysts in a novel bench-scale pilot plant[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(1): 1838–1849.
- [24] NATEWONG P, PRASONGTHUM N, REUBROYCHAROEN P, et al. Evaluating the CO₂ capture performance using a BEA-AMP blend amine solvent with novel high-performing absorber and desorber catalysts in a bench-scale CO₂ capture pilot plant[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(4): 3390–3402.
- [25] XIE H B, ZHOU Y Z, ZHANG Y K, et al. Reaction mechanism of monoethanolamine with CO₂ in aqueous solution from molecular modeling[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(43): 11844–11852.
- [26] YANG X, REES R J, CONWAY W, et al. Computational modeling and simulation of CO₂ capture by aqueous amines[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9524–9593.
- [27] SUTAR P N, VAIDYA P D, KENIG E Y. Activated DEEA solutions for CO₂ capture—A study of equilibrium and kinetic characteristics[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 100: 234–241.
- [28] KUMAR S, MONDAL M K. Equilibrium solubility of CO₂ in aqueous binary mixture of 2-(diethylamine)ethanol and 1, 6-hexamethyldiamine[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(6): 1335–1340.
- [29] SHI H C, ZHENG L N, HUANG M, et al. Catalytic-CO₂-desorption studies of DEA and DEA-MEA blended solutions with the aid of Lewis and Brønsted acids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(34): 11505–11516.
- [30] 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.
- [31] HORWITZ W. Association of official analytical chemists (AOAC) methods[R]. Menasha, WI: George Banta Company, 1975.
- [32] LI Y, YU X M, ZHU Y H, et al. Catalytic CO₂ capture performance of a MEA-EAE-DEEA trisolvent in a hot silicon oil-based pilot plant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(41): 17637–17649.
- [33] 陆诗建, 高丽娟, 王家凤, 等. 烟气 CO₂ 捕集热能梯级利用节能工艺耦合优化 [J]. *化工进展*, 2020, 39(2): 728–737.

(编辑: 何代华)