

两相吸收剂捕集二氧化碳技术研究进展

王涛, 刘飞, 方梦祥*, 夏芝香, 刘珍珍

(能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

Research Progress in Biphasic Solvent for CO₂ Capture Technology

WANG Tao, LIU Fei, FANG Mengxiang*, XIA Zhixiang, LIU Zhenzhen

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: Chemical absorption is currently the most mature technology for CO₂ capture from flue gas. However, this technology hasn't been put into commercial application due to the high regeneration energy. Biphasic solvent is a promising solution as it can significantly reduce the regeneration energy. This paper reviewed three processes using the biphasic solvent for CO₂ capture and their energy-saving principle. Two types of amine blended and physical-chemical biphasic solvents were summarized. The biphasic behaviors, phase separation mechanism, and regeneration energy of these biphasic solvents were analyzed and compared. Quantitative analysis on the effect of increased viscosity of the biphasic solvent on the lean/rich heat exchanger was conducted. Research progress on the volatility, degradation, and corrosion of the biphasic solvent was introduced. Based on current research status and the deployment of CO₂ capture from flue gas, the future direction of the biphasic solvent was discussed.

KEY WORDS: CO₂ capture; chemical absorption; biphasic solvent; regeneration energy; amine blend; physical-chemical solvent

摘要: 化学吸收法是现阶段烟气 CO₂ 捕集较为成熟的技术路线之一, 但吸收剂能耗高影响了该技术广泛工业应用。两相吸收剂具有大幅度降低再生能耗的潜力, 受到国内外研究者广泛关注。该文综述了目前两相吸收工艺和两相吸收剂的研究进展, 介绍 3 种两相吸收工艺及其降耗原理。重点介绍混合胺型和物理溶剂型两类两相吸收剂的研究现状, 分析和比较分相特性、分相机理和再生能耗等性能。阐述黏度升高对贫富液换热器及两相工艺再生能耗的影响, 提出定量分析方法。介绍现有两相吸收剂挥发性、降解及腐蚀特性的研究现状。结合研究现状和烟气碳捕集需求, 提出下一步两相吸收剂的研究方向。

关键词: 二氧化碳捕集; 化学吸收; 两相吸收剂; 再生能耗; 混合胺型; 物理溶剂型

基金项目: 国家自然科学基金项目(51776182)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (51776182).

0 引言

全球气候变化是当今世界面临的严峻挑战, 人为温室气体排放是全球气候变暖的主要原因。政府间气候变化委员会报告指出, 2030 年至 2052 年, 全球气温比前工业化水平上升应控制在 1.5℃^[1]。以二氧化碳(CO₂)为主的人为温室气体减排迫在眉睫, 化石燃料燃烧是目前最大的 CO₂ 排放源, 二氧化碳捕集、利用和封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术是现阶段实现大幅度 CO₂ 减排的必要手段^[2]。据国际能源署(international energy agency, IEA)评估, 到 2050 年, CCUS 技术对全球累积 CO₂ 减排贡献为 14%^[3]。

在众多捕集技术中, 化学吸收法是现阶段燃煤和燃气电厂等大型固定排放源捕集 CO₂ 的主要技术路径^[4]。有机胺溶液是化学吸收法捕集 CO₂ 工艺常用的吸收剂, 如乙醇胺(monoethanolamine, MEA)溶液(30%)。目前化学吸收工艺用于捕集燃煤/燃气等烟气 CO₂, 国内外已开展了不同规模的示范工程项目^[5-6]。该技术的 CO₂ 脱除效率高、工艺成熟、烟气适应性好, 但工艺运行能耗高、设备投资成本高, 限制了其工业应用。

开发低能耗吸收剂是该技术目前的研究方向之一, 新型吸收剂包括混合胺、离子液体、两相、少水胺吸收剂等^[7-8]。其中, 两相吸收剂具有大幅度降低再生能耗的潜力, 受到国内外学者广泛研究。本文介绍了两相吸收剂用于 CO₂ 捕集的典型工艺流程, 综述两相吸收剂的研究现状及其 CO₂ 捕集性能, 包括吸收速率、再生能耗、分相特性、分相机理、降解及挥发性等, 分析了两相吸收剂的分相特性对 CO₂ 捕集工艺的影响, 以期工业应用提供指导。

1 两相吸收剂化学吸收 CO₂ 捕集工艺

传统 MEA 捕集燃煤烟气 CO₂ 的工艺流程见图 1^[6]，脱硫烟气经预处理降温(~12%CO₂，40℃)，进入吸收塔底部，在吸收塔内与吸收剂发生反应后，从塔顶排出，进入水洗塔，回收部分挥发的有机胺。弱碱性的有机胺溶液从吸收塔塔顶喷淋，在吸收塔内与 CO₂ 反应，生成氨基甲酸盐或者碳酸氢盐。富液由塔底排出，经贫富液换热器升温后进入再生塔(~120℃)，氨基甲酸盐或碳酸氢盐受热分解释放 CO₂，再生后的吸收剂由再生塔塔底排出、经贫富液换热器、贫液冷却器冷却后进入吸收塔循环吸收 CO₂。再生气(CO₂、H₂O)经冷凝分离 CO₂，压缩后用于 CO₂ 利用单元，回收的水送回再生塔。

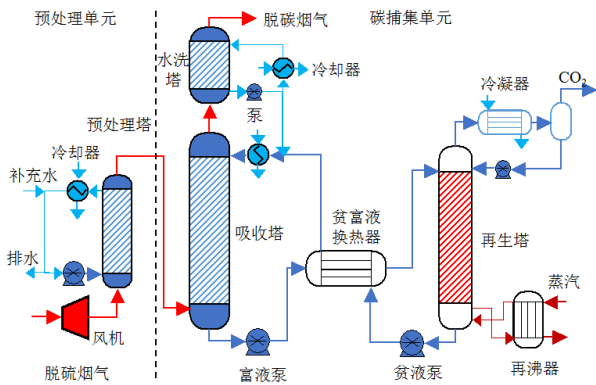


图 1 用于燃煤烟气 CO₂ 捕集的传统 MEA 工艺流程

Fig. 1 Traditional MEA-based process for CO₂ capture from coal flue gas

与传统 MEA 不同的是，两相吸收剂捕集 CO₂ 过程中，发生液液分相。根据分相条件，两相吸收工艺可分为加热分相、吸收分相和再生后分相 3 种工艺。

1.1 加热分相工艺

图 2 为两相吸收剂吸收 CO₂ 后，加热分相的工艺流程^[9]，与 MEA 工艺不同的是，富液经过贫富液换热器升温后，发生液液分相，由静置或旋转分相器进行 CO₂ 贫/富相分离，CO₂ 富相经富液泵、加热器升温后送去再生塔。CO₂ 贫相送去混合器与再生后的贫液混合，经冷却后进入吸收塔循环吸收 CO₂。

该工艺降低再生能耗的原理是，通过降低进入再生塔的富液循环量，减少再沸器负荷。法国石油研究院研发的 DMXTM 吸收剂适用于该工艺^[10]，该吸收剂在 CO₂ 负荷为 2.4molCO₂/kg，温度为 90℃ 时，发生液液分相，送去再生塔的富液循环量减少 11%。Raynal 等^[11]基于 DMXTM 特性设计了 DMX 工艺，通过工艺模拟和评估，在 150℃、0.5MPa 的

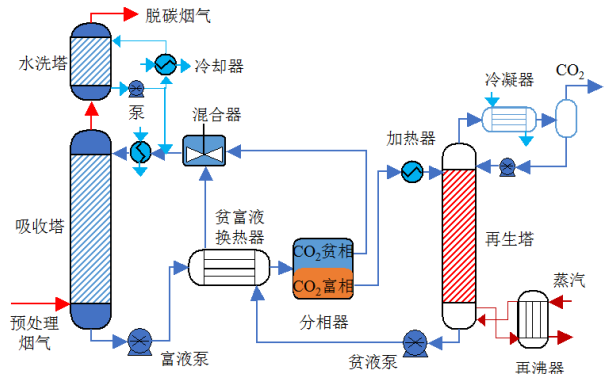


图 2 CO₂ 吸收后加热分相工艺流程

Fig. 2 Biphasic process after CO₂ absorption and heating 再生条件下，相比 30%MEA(3.7GJ/tCO₂)，该吸收剂的再生能耗低至 2.3GJ/tCO₂。该吸收剂在 3.5MW(e)规模的工业中试装置上开展试验，测试吸收剂降解、腐蚀等性能，运行结果良好，验证了工艺可行性^[12]。后续正开展对钢铁行业烟气 CO₂ 捕集的工艺设计和成本分析^[13]。

1.2 吸收后分相工艺

图 3 为两相吸收剂的 CO₂ 吸收后分相工艺流程^[14]，富液从吸收塔塔底流出时就发生液液分相，CO₂ 贫/富相分离后，将富相送去贫富液换热器和再生塔，降低再沸器负荷。与加热分相工艺相比，吸收后分相工艺的贫富液换热器中吸收液流量减少，有利于降低换热器的换热负荷，且无需加装富液加热器。

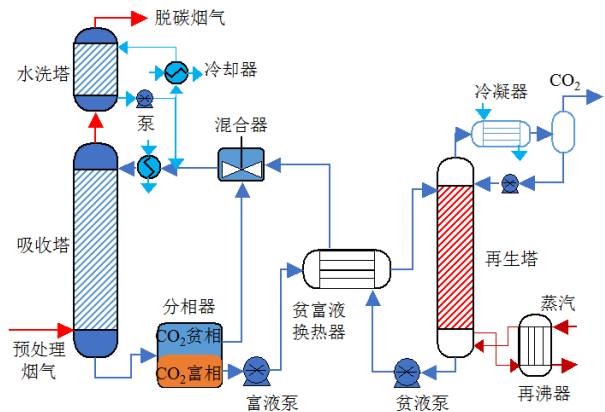


图 3 CO₂ 吸收后分相工艺流程

Fig. 3 Biphasic process after CO₂ absorption

目前报道的两相吸收剂主要适用于该工艺，如本课题组^[15]研发的二乙氨基乙醇(diethylaminoethanol, DEEA, 50%)/羟乙基乙二胺(aminoethylethanolamine, AEEA, 25%)，在 40℃、CO₂ 负荷为 2.2mol/kg 时分相，下层液相的质量比为 62%，90%的 CO₂ 富集在下层，富液流量可减少 38%。初步试验表明，相比 30%MEA(3.8GJ/tCO₂)，其再生能耗降低至 2.58GJ/tCO₂。

1.3 再生后分相工艺

图4为再生后分相工艺^[9,16],两相吸收剂吸收CO₂后为均一液相,经贫富液换热器进入再生塔,再生时发生分相,有机相为再生的有机胺,水相为CO₂产物和水。该工艺降低能耗的原理是,有机相不断萃取水相中的有机胺,使水相中反应平衡向CO₂解吸方向移动,降低再生温度,从而减少再沸器负荷。

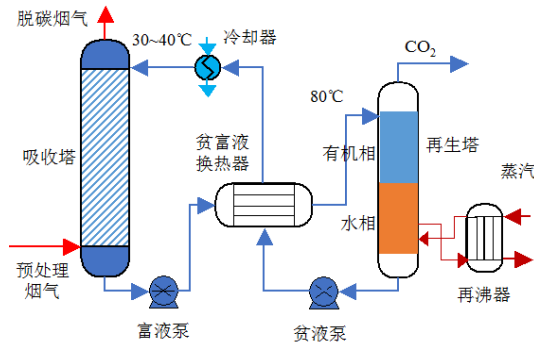


图4 再生后分相工艺流程

Fig. 4 Biphasic process after regeneration

亲脂胺两相吸收剂适用于该工艺,亲脂胺具有下临界溶解温度,低温时与水的溶解度较好,温度升高,由于氨基与水的氢键断裂,亲脂胺与水分相,该机理为热致相变机理^[16]。Zhang等^[9,16]从30多种亲脂胺中筛选出N,N-二甲基环己胺(N,N-Dimethylcyclohexylamine, DMCA, 3-5mol/L)/N-甲基环己胺(methylcyclohexylamine, MCA, 3-6mol/L)两相吸收剂,分相温度为50~90℃。Zhang等^[17-18]进一步研究溶剂萃取、搅拌、超声振动等强化吸收剂再生,再生温度可降至40~70℃,提出60℃戊烷萃取强化再生工艺,如图5。再生后发生分相,有机相经换热器、贫液冷却器送回吸收塔;水相进入萃取塔,同时向萃取塔加入戊烷,通过有机萃取分离水

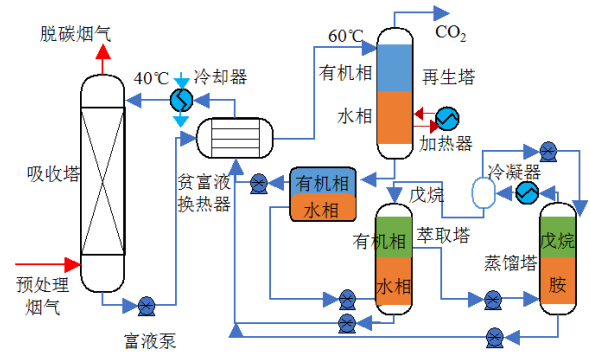


图5 戊烷萃取强化再生工艺

Fig. 5 Pentane extraction process for biphasic solvent regeneration

和有机物(戊烷和胺),水经泵、换热器、冷却器后送回吸收塔,戊烷和胺进入蒸馏塔分离戊烷和胺,胺送回吸收塔,戊烷经过冷却后进入萃取塔。评估该系统再生能耗可降低至2.0GJ/tCO₂。但工艺较复杂,增加的塔器、泵等设备造成投资成本较大,戊烷回收能耗高。

2 两相吸收剂

两相吸收剂由活性胺和分相剂组成,活性胺为反应速率较快的一级胺,分相剂为反应速率较慢的三级胺或无化学反应的物理溶剂。根据分相剂不同,两相吸收剂可分为混合胺型、物理溶剂型两类。

2.1 混合胺型两相吸收剂

表1总结了报道的混合胺型两相吸收剂的配比、分相比例(CO₂富液相占比)、分相条件(温度和负荷)和CO₂捕集性能。该类型两相吸收剂在30~40℃下吸收CO₂后自发分相,适于吸收后分相工艺(图3)。

2.1.1 分相机理

两相吸收剂吸收CO₂后,形成水相和有机相。

表1 混合胺型两相吸收剂及其CO₂捕集性能

Table 1 Amine blended biphasic solvent and their performance in CO₂ capture

分相剂		活性胺		CO ₂ 富相质量百分比/%	循环负荷/(mol/kg)	再生能耗/(GJ/tCO ₂)	吸收速率 ^b	参考文献
名称	质量浓度/%	名称	质量浓度/%					
DEEA	62	MAPA	19	33~43(40℃, 1.84~2.55) ^a	2	2.2~2.4	快	[19,23]
DEEA	49	BDA ^c	18	41~78(40℃, 1.12~2.64)	2.2	无	快	[21]
DEEA	47	TETA ^c	15	62~88(30℃, 1.10~2.83)	2.1	2.80	无	[24]
DEEA	50	AEEA	25	40~80(40℃, 1.0~2.9)	2.32	2.24~2.58	快	[15,22]
DEEA	49	DMBA ^c	21	20~85(30℃, 1.50~2.60)	1.28	无	慢	[25]
DMCA	53	TETA	30	52~65(40℃, 0.89~2.29)	1.2	2.98	慢	[26]
PMDETA ^c	54	DETA ^c	21	38~57(40℃, 1.25~2.82)	1.85	2.40	慢	[27-28]

注: ^a: 分相时的温度和负荷(mol/kg)范围; ^b: 以30%MEA为基准定性比较; ^c: 1,4-丁二胺(1,4-utylenediamine, BDA), 三乙烯四胺(riethylenetetramine, TETA), N,N-二甲基丁胺(N,N-dimethylbutylamine, DMBA), 五甲基二乙基三胺(entamethyl-diethylenetriamine, PMDETA), 二乙烯三胺(diethylenetriamine, DETA)。

水相的主要成分是 CO₂ 反应产物和水,有机相的主要成分是分相剂和少数未反应的活性胺。由于有机相的密度一般比水相小,有机相一般是上层液相。

混合胺型两相吸收剂的分相机理与 CO₂ 化学反应有关,CO₂ 吸收的初始阶段,活性胺与 CO₂ 反应占主导,生成离子形态的氨基甲酸盐,当 CO₂ 吸收负荷较高时,部分三级胺分相剂参与 CO₂ 反应,生成碳酸氢盐。发生分相时,由于氨基甲酸根离子、碳酸氢根离子以及质子化胺带电荷,与水之间有较强的离子-偶极键作用,因而易溶于水相,未反应的三级胺和少量活性胺分子,极性较弱,富集在有机相。

由表 1 看出,混合胺的 CO₂ 吸收负荷达到一定范围时,发生分相。以 DEEA 混合胺为例,Pinto 等^[19]提出 5mol/L DEEA/2mol/L *N*-甲基-1,3-丙二胺(methylamino propylamine, MAPA)两相吸收剂,在 40℃、CO₂ 吸收负荷为 1.8~2.6mol/kg 时,发生液液分相,下层液相体积占比为 57%~68%。Ciftja 等^[20]通过核磁共振谱仪(nuclear magnetic resonance, NMR)分析了液相成分,超过 90%的 CO₂ 集中在下层液相,下层液相为水相,主要成分是水与 MAPA 与 CO₂ 的反应产物,上层液相主要成分为 DEEA 和少数未反应的 MAPA。XU 等^[21]和 LIU 等^[15]以 BDA 和 AEEA 为活性胺,提出了 DEEA/BDA、DEEA/AEEA 两相吸收剂(配比如表 1),分别用阳离子色谱仪和 NMR 分析了分相后,各液相中的主要成分,结论与 Pinto 等一致。同时,LIU^[15]和 XU^[21]的研究表明,随着 CO₂ 负荷的增加,下层液相的质量占比增大,下层液相中有机胺(尤其是 DEEA)浓度逐渐增加,CO₂ 负荷缓慢增加。LIU 等^[22]进一步研究了 DEEA/AEEA 胺配比对分相特性的影响,并对分相比例、CO₂ 吸收负荷、再生能耗等性能进行优化。

研究者^[15,21,23]对分相机理的研究表明,DEEA 混合胺吸收 CO₂ 后分相的机理是,CO₂ 首先与速率较快的活性胺(MAPA, BDA, AEEA)发生反应,生成氨基甲酸盐等产物,而 DEEA 极性较弱,在氨基甲酸盐溶液中溶解度低,形成水相和有机相。XU 等^[21]进行溶解度实验发现,DEEA 在 BDA 水溶液与 CO₂ 的反应产物中溶解度有限,40℃下液液平衡时,上、下液相中的胺浓度与 DEEA/BDA 吸收 CO₂ 分相一致。LIU 等^[15]通过 NMR 定量分析确定 CO₂ 与 DEEA/AEEA 的反应机理,CO₂ 吸收初始阶段,AEEA 与 CO₂ 反应占主导,当 CO₂ 负荷高于 2.2mol/kg 时,DEEA 参与 CO₂ 反应,上层液相中

DEEA 自由胺逐渐转移至下层液相并以质子化 DEEA 存在。该分相机理一般适用于混合胺型两相吸收剂,如 DEEA/DETA^[24]、DMCA/TETA^[26]和 PMDETA/DETA^[27]等。

需要指出,两相吸收剂的分相热力学特性也受温度的影响。Pinto 等^[19]研究温度和 CO₂ 分压对 DEEA/MAPA 分相特性的影响,当 CO₂ 分压为 0.93kPa 时,40、60、80℃下,下层与上层液相的体积比分别为 0.47、0.34、0.11。可能的原因是温度升高,分子间作用力增强,溶解度增大,但目前研究温度对分相特性影响的较少。

2.1.2 CO₂ 捕集性能

研究者^[19-27]通过气液平衡、半连续实验以及小规模连续实验等对两相吸收剂的 CO₂ 捕集性能进行评估。从 CO₂ 捕集性能上来看,混合胺型两相吸收剂能大幅度提高 CO₂ 吸收负荷和循环容量,再生能耗可降至 2.2-2.98GJ/tCO₂(见表 1)。其中 DEEA 基两相吸收剂(MAPA/BDA/TETA/AEEA)的 CO₂ 循环负荷比 30%MEA 提高 30%~60%,再生能耗降至 2.2~2.8GJ/tCO₂^[19-24]。ZHOU 等^[28]向 PMDETA/DETA 中添加 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(2-Amino-2-methyl-1-propanol, AMP),优化配比后,再生能耗可降至 1.83GJ/tCO₂。传统胺基吸收剂(如 30%MEA)的再生能耗约为 4~4.5GJ/tCO₂^[6],结合级间冷却、富液分级流等节能工艺,再生能耗可降至 3.4GJ/tCO₂^[5-6]。混合胺吸收剂如 AMP/MEA 等,结合级间冷却、富液分级流等节能工艺,再生能耗可降低至 3~3.5GJ/tCO₂^[7]。少水混合胺 *N*-甲基二乙醇胺(methyldiethanolamine, MDEA)/哌嗪(Piperazine, PZ)结合富液分级流、富液再循环等节能工艺,再生能耗可降低至 2.7-3.0GJ/tCO₂^[8]。与单一胺、混合胺、少水胺等吸收剂及节能工艺相比,两相吸收剂降低再生能耗明显。

吸收速率是筛选两相吸收剂的重要指标,也是影响工艺投资成本的主要因素之一。由于烟气流量大、CO₂ 分压低(10~20kPa),吸收剂 CO₂ 吸收速率低,导致吸收塔的尺寸较大,设备投资成本增加。但目前大多数两相吸收剂的吸收速率性能较差,极大限制其工业应用。研究学者在双层搅拌反应器、湿壁塔、串珠接触反应器等实验装置上测量了两相吸收剂的吸收速率,结果表明,活性胺对两相吸收剂的吸收速率影响较大。AMP、DMBA 等活性胺与 CO₂ 反应的动力学速率常数较小,导致 PMDETA/DETA/AMP、DEEA/DMBA 的吸收速率比 30%MEA

低 2~25 倍^[25,28]。多元胺(MAPA、BDA、AEEA 等)具有较高的反应速率常数^[29],能有效提高吸收速率。40℃下,DEEA/BDA 的吸收速率比 30%MEA 高 11%^[30];DEEA/MAPA 的表观拟一级反应速率比 30%MEA 快 20 倍^[31-32];添加 0.3mol/L 的 AEEA,DEEA/AEEA 的总反应速率可提高 15 倍^[33]。

需要指出,两相吸收剂的 CO₂ 吸收速率不仅受化学反应影响,CO₂ 物理溶解与扩散速率的影响也很重要。本课题组^[34]通过湿壁塔实验研究了分相特性对 DEEA/AEEA 吸收速率的影响,发现分相时,有机相的吸收速率要比水相快 3-5 倍,主要原因是

CO₂ 在有机相的物理溶解度更高和扩散速率更快,而水相黏度较大,CO₂ 的扩散系数较低。在低 CO₂ 平衡分压下,有机相的吸收速率甚至比 30%PZ 快 2 倍,在高 CO₂ 平衡分压较低时比 30%MEA 快 70%。

2.2 物理溶剂型两相吸收剂

物理溶剂型两相吸收剂研发的关键,是通过筛选能代替 DEEA 等作为分相剂的物理溶剂,常见的物理溶剂有醇、醚和环丁砜等,这些溶剂与有机胺、水的互溶性较好,蒸发潜热小。表 2 总结了报道的物理溶剂型两相吸收剂的配比、分相比例和 CO₂ 捕集性能。

表 2 物理溶剂型两相吸收剂及其 CO₂ 捕集性能

Table 2 Physical-chemical biphasic solvent and their performance in CO₂ capture

分相剂及		活性胺		CO ₂ 富相质量百分比/% ^a	循环负荷/ (mol/kg)	再生能耗/ (GJ/tCO ₂)	吸收 速率 ^b	参考 文献
名称	质量浓度/%	名称	质量浓度/%					
正丙醇	40	MEA	30	45~59 (30℃, 0.93~2.48)	1.70	2.87	快	[35-36]
DGM ^c	50	BDA	26	67~70 (40℃, 1.70~2.78)	2.00	无	无	[37]
DGM	47	AMP/MEA	22/12	44~47 (40℃, 0.88~2.19)	1.75	2.55	慢	[38]
环丁砜	40	DETA	20	63~91 (40℃, 0.74~2.85)	1.94	无	无	[39]
环丁砜	50	AMP/MEA	22/12	61~70 (40℃, 1.75~2.05)	1.70	2.62	慢	[38]
正庚醇	70	MEA	30	无	无	无	慢	[40]
DGE ^c	70	EMEA ^c	30	60%(40℃, 1.72)	2.23	无	快	[14]

注: ^a: 分相时的温度和负荷(mol/kg)范围; ^b: 以 30%MEA 为基准的定性比较; ^c: 二乙二醇二甲醚(Diethylene glycol dimethyl ether, DGM), 二乙二醇二乙醚(Diethylene glycol diethyl ether, DGE), N-乙基乙醇胺(N-Ethylmonoethanolamine, EMEA)。

2.2.1 分相机理

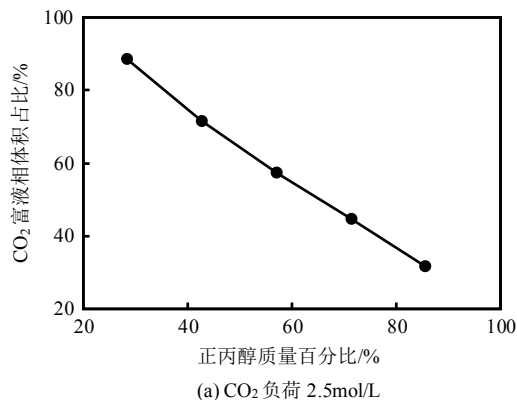
与混合胺型两相吸收剂的分相机理不同的是,物理溶剂型两相吸收剂的分相机理主要是物理溶剂的盐析效应。活性胺与 CO₂ 反应生成的氨基甲酸盐、碳酸盐等产物使得水溶液中离子强度升高。当水相中离子浓度较高时,由于盐析效应,物理溶剂被排挤出水相,靠物理溶剂间的分子间作用力形成有机相。

物理溶剂浓度、CO₂ 负荷和温度是物理溶剂型两相吸收剂分相比例(CO₂ 富液相占比)的重要影响因素。ZHANG 等^[35-36]从 5 种醇(甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丙醇)中筛选出正丙醇为分相剂,与水复配成质量分数 30%的 MEA 吸收剂,吸收 CO₂ 后发生分相,下层为 CO₂ 富集相。图 6 为 30℃下正丙醇浓度和 CO₂ 负荷对 30%MEA/正丙醇两相吸收剂的分相比例的影响^[35-36]。

但正丙醇(沸点 97℃)挥发性较大,40℃时蒸汽分压 5.5kPa,随吸收塔出口烟气夹带造成的吸收剂损失较大。研究学者提出高沸点物理溶剂如 DGM(沸点 162℃)和环丁砜(沸点 285℃)等

作为分相剂,开发了 BDA/DGM^[37]和 DETA/环丁砜^[39]两相吸收剂。环丁砜密度较大,CO₂ 富液相在上层,有机相在下层。

研究学者用盐析效应解释物理溶剂型两相吸收剂的分相机理^[35,38,41],吸收前,有机胺与物理溶剂和水互溶,有机胺与 CO₂ 反应,生成的氨基甲酸盐在水中的溶解度大于物理溶剂,当溶液中盐浓度达到临界浓度时,物理溶剂发生自聚,形成水相和有机相。随着 CO₂ 反应增加,物理溶剂不断从水相中挤出,同时溶液中盐不断从有机相中析出。且物理溶剂浓度越高,



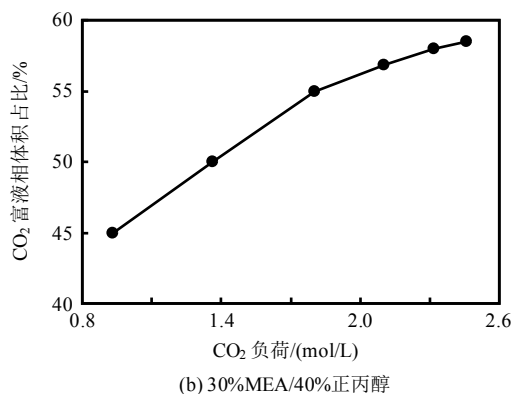


图 6 30℃下, 正丙醇浓度和 CO₂ 负荷

对 30%MEA/正丙醇两相吸收剂分相比例的影响

Fig. 6 Effects of propanol concentration and CO₂ loading on phase ratios of 30%MEA/propanol biphasic solvent at 30℃

分相所需的临界盐浓度越低^[41]。如 MEA/正丙醇/水体系中, 正丙醇浓度从 25%增加到 60%, 发生分相的临界 CO₂ 负荷降低 57%^[42]。

无水吸收剂吸收 CO₂ 后也能发生分相现象, Hu^[43]提出 MEA、二乙醇胺(diethanolamine, DEA)等(30%)与正庚醇、正辛醇等长链醇的无水体系, 吸收 CO₂ 后发生分相。Kim 等^[40]发现, 该非水体系的 CO₂ 吸收容量与其水溶液相比, 有所下降。Barzagli 等^[44]以 10 种胺和 5 种醚复配成非水溶剂, 筛选出甲基乙醇胺(2-Methylaminoethanol, MMEA)/DGE、EMEA/DGE 为两相吸收剂, 其中 MMEA/DGE 的分相时间过长。研究者^[14]通过 NMR 分析 EMEA/DGE 的分相特性, 分相的上层主要成分是 DGE 和少数未反应的胺, 下层是氨基甲酸盐、质子化胺和少量 DGE。

2.2.2 CO₂ 捕集性能

物理溶剂型两相吸收剂的再生能耗降低至 2.55~2.87GJ/tCO₂。采用多元胺为活性胺的两相吸收剂比 MEA 等一元胺基的 CO₂ 捕集性能要好。表 2 中两相吸收剂以 BDA 和 DETA 为活性胺的的循环容量比 MEA 活性胺高 18%、14%。本课题组^[38]以 AMP/MEA 混合胺为活性胺, 利用 DGM 和环丁砜开发了混合胺-物理溶剂型两相吸收剂, 相比 MEA 基两相吸收剂, 再生能耗降低 11%。

与混合胺型两相吸收剂相比, 物理溶剂型两相吸收剂降低再生能耗的潜力略低。如表 1 和表 2, DEEA/BDA 的循环容量比 DGM/BDA 高 23%, PMDETA/DETA 的循环容量比环丁砜

/DETA 高 24%。这是因为 DEEA 不仅作为分相剂, 还部分参与反应。一方面, 两相吸收剂中, DEEA 参与 CO₂ 反应生成碳酸氢盐; 另一方面, DEEA 促进 AEEA 与 CO₂ 反应, 生成质子化 DEEA 和 AEEA 氨基甲酸盐。Liu 等^[15]通过 NMR 分析 DEEA/AEEA 与 CO₂ 的反应产物, 富液负荷为 2.57mol/kg 时, DEEA 参与 CO₂(生成碳酸氢盐)反应占 10%, DEEA 促进 AEEA 与 CO₂ 的反应占 79%。

物理溶剂型两相吸收剂的吸收速率研究较少, 目前尚未有统一的说法。一方面, 少水吸收剂中, 物理溶剂能提高 CO₂ 物理溶解度, 有利于提高吸收速率。如 YUAN 等^[45]研究发现, 在 40℃、100~5000Pa 的 CO₂ 平衡分压下, 30%MEA/NMP 少水体系的吸收速率比 30%MEA 快 5 倍, 这主要是因为 CO₂ 物理溶解度提高、相同 CO₂ 分压下 MEA 活度较高。另一方面, 物理溶剂导致吸收剂黏度增加, CO₂ 扩散速率减小, 如 30%MEA 中添加 40%正丙醇, 黏度为 16mPa·s, 根据 Stoke-Einstein 关联式^[46], CO₂ 在 MEA/正丙醇/水体系的扩散系数要比 30%MEA 低 10 倍。因此, 物理溶剂型两相吸收剂的吸收速率还需要进一步研究和优化。

3 两相吸收剂的黏度

黏度高是两相吸收剂和其他少水或无水吸收剂的共性, 图 7(左坐标)比较了不同吸收剂在富液条件(50℃, CO₂ 吸收饱和)下的黏度。与 30%MEA 相比^[47], 30%PZ 黏度增加 2 倍^[48], 两

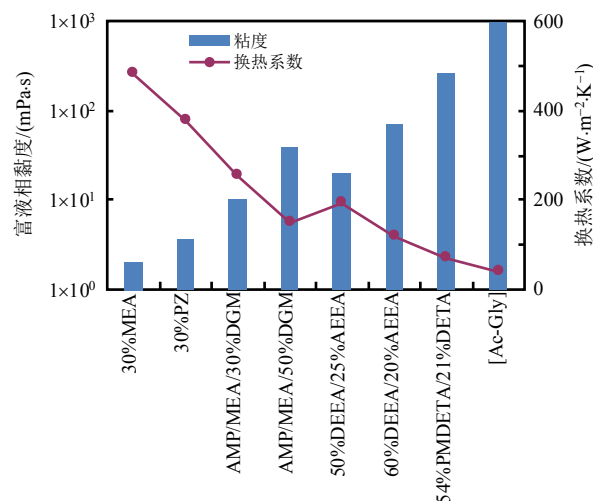


图 7 50℃、CO₂ 吸收饱和条件下, 不同吸收剂的黏度和换热系数

Fig. 7 Viscosity of different solvents at CO₂ rich conditions and at 50℃

相吸收剂黏度增加 10~100 倍^[22,38], 离子液体(季磷阳离子和甘氨酸阴离子, [Ac-Gly])黏度甚至增加了 500 倍^[49]。黏度增加导致贫富液换热器的换热效率下降, 根据管壳式换热器中努塞尔数(Nu)的无量纲关联式^[50], 换热系数与流体黏度的 0.4 次方呈反比。图 7(右坐标)比较了在同一换热器条件下, 以 30%MEA 工艺为参考^[51], 不同吸收剂工艺下的换热系数。

目前有关吸收剂黏度升高对 CO_2 吸收工艺影响的研究较少。LI 等^[52]和 DU 等^[53]研究 PZ 混合胺由于黏度增加导致贫富液换热器的换热系数下降, 提出用黏度修正吸收剂的 CO_2 循环负荷。两相吸收剂的分相特性有利于减少吸收剂流经换热器的流量, 从而降低换热量。本课题组综合考虑 DEEA/AEEA、AMP/MEA/ DGM 的分相比例、比热容、黏度对再生能耗的影响^[22,38], 提出以 MEA 工艺为参考对两相吸收剂显热能耗的修正方法, 该方法同样适用于其他高黏度吸收剂, 如少水混合胺、离子液体等。

密度、比热容、表面张力等也是两相吸收剂的重要物理性质, 也是两相吸收工艺模拟的关键参数。除环丁砜基两相吸收剂外, 两相吸收剂分相后, 水相的密度比有机相大^[22,37-38]。目前尚未有对两相吸收剂比热容和表面张力的报道。

4 两相吸收剂的挥发、降解与腐蚀

挥发、降解和腐蚀是两相吸收剂的重要特性, 挥发的有机胺随吸收塔出口烟气夹带排出, 产生挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs), 在大气中造成环境二次污染, 挥发的有机胺分子在烟尘颗粒物上发生非均相成核, 形成气溶胶^[54]。烟气的 O_2 、 SO_x 、 NO_x 等组分, 导致有机胺在吸收塔内氧化降解, 生成亚硝酸、氨气、醛类等污染物, 同时造成吸收剂的补充成本增加。吸收剂的腐蚀特性影响塔器、填料、管道等设备的使用寿命。

目前对两相吸收剂挥发性的研究局限于单一胺, 图 8 列出了报道的用于两相吸收剂的有机胺在 40℃ 的亨利常数(稀释水溶液中, 气相胺分压与液相胺摩尔分数的比值)^[55-58], 图中 DEEA 的挥发性最高, AEEA 的挥发性最低, 这主要与有机胺分子结构有关。AEEA 分子中的极性基团(羟基和伯胺基)较多, 且存在氢键, 而

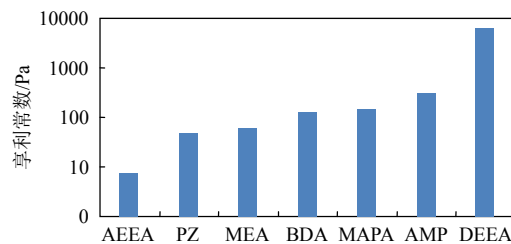


图 8 40℃ 稀释水溶液下, 不同有机胺的亨利常数

Fig. 8 Henry constants of different amines at 40℃ DEEA 结构上有非极性基团(乙基)较多。Nguyen^[55]实验测量发现, 极性基团和氢键有利于降低胺挥发性, 而非极性基团则使挥发性增加。混合胺的相互作用、 CO_2 负荷对两相吸收剂的挥发性有着重要影响, HARTONO 等^[58]测量了 DEEA/MAPA 两相吸收剂在无 CO_2 负荷下的挥发性, 混合胺体系较单一胺体系有机胺的挥发性降低。本课题组研究了 CO_2 负荷对 DEEA/AEEA 两相吸收剂挥发性的影响, AEEA 的挥发性随 CO_2 负荷增加而减小, 这是因为自由胺与 CO_2 反应生成离子型氨基甲酸盐和质子化胺^[56-57,59]; DEEA 的挥发性随 CO_2 负荷增加而增大, 这主要是由于溶液离子强度增加导致 DEEA 活度系数呈指数增加。此外, 物理溶剂的弱极性作用、烟气中的复杂成分也会对两相吸收剂的挥发性造成重要影响, 同时胺挥发也是气溶胶形成和长大的重要因素, 但目前这方面的研究较少。

热降解和氧化降解是降解的主要形式, 对两相吸收剂的研究目前仅探索了单一胺的降解特性。以 30%MEA 的降解速率为基准, 图 9 列出了报道的两相吸收剂的有机胺的氧化降解和热降解速率^[18,60-61]。与 30%MEA(30%热降解)不同的是, 两相吸收剂的有机胺的热降解占比(40%~70%)较高, 因此在今后研究中两相吸收剂的热降解不容忽视。但目前的研究未考虑混合胺的相互作用。Zhang 等^[18]实验发现, DMCA/MCA/AMP 两相吸收剂的氧化降解速率比单独 DMCA、MCA 氧化降解慢, 但比单独 AMP 氧化降解快。本课题组^[62]研究了 DEEA/AEEA、DEEA/PZ 两相吸收剂的降解行为, 发现有机胺在混合胺中较单一胺体系降解速率明显提高。因此, 混合胺的降解机理及影响机制尚不明确, 需进一步研究。

目前对两相吸收剂腐蚀性研究较少, XU 等^[37,63]通过失重法对 BDA/DEEA、TETA/DEEA、

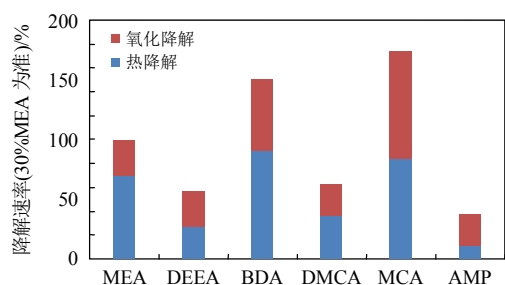


图9 两相吸收剂有机胺的降解速率
(以30%MEA为标准)

Fig. 9 Degradation rate of amines used in biphasic solvent

BDA/DGM 两相吸收剂进行腐蚀性研究, 结果表明, 30%MEA 腐蚀性最强, 与混合胺两相吸收剂相比, 物理-化学两相吸收剂的腐蚀速率明显降低。腐蚀性可能与液相中铁离子和锰离子有关。

5 结语

两相吸收剂是降低化学吸收法捕集 CO₂ 能耗较为有潜力的方向, 现有两相吸收剂主要可分为混合胺型和物理溶剂型, 本文综述了目前主流的两相吸收剂及其工艺, 分析了特定吸收剂吸收 CO₂ 分相的规律、产物分布及其分相机理。以 30%MEA 为基准, 比较了两相吸收剂的 CO₂ 捕集性能。混合胺型两相吸收剂 CO₂ 循环负荷较高, 吸收速率较快, 再生能耗可降低至 1.8~2.4GJ/tCO₂, 下一步有望实现中小型工业示范验证。物理溶解性两相吸收剂的分相特性稳定, 高沸点溶剂的挥发损失小。针对两相吸收剂的 CO₂ 富液相黏度剧增的现象, 分析对贫富液换热器及再生能耗的影响, 提出修正方法。有机胺两相吸收剂较单一胺体系降解速率明显提高, 物理-化学两相吸收剂的腐蚀速率却明显降低。

两相吸收剂要实现烟气 CO₂ 捕集应用, 仍然需要进一步研究的内容有:

1) 对两相吸收剂分相机理的分子动力学验证;

2) 两相吸收剂中, 研究烟气条件下混合胺降解特性和探索降解机理, 开发可商业应用的降解抑制剂;

3) 针对目前物理溶剂型两相吸收剂降低再生能耗有限, 通过筛选活性胺, 优化配方, 提高吸收速率, 进一步降低再生能耗;

4) 在中小规模试验台上, 进行两相吸收剂

的连续实验, 探究吸收塔内的流动状态, 开展吸收分相工艺的经济性评价。

参考文献

- [1] MASSON-DELMOTTE V, ZHAI P, PÖRTNER H O, et al. Global warming of 1.5°C. an IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty[M/OL]. [2019-07-07]. <https://www.ipcc.ch/sr15/>.
- [2] 米剑锋, 马晓芳. 中国 CCUS 技术发展趋势分析[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(9): 2537-2543. MI Jianfeng, MA Xiaofang. Development trend analysis of carbon capture, utilization and storage technology in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(9): 2537-2543(in Chinese).
- [3] International Energy Agency. 20 years of carbon capture and storage[R]. OECD, 2016.
- [4] 姜大霖, 杨琳, 魏宁, 等. 燃煤电厂实施 CCUS 改造适宜性评估: 以原神华集团电厂为例[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(19): 5835-5842. JIANG Dalin, YANG Lin, WEI Ning, et al. Suitability of retrofitting CCUS to existing coal-fired power plants: A case study of former Shenhua Group[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(19): 5835-5842(in Chinese).
- [5] 黄斌, 许世森, 郜时旺, 等. 华能北京热电厂 CO₂ 捕集工业试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 14-20. HUANG Bin, XU Shisen, GAO Shiwang, et al. Industrial test of CO₂ capture in Huaneng Beijing coal-fired power station[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17): 14-20(in Chinese).
- [6] LI Kangkang, LEIGH W, FERON P, et al. Systematic study of aqueous monoethanolamine(MEA)-based CO₂ capture process: techno-economic assessment of the MEA process and its improvements[J]. Applied Energy, 2016, 165: 648-659.
- [7] CHEN Paochi, LAI Yanlin. Optimization in the stripping process of CO₂ gas using mixed amines [J]. Energies, 2019, 12(11): 2202.
- [8] DUBOIS L, THOMAS D. Comparison of various configurations of the absorption-regeneration process using different solvents for the post-combustion CO₂ capture applied to cement plant flue gases [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 69: 20-35.

- [9] ZHANG Jiafei, QIAO Yu, WANG Wanzhong, et al. Development of an energy-efficient CO₂ capture process using thermomorphic biphasic solvents [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1254-1261.
- [10] ALEIXO M, PRIGENT M, GIBERT A, et al. Physical and chemical properties of DMX™ solvents [J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 148-155.
- [11] RAYNAL L, ALIX P, BOUILLON P A, et al. The DMX™ process: an original solution for lowering the cost of post-combustion carbon capture [J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 779-786.
- [12] RAYNAL L, BRIOT P, DREILLARD M, et al. Evaluation of the DMX process for industrial pilot demonstration-methodology and results[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 6298-6309.
- [13] DREILLARD M, BROUTIN P, BRIOT P, et al. Application of the DMX™ CO₂ capture process in steel industry[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 2573-2589.
- [14] BARZAGLI F, MANI F, PERUZZINI M. Novel water-free biphasic absorbents for efficient CO₂ capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 60: 100-109.
- [15] LIU Fei, FANG Mengxiang, DONG Wenfeng, et al. Carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine blends for biphasic solvents screening and evaluation[J]. *Applied Energy*, 2019, 233-234: 468-477.
- [16] ZHANG Jiafei, AGAR D W, ZHANG Xiaohui, et al. CO₂ absorption in biphasic solvents with enhanced low temperature solvent regeneration [J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 67-74.
- [17] ZHANG Jiafei, QIAO Yu, AGAR D W. Intensification of low temperature thermomorphic biphasic amine solvent regeneration for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(6): 743-749.
- [18] ZHANG Jiafei, QIAO Yu, WANG Wanzhong, et al. Development of an energy-efficient CO₂ capture process using thermomorphic biphasic solvents [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1254-1261.
- [19] PINTO D D D, ZAIDY S A H, HARTONO A, et al. Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture : absorption and desorption tests [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 28: 318-327.
- [20] CIFTJA A F, HARTONO A, SVENDSEN H F. Experimental study on phase change solvents in CO₂ capture by NMR spectroscopy[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 102: 378-386.
- [21] XU Zhicheng, WANG Shujuan, CHEN Changhe. CO₂ absorption by biphasic solvents: mixtures of 1, 4-butanediamine and 2-(Diethylamino)-ethanol [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 16: 107-115.
- [22] LIU Fei, FANG Mengxiang, YI Ningdong, et al. Biphasic behaviors and regeneration energy of a 2-(Diethylamino)- ethanol and 2-((2-Aminoethyl) Amino) ethanol blend for CO₂ capture [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(12): 3594-3602.
- [23] PINTO D D D, KNUUTILA H, FYTIANOS G, et al. CO₂ post combustion capture with a phase change solvent.pilot plant campaign[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 31: 153-164.
- [24] YE Qing, WANG Xinlei, LU Yongqi. Screening and evaluation of novel biphasic solvents for energy-efficient post-combustion CO₂ capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 39: 205-214.
- [25] WANG Lidong, AN Shanlong, LI Qiangwei, et al. Phase change behavior and kinetics of CO₂ absorption into DMBA/DEEA solution in a wetted-wall column[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 681-687.
- [26] ZHANG Shihan, SHEN Yao, SHAO Peijing, et al. Kinetics, thermodynamics, and mechanism of a novel biphasic solvent for CO₂ capture from flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3660-3668.
- [27] ZHOU Xiaobin, LIU Fan, LV Bihong, et al. Evaluation of the novel biphasic solvents for CO₂ capture : performance and mechanism [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 60: 120-128.
- [28] LV Bihong, ZHOU Xiaobin, ZHOU Zuoming, et al. Kinetics and thermodynamics of CO₂ absorption into a novel DETA-AMP-PMDETA biphasic solvent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(15): 13400-13410.
- [29] YU Bing, YU Hai, LI Kangkang, et al. Characterisation and kinetic study of carbon dioxide absorption by an aqueous diamine solution [J]. *Applied Energy*, 2017, 208: 1308-1317.
- [30] XU Zhicheng, WANG Shujuan, CHEN Changhe. Kinetics study on CO₂ absorption with aqueous solutions of 1, 4-butanediamine, 2-(Diethylamino)-ethanol, and their mixtures [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(29): 9790-9802.
- [31] MONTEIRO J G M S, MAJEED H, KNUUTILA H, et al. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous blends of *N*, *N*-diethylethanolamine(DEEA) and *N*-Methyl-1, 3-propane-diamine(MAPA)[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 129: 145-155.
- [32] LIEBENTHAL U, PINTO D D D, MONTEIRO J G M S, et al. Overall process analysis and optimisation for CO₂ capture from coal fired power plants based

- on phase change solvents forming two liquid phases[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1844-1854.
- [33] KIERZKOWSKA-PAWLAK H. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous *N*, *N*-diethylethanolamine and its blend with *N*-(2-Aminoethyl) ethanolamine using a stirred cell reactor [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 37: 76-84.
- [34] LIU F, FANG M, Wang T. CO₂ absorption into biphasic solvent of 2-((2-Aminoethyl) Amino) ethanol and 2-(Diethylamino)-ethanol in a wetted wall column[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126503. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126503.
- [35] WANG Rujie, LIU Shanshan, WANG Lidong, et al. Superior energy-saving splitter in monoethanolamine-based biphasic solvents for CO₂ capture from coal-fired flue gas[J]. *Applied Energy*, 2019, 242: 302-310.
- [36] ZHANG Weidong, JIN Xianhang, TU Weiwei, et al. Development of MEA-based CO₂ phase change absorbent[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 316-323.
- [37] XU Mimi, WANG Shujuan, XU Lizhen. Screening of physical-chemical biphasic solvents for CO₂ absorption [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 85: 199-205.
- [38] LIU Fei, FANG Mengxiang, YI Ningtong, et al. Research on alkanolamine-based physical-chemical solutions as biphasic solvents for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11389-11398.
- [39] LUO Weiliang, GUO Dongfang, ZHENG Jinhong, et al. CO₂ absorption using biphasic solvent: blends of diethylenetriamine, sulfolane, and water [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 53: 141-148.
- [40] KIM Y E, PARK J H, YUN S H, et al. Carbon dioxide absorption using a phase transitional alkanolamine-alcohol mixture[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 1486-1492.
- [41] 徐令君, Qi Yang, 王淑娟. [Bmin][BF₄]/MEA 混合水溶液吸收 CO₂ 的吸收性能与液液分相机理[J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 5112-5119.
XU Lingjun, QI Yang, WANG Shujuan. Absorption performance and stratification mechanism of biphasic CO₂ absorbent [Bmin][BF₄]/MEA aqueous mixtures[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 5112-5119(in Chinese).
- [42] ZHANG Weidong, JIN Xianhang, TU Weiwei, et al. A novel CO₂ phase change absorbent: MEA/1-propanol/H₂O[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 4273-4279.
- [43] HU Liang. Phase transitional absorption method: US, 007541011B2[P]. 2009-06-02.
- [44] BARZAGLI F, MANI F, PERUZZINI M. A Comparative study of the CO₂ absorption in some solvent-free alkanolamines and in aqueous monoethanolamine(MEA)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 7239-7246.
- [45] YUAN Ye, ROCHELLE G T. CO₂ absorption rate in semi- aqueous monoethanolamine[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 182: 56-66.
- [46] WANG Tao, LIU Fei, GE Kun, et al. Reaction kinetics of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of piperazine, N-(2-Aminoethyl) ethanolamine and their blends[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 123-131.
- [47] AMUNDSEN T G, ØI L E, EIMER D A. Density and viscosity of monoethanolamine+water+carbon dioxide from(25 to 80)°C[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2009, 54(11): 3096-3100.
- [48] FREEMAN S A, ROCHELLE G T. Density and viscosity of aqueous(piperazine+carbon dioxide) solutions[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, 56(3): 574-581.
- [49] LUO X Y, FAN Xi, SHI G L, et al. Decreasing the viscosity in CO₂ capture by amino-functionalized ionic liquids through the formation of intramolecular hydrogen bond[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(10): 2807-2813.
- [50] ZHAO Houjian, LI Xiaowei, WU Xinxin. New friction factor and nusselt number equations for turbulent convection of liquids with variable properties in circular tubes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 124: 454-462.
- [51] HARUN N, DOUGLAS P L, Ricardez-sandoval L, et al. Dynamic simulation of MEA absorption processes for CO₂ capture from fossil fuel power plant[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1478-1485.
- [52] LI Le, VOICE A K, LI Han, et al. Amine blends using concentrated piperazine[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 353-369.
- [53] DU Yang, WANG Yukai, ROCHELLE G T. Piperazine/4-hydroxy-1-methylpiperidine for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 258-263.
- [54] 方梦祥, 狄闻韬, 易宁彤, 等. CO₂ 化学吸收系统污染物排放与控制研究进展[J]. *洁净煤技术*: 1-9[2020-06-16].
FANG Mengxiang, DI Wentao, YI Ningtong, et al. Research progress on pollutant emission and control from CO₂ chemical absorption system [J]. *Clean Coal Technology*: 1-9[2020-06-16].
- [55] NGUYEN T, HILLIARD M, ROCHELLE G T. Amine volatility in CO₂ capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(5): 707-715.
- [56] NGUYEN T, HILLIARD M, ROCHELLE G T. Amine volatility in CO₂ Capture[J]. *International*

- Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4(5): 707-715.
- [57] DU Yang, YUAN Ye, ROCHELLE G T. Volatility of amines for CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 58: 1-9.
- [58] HARTONO A, SALEEM F, WASEEM M, et al. Binary and ternary VLE of the 2-(Diethylamino)-ethanol(DEEA)/ 3-(Methylamino)-propylamine (MAPA)/Water system[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 101: 401-411.
- [59] LIU F, ROCHELLE G, FANG M, et al. Volatility of 2-(Diethylamino)-Ethanol and 2-((2-Aminoethyl) Amino) Ethanol, a Biphasic Solvent for CO₂ Capture [J]. In Submission.
- [60] WANG S, XU Z. Dual-liquid phase systems [M]. Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide, 2016.
- [61] GAO Hongxia, RONGWONG W, PENG Chao, et al. Thermal and oxidative degradation of aqueous N, N-Diethylethanolamine(DEEA) at stripping conditions for CO₂ capture[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 1911-1918.
- [62] FANG M, Xu Y, Wang T. Degradation of biphasic solvent of 2-((2-Aminoethyl) Amino) ethanol and 2-(Diethylamino)-ethanol[J]. In Submission.
- [63] 许咪咪, 王淑娟. 液-液相变溶剂捕集 CO₂ 技术研究进展[J]. 化工学报, 2018, 69(5): 1809-1818.
- XU Mimi, WANG Shujuan. Research progress in CO₂ capture technology using liquid-liquid biphasic solvents[J]. CIESC Journal, 2018, 69(5): 1809-1818(in Chinese).



王涛

在线出版日期: 2020-06-29。

收稿日期: 2020-04-23。

作者简介:

王涛(1980), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为二氧化碳捕集和矿化利用, oatgnaw@zju.edu.cn;

刘飞(1993), 男, 博士研究生, 研究方向为基于两相吸收剂的 CO₂ 捕集技术, lfei@zju.edu.cn;

*通信作者: 方梦祥(1965), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为 CO₂ 化学吸收技术, mxfang@zju.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)

Research Progress in Biphasic Solvent for CO₂ Capture Technology

WANG Tao, LIU Fei, FANG Mengxiang*, XIA Zhixiang, LIU Zhenzhen

(Zhejiang University)

KEY WORDS: CO₂ capture; chemical absorption; biphasic solvent; regeneration energy, amine blend; physical-chemical solvent

Chemical absorption using aqueous monoethanolamine (MEA) as a CO₂ solvent is currently the most mature technology for CO₂ capture from coal-fired or gas turbine flue gas. However, this process requires a large amount of steam extraction from the power station steam cycle for solvent regeneration. Researchers have put much effort into energy-efficient solvent development. Biphasic solvent is a promising solution as it can significantly reduce the regeneration energy.

According to the phase separation conditions, there are three typical processes employing the biphasic solvent and their energy-saving principles are discussed. The process where phase separation occurs after CO₂ absorption as shown in Fig. 1 is preferred for CO₂ capture.

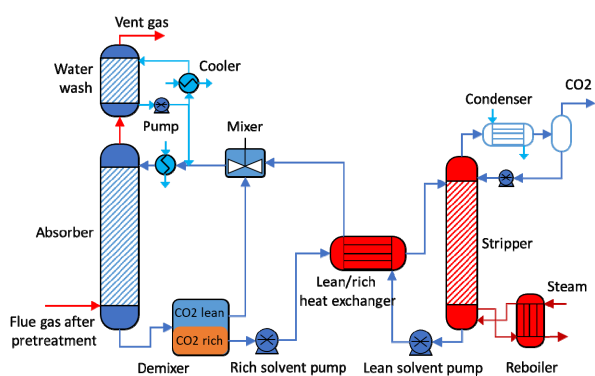


Fig. 1 Biphasic process after CO₂ absorption

Two phases are formed after CO₂ absorption into the biphasic solvents. More than 90% of the absorbed CO₂ is concentrated in one phase. The other phase is very lean in CO₂. Only sending the CO₂-rich phase to the heat exchanger and stripper. Thus, the regeneration energy can be saved.

Two types of biphasic solvents are favorable to this process. DEEA or DMCA blended with activator amines are common amine blended biphasic solvents. The reaction mechanism of CO₂ with DEEA-activator is that CO₂ first reacts with activator and produces carbamates. Then DEEA involves CO₂ absorption and produces bicarbonate. Both CO₂ reaction products are accumulating in aqueous phases, while unreacted amines are concentrated in organic phases. Physical solvents such as 1-pronal, diethylene glycol dimethyl ether, and sulfolane are used into physical-chemical biphasic solvents. The phase separation mechanism is triggered by salt-out effect of the physical solvents.

Compared to physical-chemical biphasic solvents, amine blended biphasic solvents show greater CO₂ capacities, faster CO₂ absorption rates, and lower regeneration energy. The regeneration energies of amine blended biphasic solvents are in range of 2.2-2.8 GJ/tCO₂ while those physical-chemical biphasic solvents are in range of 2.6-2.9 GJ/tCO₂. A significant increase in viscosity of the CO₂-rich phase increases energy penalty by decreasing the heat transfer coefficient of the heat exchanger.

On the other hand, DEEA and DMCA blended biphasic solvents have higher volatility. Amine degradation, and corrosion of biphasic solvent are reviewed. Future studies on biphasic solvent include molecular dynamic simulation of the phase separation, developing anti-degradation additives for biphasic solvent, and economic analysis on biphasic process.