

# 低腐蚀、高效相变吸收体系 CO<sub>2</sub> 捕集性能及机理研究

秦 森<sup>1</sup>, 戴姗姗<sup>1,2\*</sup>, 范 伟<sup>3</sup>, 李 梅<sup>3</sup>, 杨嘉龙<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 教育部油田化学工程研究中心, 四川 成都 610500;  
3. 中国石油天然气股份有限公司长庆油田勘探开发研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:**液-液相变吸收剂作为碳捕集领域最具节能潜力的新兴吸收剂仍存在 CO<sub>2</sub> 容量有限、腐蚀性强等缺点。以富含氨基的聚酰胺-胺树状大分子(PAMAM)为阳离子、具有含 N 杂环的 2-甲基咪唑(2-MI)为阴离子合成离子液体(ILs), 并与水和乙二醇丁醚(DGBE)构建液-液相变吸收剂。以多氨基协同吸收的方式大幅度提升 CO<sub>2</sub> 吸收性能, 其 CO<sub>2</sub> 容量可达 4.98 mol CO<sub>2</sub>/mol ILs, 富 CO<sub>2</sub> 相体积分数仅为 28.7%, 且腐蚀性仅为单乙醇胺(MEA)溶液的 13.87%。<sup>13</sup>CNMR 分析结果表明, 吸收机理遵循两性离子机理及碱性水合机制。用 Kamlet-Taft 法量化极性发现, 相分离现象的发生与极性、密度、黏度变化密切相关。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 捕集; 功能化离子液体; 相变吸收剂; 吸收机理; 相变机理

中图分类号: TQ028.17

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0163-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.029

## Research on performance and mechanism of low corrosive and high efficiency phase change absorption system in CO<sub>2</sub> capture

QIN Sen<sup>1</sup>, DAI Shan-shan<sup>1,2\*</sup>, FAN Wei<sup>3</sup>, LI Mei<sup>3</sup>, YANG Jia-long<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;  
2. Oilfield Chemistry Engineering Research Center of Ministry of Education, Chengdu 610500, China;  
3. Exploration Development Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Liquid-liquid phase change absorbents, as the most energy-saving potential, emerging absorbents in the field of carbon capture, still suffer from the disadvantages of limited CO<sub>2</sub> capacity and high corrosiveness. Ionic liquids are synthesized by using amino-rich polyamide-amine dendrimer (PAMAM) as the cation and 2-methylimidazole (2-MI) with an N-heterocyclic ring as the anion, and used together with water and diethylene glycol butyl ether (DGBE) to construct liquid-liquid phase change absorbent. The multiple amines synergistic absorption mode helps the absorbent to improve its performance greatly in absorbing CO<sub>2</sub>. The absorbent's CO<sub>2</sub> capacity reaches 4.98 mol CO<sub>2</sub>/mol ILs, the CO<sub>2</sub>-rich phase volume shares only 28.7%, and the corrosivity is only 13.87% that of monoethanolamine solution. It is demonstrated by <sup>13</sup>C NMR analysis result that the absorption mechanism follows the zwitterionic mechanism and a base-catalyzed hydration mechanism. It is found from quantifying polarity by Kamlet-Taft method that the generation of phase separation phenomena is closely related to changes in polarity, density, and viscosity.

**Key words:** CO<sub>2</sub> capture; functionalized ionic liquid; phase change absorbent; absorption mechanism; phase change mechanism

全球变暖引起了冰川融化、海平面上升和极端天气等一系列问题<sup>[1-3]</sup>。二氧化碳(CO<sub>2</sub>)是导致全球变暖的主要温室气体,其全球平均体积分数 2022 年达到了 418 μL/L。化石燃料燃烧是 CO<sub>2</sub> 的主要排放源,占全球排放量的 75% 以上<sup>[4]</sup>,其中燃煤发电厂的 CO<sub>2</sub> 排放问题最为突出<sup>[5]</sup>。因此,从烟气中捕集 CO<sub>2</sub> 对于减缓全球变暖速度至关重要<sup>[6]</sup>。CO<sub>2</sub> 捕集封存和利用技术(CCUS)是降低 CO<sub>2</sub> 排放的有效手段<sup>[7-8]</sup>,而 CO<sub>2</sub> 捕集技术是 CCUS 技术领域的核心项之一。

单乙醇胺(MEA)是目前碳捕集领域应用最广泛的化学吸收剂<sup>[9]</sup>,但其再生能耗高<sup>[10]</sup>。相变吸收剂具有降低解吸能耗的巨大潜力,是极具竞争力的捕集 CO<sub>2</sub> 的候选者<sup>[11-12]</sup>。Lv 等<sup>[13]</sup>将三乙四胺赖氨酸溶于乙醇-水溶剂中,形成一种新型的相变 CO<sub>2</sub> 捕集溶剂,其富 CO<sub>2</sub> 相的体积仅占 1/3,与 MEA 溶液相比,再生能耗降低了 62.39%。Zhan 等<sup>[14]</sup>合成了[DETAH][Tz],并溶解在 1-丙醇-水中,构建相变吸收体系,富 CO<sub>2</sub> 相保持了 96% 的总 CO<sub>2</sub> 负荷(1.713 mol/mol),但体积仅占 44%,其再生能耗比

收稿日期:2024-03-18;修回日期:2024-11-06

基金项目:低渗透油气田勘探开发国家工程实验室 2023 年度开放课题(2023-9942)

作者简介:秦森(1998-),男,硕士生,研究方向为 CO<sub>2</sub> 捕集,1367383308@qq.com;戴姗姗(1982-),女,博士,教授,研究方向为功能聚合物、功能表面活性剂、计算机模拟,通讯联系人,ashanscu@163.com。

[DETAH][Tz]-水低约 29.93%, 比 MEA 溶液低 47.63%。然而相变吸收剂仍存在富 CO<sub>2</sub> 相黏度较大<sup>[15-17]</sup>、吸收量有限以及设备腐蚀的问题<sup>[18]</sup>, 而且通常选用低沸点醇作为相分离促进剂<sup>[19]</sup>, 溶液损失较为严重。

笔者根据离子液体(ILs)的特性, 设计合成聚酰胺-胺树状大分子型 ILs, 与其他材料相比具有氨基种类多样、数量多、抗腐蚀等优点, 通过与水以及高沸点的二乙二醇丁醚混合构建新型的液-液相变吸收体系。并探究了温度、气速、ILs 浓度和溶剂比对吸收性能的影响, 考察了循环再生性能以及对 20<sup>#</sup> 碳钢的腐蚀性。最后通过核磁共振波谱、紫外-可见光谱等表征了吸收机理及相变机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂: 二乙烯三胺(DETA)、2-甲基咪唑(2-MI)、1,3-丙二醇(1,3-Propanediol)、正丁醇(*N*-butanol)、二乙二醇二甲醚(DGDE)、二乙二醇丁醚(DGBE), 均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司生产; 丙烯酸甲酯(MA)、重水、尼罗红, 均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司生产; 甲醇、1-丙醇(1-Propanol)、乙二醇(EG), 均为分析纯, 成都市科隆化学品有限公司生产; 模拟烟气, 15% CO<sub>2</sub> + 85% N<sub>2</sub>, 成都新炬化工有限公司生产。

仪器: Bruker spectrometer 核磁共振波谱仪, 布鲁克科技有限公司生产; DV2T 旋转黏度计, 美国博勒飞公司生产; CS310H 电化学工作站, 武汉科思特仪器股份有限公司生产; ZEISS EVO MA15 扫描电子显微镜, 德国卡尔蔡司显微图像有限公司生产。

### 1.2 离子液体的制备

称取 34.4 g MA 于三口烧瓶中, 加入 30 mL 甲醇并通入氮气。再称取 10.3 g DETA 溶于 30 mL 甲醇, 用恒压滴液漏斗逐滴加入, 在 30℃ 下搅拌 12 h, 再称取 41.2 g DETA 溶于 50 mL 甲醇中, 缓慢滴入烧瓶中。继续反应 24 h, 将溶液在 50℃ 下旋蒸, 再放入 50℃ 真空干燥箱中干燥 24 h, 即可得到淡黄色黏稠油状的 G1.0 PAMAM。

称取 4.1 g 2-MI 溶解在 50 mL 纯水中, 再加入 36.6 g G1.0 PAMAM, 在 40℃ 下反应 24 h。随后在 70℃ 下减压旋蒸 2 h, 再放入 70℃ 真空烘箱中干燥至恒重, 最终得到淡黄色、黏稠状离子液体 [G1.0 PAMAM][2-MI], 合成路线如图 1 所示。

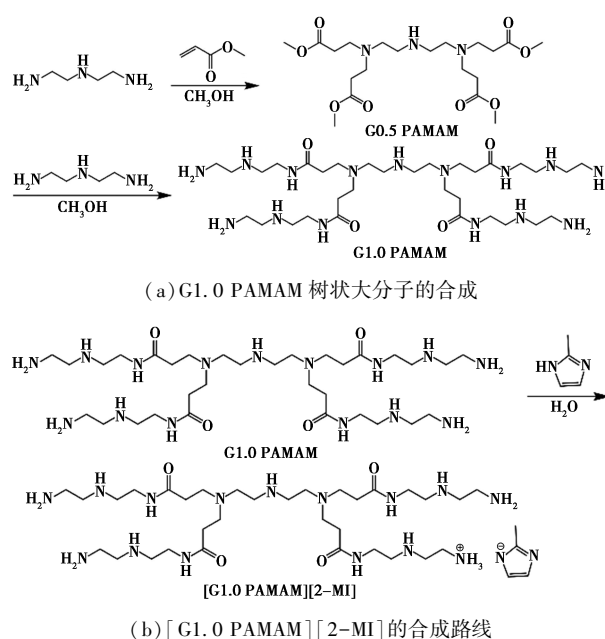


图 1 G1.0 PAMAM、[G1.0 PAMAM][2-MI] 的合成路线

### 1.3 CO<sub>2</sub> 吸收实验方法及装置

称取吸收剂(约 15 g)装入鼓泡吸收瓶中, 浸设在恒温水浴中。通入模拟气, 每 10 min 称重 1 次, 用于计算体系的 CO<sub>2</sub> 摩尔吸收量, 直至吸收瓶质量稳定。

### 1.4 CO<sub>2</sub> 解吸实验方法

将饱和溶液转移至三颈烧瓶, 置于油浴中, 连接冷凝管, 软木塞密封另外 2 个端口, 通入 N<sub>2</sub> 并插入温度计, 在 120℃ 下进行解吸实验, 皂膜流量计监测冷凝管出口的气体流速。

### 1.5 腐蚀性评价

#### 1.5.1 失重法

将 20<sup>#</sup> 钢片(40 mm×13 mm×2 mm)用不同目数的砂纸逐级打磨, 再依次用纯水、乙醇和丙酮清洗, 冷风干燥后称重。钢片浸入腐蚀介质, 样品瓶放入 40℃ 的超级恒温水浴中静置 15 d。挂片结束后, 依次用 HNO<sub>3</sub> 溶液、NaOH 溶液、纯水和丙酮洗涤, 干燥后称重。计算钢片的腐蚀速率:

$$CR = \lambda(w_1 - w_2) / (A \cdot T \cdot D) \quad (1)$$

式中:  $CR$  为碳钢腐蚀速率, mm/a;  $\lambda$  为常数, 87 600;  $w_1$ 、 $w_2$  分别为碳钢腐蚀前后的质量, g;  $A$  为碳钢的表面积, cm<sup>2</sup>;  $T$  为腐蚀时间, h;  $D$  为碳钢密度, g/cm<sup>3</sup>。

#### 1.5.2 表观形貌分析

用 SEM(电压为 20 kV, 电流为 20  $\mu$ A)对钢片腐蚀前后的形貌进行扫描记录。

### 1.5.3 电化学测试

分别以吸收 CO<sub>2</sub> 前后的相变体系及 MEA 溶液作为腐蚀介质,20# 钢片为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。用细铁丝将铜线钢片相连,有机硅密封胶涂覆在表面,在钢片下端留一个 10×10 mm 的空白。待开路电位基本稳定后测试塔菲尔(Tafel)曲线。扫描速率为 0.16 mV/s,电位扫描范围为-0.25~0.25 V。

### 1.6 吸收机理表征

重水为溶剂,利用核磁共振(<sup>13</sup>CNMR)表征吸收 CO<sub>2</sub> 前后的溶液结构,探究其吸收机理。

### 1.7 相变机理表征

#### 1.7.1 黏度

利用 DV2T 型旋转黏度计测定体系吸收 CO<sub>2</sub> 前后在不同温度下的黏度。

#### 1.7.2 密度

利用比重瓶对溶液的密度进行测量,用分析天平称量装取样品前后比重瓶的质量,计算样品的密度:

$$\rho = (w_2 - w_1)/V \quad (2)$$

式中: $\rho$  为密度, g/cm<sup>3</sup>;  $w_1$  为空比重瓶的质量, g;  $w_2$  为比重瓶装满溶液后的质量, g;  $V$  为比重瓶的容积, mL。

#### 1.7.3 极性

通过 Kamlet-Taft 方法测定标准化极性能量( $E_N^T$ )值并对溶剂的极性进行量化。使用对溶剂极性敏感的尼罗红表征样品的极性<sup>[20]</sup>。将尼罗红以约  $8 \times 10^{-17}$  mol/L 的浓度溶解在样品中,用紫外-可见光谱测量样品在 400~800 nm 波长范围类的最大吸收波长( $\lambda_{max}$ )。Qi 等<sup>[21]</sup>利用几种溶剂建立了  $E_N^T$  与  $\lambda_{max}$  的线性拟合关系,即标准化极性能量( $E_N^T$ )的计算式为:

$$E_N^T = 0.020 2\lambda_{max} - 10.455 3 \quad (3)$$

式中: $E_N^T$  为标准化极性能量; $\lambda_{max}$  为最大吸光度对应的波长, nm。

## 2 结果与讨论

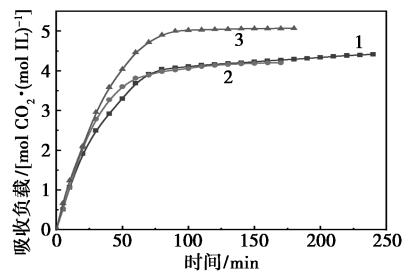
### 2.1 相分离促进剂的筛选

以合成的[G1.0 PAMAM][2-MI]为主吸收剂,水为溶剂,筛选相分离促进剂(PSA)构建液-液相变吸收体系。选用试剂的物理化学性质如表 1 所示,选择的 PSA 的沸点较高、热稳定性强,且黏度和比热容都较低,可以有效提升体系的吸收效果,降低解吸能耗。初步筛选发现只有 1-Propanol、DGDE 和 DGBE 能产生明显的相分离现象。

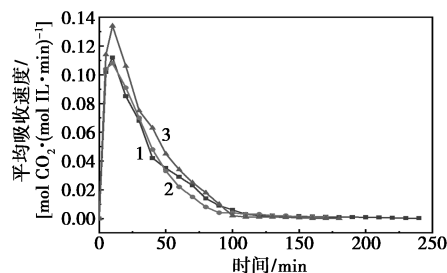
表 1 选用试剂的物理化学性质

试剂	沸点/ ℃	密度/ (g· cm <sup>-3</sup> )	黏度/ (mPa· s)	比热容/ [kJ·(kg· K) <sup>-1</sup> ]	在水 中的 溶解性	是否 分相
EG	197.3	1.12	25.66	2.35	混溶	否
1-Propanol	97.1	0.80	2.26	2.45	混溶	是
1,3-Propanediol	214.4	1.05	60.00	2.49	混溶	否
N-butanol	117.7	0.81	2.95	2.33	微溶	—
DGDE	162.0	0.95	0.98	—	混溶	是
DGBE	231.0	0.96	6.49	2.29	混溶	是
H <sub>2</sub> O	100.0	1.00	1.01	4.18	—	—

不同体系的 CO<sub>2</sub> 吸收量及平均吸收速度如图 2 所示。由图 2(a)可知,以 DGBE 体系的 CO<sub>2</sub> 吸收量最大,达到了 4.98 mol CO<sub>2</sub>/(mol ILs)。从图 2(b)中可以看出,DGBE 体系的 CO<sub>2</sub> 吸收速率最快,这对于工业应用是有利的。从表 2 可知,1-Propanol 体系的下相(富 CO<sub>2</sub> 相)体积最大,占体系的 41.3%; DGDE 和 DGBE 体系下相体积占比分别为 30.7%、34.7%。综合考虑吸收性能及分相效果,选择 DGBE 作为 PSA。



(a) 不同体系的 CO<sub>2</sub> 吸收量



(b) 不同体系的 CO<sub>2</sub> 吸收速度

1—[G1.0 PAMAM][2-MI]+1-Propanol+H<sub>2</sub>O;  
2—[G1.0 PAMAM][2-MI]+DGDE+H<sub>2</sub>O;  
3—[G1.0 PAMAM][2-MI]+DGBE+H<sub>2</sub>O

图 2 不同体系的 CO<sub>2</sub> 吸收量及平均吸收速度

表 2 不同体系的上下相体积比

体系	上相体积/ 下相体积	
	%	%
[G1.0 PAMAM][2-MI]+1-Propanol+H <sub>2</sub> O	58.7	41.3
[G1.0 PAMAM][2-MI]+DGDE+H <sub>2</sub> O	69.3	30.7
[G1.0 PAMAM][2-MI]+DGBE+H <sub>2</sub> O	65.3	34.7

## 2.2 工艺参数对吸收效果的影响

实验的基础条件为通气速率 100 mL/min、吸收温度 40℃、[G1.0 PAMAM][2-MI] 浓度 0.2 mol/L、 $V(\text{DGBE}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 5$ 。基于此,用单因素法优化吸收条件。

### 2.2.1 气速的优化

气速对  $\text{CO}_2$  吸收量及吸收速度的影响如图 3 所示。根据图 3(a),体系的  $\text{CO}_2$  容量随气速增大而逐渐增大,在 80 mL/min 时达到最大值,为 5.07 mol  $\text{CO}_2 / (\text{mol ILs})$ 。从图 3(b)可知, $\text{CO}_2$  的吸收速率随气速增大而加快,这是因为提高气速可以提升  $\text{CO}_2$  在吸收体系中的传质动力,增大  $\text{CO}_2$  在溶液中的扩散范围。但是气速过快会导致  $\text{CO}_2$  快速与溶液脱离接触,同时裹挟带走少量吸收剂,从而使  $\text{CO}_2$  吸收量降低,选择 80 mL/min 为最佳气速。

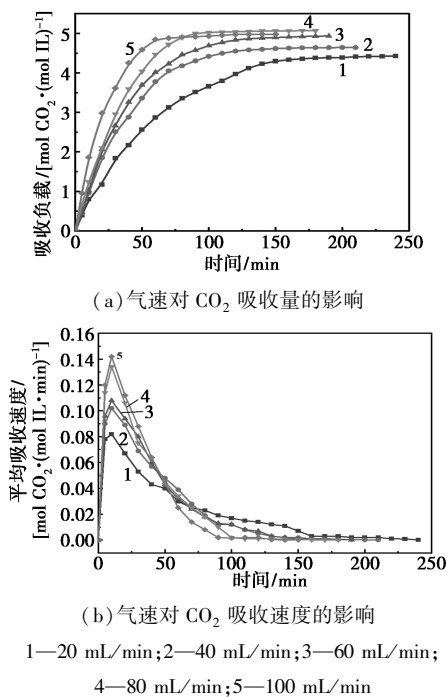


图 3 气速对  $\text{CO}_2$  吸收量及吸收速度的影响

### 2.2.2 温度的优化

温度对  $\text{CO}_2$  吸收量和吸收速度的影响如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,温度升高,体系的  $\text{CO}_2$  吸收量先增大后下降,在 40℃ 时达到最大值,为 5.07 mol  $\text{CO}_2 / (\text{mol ILs})$ 。这是因为升温可以提升分子活性,增加活化分子数量,降低吸收体系的黏度,减小  $\text{CO}_2$  分子的扩散阻力,反应更充分。由图 4(b)可知,升温虽然能够加快吸收速率,但  $\text{CO}_2$  与 ILs 的反应是酸碱中和反应,为放热反应,高温会导致反应向逆反应方向进行, $\text{CO}_2$  会逐渐解吸, $\text{CO}_2$  吸收量降低,选择 40℃ 为最佳吸收温度。

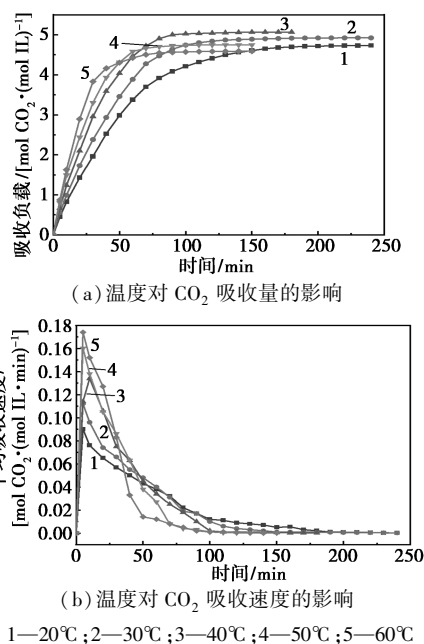


图 4 温度对  $\text{CO}_2$  吸收量和吸收速度的影响

### 2.2.3 ILs 浓度的优化

[G1.0 PAMAM][2-MI] 浓度对体系  $\text{CO}_2$  吸收量的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着浓度的升高, $\text{CO}_2$  吸收量随之增长,在 [G1.0 PAMAM][2-MI] 浓度为 0.2 mol/L 时达到最大, $\text{CO}_2$  吸收量为 5.07 mol  $\text{CO}_2 / (\text{mol ILs})$ 。浓度继续增大,体系黏度升高, $\text{CO}_2$  在溶液中的扩散阻力增大,吸收量降低。此外,不同浓度体系的上下相体比如表 3 所示。从表 3 可知,随着浓度的上升,富  $\text{CO}_2$  相的体积逐渐增加。选择吸收量和下相体积均较为理想的 0.2 mol/L 为最佳浓度。

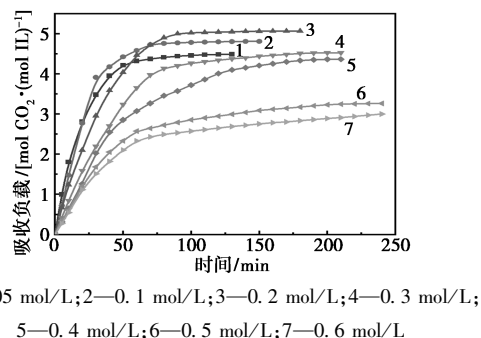


图 5 [G1.0 PAMAM][2-MI] 浓度对体系  $\text{CO}_2$  吸收量的影响

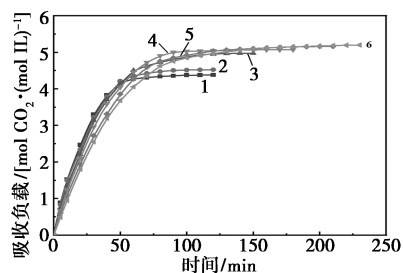
表 3 不同浓度体系的上下相体积比

浓度 / (mol·L <sup>-1</sup> )	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
上相体积 / %	94.7	76.7	65.3	54.7	49.3	44.1	40.4
下相体积 / %	5.3	23.3	34.7	45.3	50.7	55.9	59.6

### 2.2.4 溶剂配比的优化

溶剂比对  $\text{CO}_2$  吸收量的影响如图 6 所示。从

图 6 可知,当 DGBE 和 H<sub>2</sub>O 的体积比为 8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7 时,体系才能发生稳定的相分离现象。水含量较少时,体系的 CO<sub>2</sub> 吸收量较低,这是因为在水占比较少少的情况下,部分叔胺无法进行化学反应。不同溶剂比体系的上下相体积比如表 4 所示。由表 4 可知,随着水含量的增加,富 CO<sub>2</sub> 相的体积逐渐增大,解吸能耗也会增加。所以,选择 V(DGBE):V(H<sub>2</sub>O)=6:4 为最佳溶剂比,此时体系的 CO<sub>2</sub> 吸收量为 4.98 mol CO<sub>2</sub>/(mol ILs),富 CO<sub>2</sub> 相体积占比为 28.7%。



1—V(DGBE):V(H<sub>2</sub>O)=8:2;2—V(DGBE):V(H<sub>2</sub>O)=7:3;  
3—V(DGBE):V(H<sub>2</sub>O)=6:4;4—V(DGBE):V(H<sub>2</sub>O)=5:5;  
5—V(DGBE):V(H<sub>2</sub>O)=4:6;6—V(DGBE):V(H<sub>2</sub>O)=3:7

图 6 溶剂比对 CO<sub>2</sub> 吸收量的影响

表 4 不同溶剂比体系的上下相体积比

	V(DGBE):V(H <sub>2</sub> O)					
	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7
上相体积/%	80.7	77.3	71.3	65.3	53.3	46.7
下相体积/%	19.3	22.7	28.7	34.7	46.7	53.3

相变体系的 CO<sub>2</sub> 容量及富 CO<sub>2</sub> 相体积比如表 5 所示。从表 5 可知,[G1.0 PAMAM][2-MI]-DGBE-H<sub>2</sub>O 的 CO<sub>2</sub> 吸收量明显高于其他文献报道的液-液相变吸收体系,说明多氨基协同作用能明显提升 ILs 的 CO<sub>2</sub> 容量。此外,[G1.0 PAMAM][2-MI]-DGBE-H<sub>2</sub>O 的富 CO<sub>2</sub> 相体积比也更低,表明其在降低解吸能耗方面更具优势。

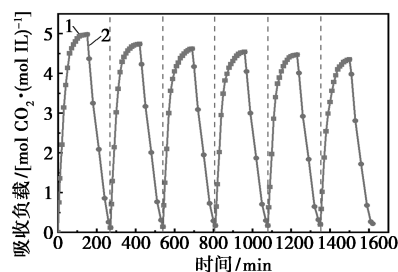
表 5 相变体系的 CO<sub>2</sub> 容量及富 CO<sub>2</sub> 相体积比

吸收体系	CO <sub>2</sub> 吸收量/ [mol CO <sub>2</sub> · (mol ILs) <sup>-1</sup> ]	富 CO <sub>2</sub> 相体积 比/%	参考 文献
[G1.0 PAMAM][2-MI]-DGBE-H <sub>2</sub> O	4.98	28.7	本文
[DETA][1-MI]-DMF-H <sub>2</sub> O	2.06	42.2	[5]
[TETAH][Lys]-ethanol-H <sub>2</sub> O	2.35	33.3	[22]
[TETA]Br-PMDETA-H <sub>2</sub> O	2.19	52.0	[23]
[DETAH][Py]-DEDM-H <sub>2</sub> O	1.52	38.4	[24]
[TEPAH][Pro]-NPA-H <sub>2</sub> O	2.01	41.0	[25]
[DETA]Lys-NMP-H <sub>2</sub> O	2.16	53.8	[26]

### 2.3 循环再生性能

相变体系循环再生过程如图 7 所示。从图 7 可知,随着循环次数的增加,体系的饱和 CO<sub>2</sub> 吸收量

逐渐减少,5 次循环后,相变体系的饱和 CO<sub>2</sub> 吸收量仍能达到新鲜溶剂的 87.3%。每次循环过程中,解吸量都略小于吸收量,可能存在少量产物没有完全解吸或产物没有完全分离的情况,所以导致吸收量和解吸量都有少量的损失。



1—吸收过程;2—解吸过程

图 7 相变体系循环再生过程

### 2.4 腐蚀性评价

腐蚀性可以评价相变吸收体系对吸收塔等设备的危害性。不同溶液对 20# 碳钢的腐蚀速率对比如表 6 所示。从表 6 可知,饱和 MEA 溶液的腐蚀速率最大,达到 0.164 4 mm/a,相变体系下相的腐蚀速率只有 MEA 饱和溶液的 13.87%,表明相变体系的腐蚀性较小。利用扫描电镜观测了钢片腐蚀前后的表观形貌,如图 8 所示。从图 8 可知,打磨处理后的

表 6 不同溶液对 20# 碳钢的腐蚀速率对比

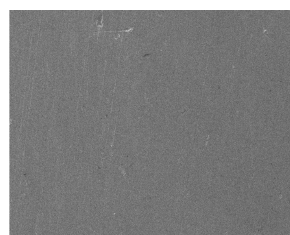
腐蚀溶液	腐蚀前 钢片质 量/g	腐蚀后 钢片质 量/g	腐蚀 速率/ (mm·a <sup>-1</sup> )
[G1.0 PAMAM][2-MI]-DGBE-H <sub>2</sub> O	7.7303	7.7278	0.0062
相变吸收体系上相	7.7117	7.7107	0.0025
相变吸收体系下相	7.7505	7.7413	0.0228
新鲜 MEA 溶液	7.7168	7.7129	0.0097
饱和 MEA 溶液	7.7478	7.6814	0.1644



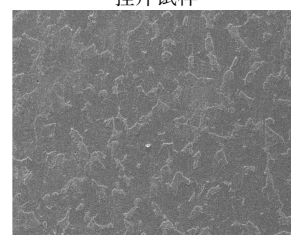
(a) 打磨处理后的钢片



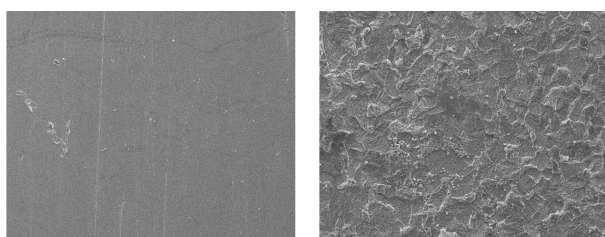
(b) 相变体系吸收 CO<sub>2</sub> 前的  
挂片试样



(c) CO<sub>2</sub> 饱和后的上相的  
挂片试样



(d) CO<sub>2</sub> 饱和后的下相的  
挂片试样

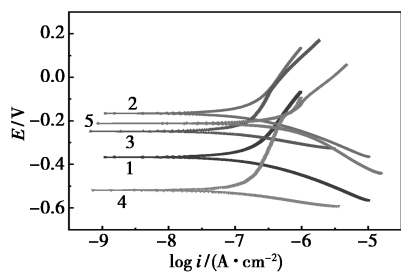


(e) 新鲜 MEA 溶液的挂片试样 (f) 饱和 MEA 溶液的挂片试样

图 8 20# 钢片试样的扫描电镜照片

钢片表面光滑平整, 无明显的划痕、毛刺。MEA 溶液的挂片试样出现了较为明显的点蚀痕迹, 而下相溶液以及 MEA 饱和溶液浸泡后的钢片腐蚀痕迹较严重, 尤其是 MEA 饱和溶液浸泡后的钢片表面。

室温下 20# 钢片在不同腐蚀介质溶液中的 Tafel 曲线如图 9 所示。饱和 MEA 溶液在阴极和阳极支线的自腐蚀电流密度最高, 说明 MEA 饱和溶液对 20# 碳钢腐蚀性最强。对 Tafel 进行线性外推可以得到一系列评价参数, 结果如表 7 所示。自腐蚀电流密度的大小代表钢片在介质中的腐蚀速率, 自腐蚀电流密度越大则钢片的腐蚀速率越大<sup>[27]</sup>, 相变体系的腐蚀速率明显小于 MEA 溶液。而且各溶液阳极极化曲线的斜率都高于阴极极化曲线斜率的绝对值, 说明此类物质对 20# 钢片腐蚀控制过程为阳极反应。



1—新鲜相变吸收剂; 2—贫 CO<sub>2</sub> 相; 3—富 CO<sub>2</sub> 相;  
4—新鲜 MEA 溶液; 5—饱和 MEA 溶液

图 9 20# 钢片在不同溶液中的 Tafel 曲线

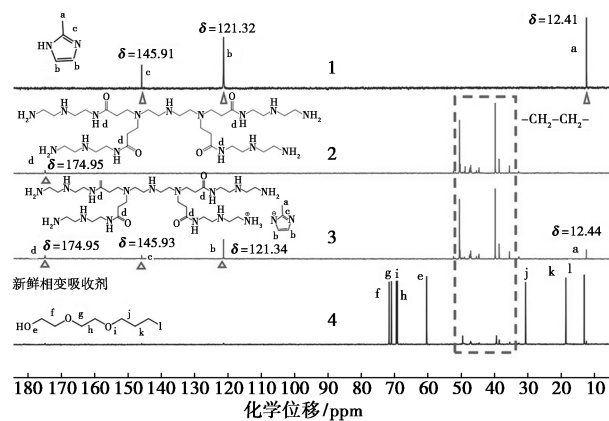
表 7 20# 钢片试样在不同溶液中的电化学参数

腐蚀溶液	$E_{corr}/$ mV	$i_{corr}/$ (mA· cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a/$ (mV· dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c/$ (mV· dec <sup>-1</sup> )
[G1.0 PAMAM][2-MI]- DGBE-H <sub>2</sub> O	-371.2	0.111	357.0	-97.6
相变吸收体系上相	-295.8	0.099	408.2	-55.3
相变吸收体系下相	-271.1	0.179	677.5	-46.2
新鲜 MEA 溶液	-349.9	0.112	263.9	-159.5
饱和 MEA 溶液	-287.4	0.223	802.2	-86.8

### 2.5 吸收机理

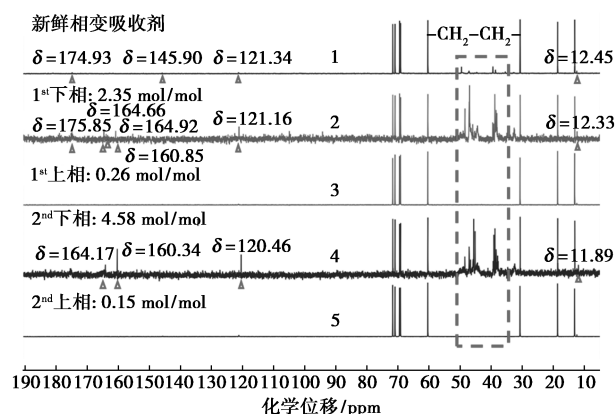
原料、ILs 及相变溶液吸收过程的 <sup>13</sup>CNMR 谱图如图 10 所示。由图 10(a) 可知, 12.41、121.32 ppm

及 145.91 ppm 处为 2-MI 的特征峰, [G1.0 PAMAM] 在 174.95 ppm 出现酰胺基团中碳原子的特征峰。[G1.0 PAMAM][2-MI] 中, 2-MI 中碳原子的特征峰有所偏移。从图 10(b) 可知, 随着反应的进行, 下相在 164.65、164.52 ppm 和 161.12 ppm 处出现了新的特征峰, 这是 ILs 与 CO<sub>2</sub> 反应生成氨基甲酸酯导致的, 而上相的 <sup>13</sup>CNMR 谱图中则只能明显看出 DGBE 的特征峰, ILs 或氨基甲酸酯的峰均不明显。CO<sub>2</sub> 饱和后, 下相中 164.65 ppm 和 164.52 ppm 处的信号移至 164.64 ppm 和 164.15 ppm 处, 160.33 ppm 处出现了 1 个新信号, 标志着 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的形成, 而上相特征峰无明显偏移, 说明 DGBE 并不参与反应, [G1.0 PAMAM][2-MI] 与 CO<sub>2</sub> 的反应遵循两性离子机理和碱性水合机制。



1—2-MI; 2—PAMAM; 3—[G1.0 PAMAM][2-MI];  
4—新鲜相变吸收剂

(a) 原料、ILs 及相变溶液的 <sup>13</sup>CNMR 谱



1—新鲜相变吸收剂; 2—反应中的下相溶液;  
3—反应中的上相溶液; 4—饱和下相溶液; 5—饱和上相溶液

(b) CO<sub>2</sub> 吸收过程的 <sup>13</sup>CNMR 谱

图 10 原料、ILs 及相变溶液吸收过程的 <sup>13</sup>CNMR 谱图

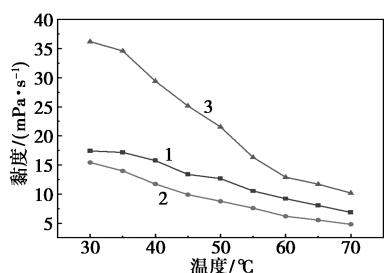
### 2.6 相变机理

新鲜溶液和 CO<sub>2</sub> 饱和后上下相的密度如表 8 所

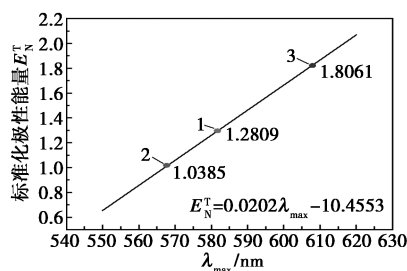
示。从表 8 可知,下相密度达到了 1.271 5 g/cm<sup>3</sup>,即吸收产物的密度较大,在重力作用下沉积在下层。上相密度与纯 DGBE 溶剂的密度(0.953 6 g/cm<sup>3</sup>)相差不大。新鲜溶剂和 CO<sub>2</sub> 饱和后上下相的黏度及标准化极性能量如图 11 所示。由图 11(a)可知,3 种溶液的黏度都随温度的升高而降低,这是分子间氢键随着温度的升高断裂而导致的。下相溶液的黏度始终大于新鲜相变溶液和上相溶液的黏度,说明吸收产物富集会增强溶液中的氢键网络,导致富 CO<sub>2</sub> 相的黏度上升,黏度差距也是导致相变的原因之一。由图 11(b)可知,新鲜相变吸收溶液的最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )为 581 nm,其标准化极性能量( $E_N^T$ )为 1.280 9,而上相和下相溶液的  $E_N^T$  值分别为 1.038 5、1.806 1。所以,反应产物的极性较大,而 DGBE 的极性较小,根据相似相溶原理,产物更容易溶解在极性较大的水中,进而产生了相分离现象。

表 8 新鲜溶液和 CO<sub>2</sub> 饱和后上下相的密度

溶液	新鲜相变溶液	上相溶液	下相溶液
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.9653	0.9556	1.2715



(a) 体系吸收 CO<sub>2</sub> 前后的黏度



(b) 体系吸收 CO<sub>2</sub> 前后的标准化极性能量

1—新鲜相变吸收剂;2—贫 CO<sub>2</sub> 相;3—富 CO<sub>2</sub> 相

图 11 新鲜溶剂和 CO<sub>2</sub> 饱和后上下相的黏度及标准化极性能量

### 3 结论

将[G1.0 PAMAM][2-MI]与水和 DGBE 复配,构建了液-液相变吸收体系。用单因素法优化出最佳吸收条件为:通气速率 80 mL/min、吸收温度 40℃、[G1.0 PAMAM][2-MI]浓度 0.2 mol/L、

V(DGBE):V(H<sub>2</sub>O)=6:4。此时,体系的 CO<sub>2</sub> 吸收量为 4.98 mol CO<sub>2</sub>/(mol ILs),富 CO<sub>2</sub> 相体积占比为 28.7%。拥有良好吸收效果的同时大大降低了再生溶液的体积,从而有效降低解吸能耗。失重法及电化学法测试结果表明,[G1.0 PAMAM][2-MI]-DGBE-H<sub>2</sub>O 体系对 20# 碳钢的腐蚀性较低。核磁共振谱的表征结果表明,DGBE 不参与吸收反应,而 ILs 与 CO<sub>2</sub> 间的反应遵循两性离子机理及碱性水合机制。体系发生相分离现象则是密度、黏度以及极性共同作用的结果。

### 参考文献

- [1] Akan A P, Chau J, Sirkar K K. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture and recovery by pure activated methyldiethanolamine in crossflow membrane contactors having coated hollow fibers [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 244: 116427.
- [2] Jiang W, Wu F, Gao G, et al. Absorption performance and reaction mechanism study on a novel anhydrous phase change absorbent for CO<sub>2</sub> capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129897.
- [3] 宋菁. CO<sub>2</sub> 捕集溶剂吸收法的研究进展 [J]. 现代化工, 2023, 43 (12): 42-45, 50.
- [4] Zhou N, Price L, Yande D, et al. A roadmap for China to peak carbon dioxide emissions and achieve a 20% share of non-fossil fuels in primary energy by 2030 [J]. Applied Energy, 2019, 239: 793-819.
- [5] Wang R, Qi C, Zhao H, et al. Loosely bonded dual-functionalized ionic liquid-based phase change solvent for energy-saving CO<sub>2</sub> capture [J]. Fuel, 2023, 350: 128748.
- [6] Bhattacharyya S, Shah F U. Ether functionalized choline tethered amino acid ionic liquids for enhanced CO<sub>2</sub> capture [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(10): 5441-5449.
- [7] 魏炜, 陈俊营, 刘凤霞, 等. 胺改性分子筛吸附 CO<sub>2</sub> 的研究 [J]. 现代化工, 2023, 43 (2): 228-232.
- [8] Zhou C, Yu Y, Zhang C, et al. CO<sub>2</sub> capture intensified by solvents with metal hydride [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 218: 106859.
- [9] Chu F, Yang L, Du X, et al. Mass transfer and energy consumption for CO<sub>2</sub> absorption by ammonia solution in bubble column [J]. Applied Energy, 2017, 190: 1068-1080.
- [10] 胡彦晓, 王强, 胡定凯, 等. MDEA 基相变吸收剂筛选及其 CO<sub>2</sub> 捕集性能研究 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(6): 158-170.
- [11] Shen L, Liu F, Shen Y, et al. Novel biphasic solvent of AEP/1-propanol/H<sub>2</sub>O for CO<sub>2</sub> capture with efficient regeneration performance and low energy consumption [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 270: 118700.
- [12] 沈超, 李瑶瑶, 刘颖颖, 等. DMBA-DEEA-水三元吸收剂的 CO<sub>2</sub> 吸收解吸特性 [J]. 现代化工, 2017, 37(6): 141-145.
- [13] Lv B, Huang Q, Zhou Z, et al. Novel biphasic amino-functionalized ionic liquid solvent for CO<sub>2</sub> capture: Kinetics and regeneration heat duty [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27 (21): 26965-26973.

(下转第 177 页)

- drogels with programmed deformations [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 14(1): 94–104.
- [8] Yao X, Chen H, Qin H, *et al.* Nanocomposite hydrogel actuators with ordered structures: From nanoscale control to macroscale deformations [J]. *Small Methods*, 2024, 8(4): 2300414.
- [9] Yang D. Recent advances in hydrogels [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(5): 1987–1989.
- [10] Sano K, Ishida Y, Aida T. Synthesis of anisotropic hydrogels and their applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(10): 2532–2543.
- [11] Liu H, Jia X, Liu R, *et al.* Multifunctional gradient hydrogel with ultrafast thermo-responsive actuation and ultrahigh conductivity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(41): 21874–21883.
- [12] Liu J, Xu W, Kuang Z, *et al.* Gradient porous PNIPAM-based hydrogel actuators with rapid response and flexibly controllable deformation [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(35): 12092–12099.
- [13] Chen P, Ruan Q, Nasseri R, *et al.* Light-fueled hydrogel actuators with controlled deformation and photocatalytic activity [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(34): 2204730.
- [14] Zhu Q L, Dai C F, Wagner D, *et al.* Distributed electric field induces orientations of nanosheets to prepare hydrogels with elaborate ordered structures and programmed deformations [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(47): 2005567.
- [15] Zhu Q L, Dai C F, Wagner D, *et al.* Patterned electrode assisted one-step fabrication of biomimetic morphing hydrogels with sophisticated anisotropic structures [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(24): 2102353.
- [16] Puza F, Lienkamp K. 3D printing of polymer hydrogels—from basic techniques to programmable actuation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(39): 2205345.
- [17] Zhang A, Wang F, Chen L, *et al.* 3D printing hydrogels for actuators: A review [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(10): 2923–2932.
- [18] Zhao Y, Lo C Y, Ruan L, *et al.* Somatosensory actuator based on stretchable conductive photothermally responsive hydrogel [J]. *Science Robotics*, 2021, 6(53): eabd5483.
- [19] He X, Wang S, Zhou J, *et al.* Versatile and simple strategy for preparing bilayer hydrogels with janus characteristics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(3): 4579–4587.
- [20] Chen Z, Chen Y, Chen C, *et al.* Dual-gradient PNIPAM-based hydrogel capable of rapid response and tunable actuation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130562.
- [21] Kim S H, Im S K, Oh S J, *et al.* Anisotropically organized three-dimensional culture platform for reconstruction of a hippocampal neural network [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14346.
- [22] Shi W, Huang J, Fang R, *et al.* Imparting functionality to the hydrogel by magnetic-field-induced nano-assembly and macro-response [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 5177–5194.
- [23] Dai C F, Khoruzhenko O, Zhang C, *et al.* Magneto-orientation of magnetic double stacks for patterned anisotropic hydrogels with multiple responses and modulable motions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(35): e202207272.
- [24] Chen W, Zhang Z, Kouwer P H J. Magnetically driven hierarchical alignment in biomimetic fibrous hydrogels [J]. *Small*, 2022, 18(27): 2203033.
- [25] Zlotnick H M, Clark A T, Gullbrand S E, *et al.* Magneto-driven gradients of diamagnetic objects for engineering complex tissues [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(48): 2005030.
- [26] Zhao X, Vashisth A, Prehn E, *et al.* Antioxidants unlock shelf-stable  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene) nanosheet dispersions [J]. *Matter*, 2019, 1(2): 513–526.
- [27] Alhabeib M, Maleski K, Anasori B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633–7644. ■
- .....
- (上接第 169 页)
- [14] Zhan X, Lv B, Yang K, *et al.* Dual-functionalized ionic liquid biphasic solvent for carbon dioxide capture: High-efficiency and energy saving [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6281–6288.
- [15] 张宇驰. 新型氨基酸离子液体相变吸收剂捕集  $\text{CO}_2$  的传质-反应机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [16] 陈玮琪. 离子液体非水相变吸收体系  $\text{CO}_2$  捕集性能及其反应机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [17] 陈志标. AMP/PZ/DME 新型三元非水固-液相变吸收体系的构建及其捕集  $\text{CO}_2$  研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2021.
- [18] 周晨杰. 氨基功能化离子液体-胺-水复合相变吸收体系在  $\text{CO}_2$  捕集中的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [19] 刘凡. 氨基功能化离子液体/有机溶剂复合体系捕集  $\text{CO}_2$  的传质-反应机理及动力学 [D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [20] Jessop P G, Jessop D A, Fu D, *et al.* Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(5): 1245–1259.
- [21] Qi J, Ge Y, Li Q, *et al.* Sustainable and cleaner approach for paraffin wax treatment via  $\text{CO}_2$ -induced polarity transformation of switchable solvents [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 396: 136500.
- [22] Huang Q, Jing G, Zhou X, *et al.* A novel biphasic solvent of amino-functionalized ionic liquid for  $\text{CO}_2$  capture: High efficiency and regenerability [J]. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 2018, 25: 22–30.
- [23] Zhou H, Xu X, Chen X, *et al.* Novel ionic liquids phase change solvents for  $\text{CO}_2$  capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 98: 103068.
- [24] Han W, Yue W, Yuan M, *et al.* A functionalized ionic liquid phase change absorbent ([DETAH][Py]-DEDM-water) for reversible carbon dioxide capture [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 392: 123480.
- [25] Song T, Chen W, Zhang Y, *et al.* Mass transfer and reaction mechanism of  $\text{CO}_2$  capture into a novel amino acid ionic liquid phase-change absorbent [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125538.
- [26] Wang R, Qi C, Jian Z, *et al.* Development of dual-functionalized ionic liquids for biphasic solvents: Enhancing the  $\text{CO}_2$  absorption through two-stage reaction and promoting the energy-saving regeneration [J]. *Fuel*, 2024, 359: 130382.
- [27] 宋智博, 叶榕伟, 邹港, 等. 车轮钢 ER8 在中性 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为 [J]. *材料保护*, 2024, 57(2): 76–83, 91. ■