

羟丁基二乙烯三胺碳捕集剂的制备与性能评价

江耀*, 张峰, 由远超, 丁陈林, 杨程程, 张淇
(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009)

摘要:以二乙烯三胺(DETA)和环氧丁烷(BO)为原料, 甲基异丁基甲酮(MIBK)为伯胺基保护剂, 通过取代反应、开环加成反应、水解反应、分离纯化等工艺, 制备羟丁基二乙烯三胺(HBDETA)碳捕集剂。研究发现取代反应、开环加成反应、水解反应的优化原料比分别为 $n(\text{DETA}) : n(\text{MIBK}) = 1 : 5$ 、 $n(\text{DETA}) : n(\text{BO}) = 1 : 2$ 、 $n(\text{DETA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 6$ 。气相色谱分析结果表明, 分离纯化后的 HBDETA 纯度达 97%, 并通过核磁和质谱验证出 HBDETA 分子结构的准确性。HBDETA 在 313 K 时 CO_2 饱和负载量为 1.00 mol CO_2 /mol 胺, 393 K 时 CO_2 解吸量为 0.83 mol CO_2 /mol 胺, CO_2 解吸效率为 83%, 较 DETA 的解吸效率提升了 32.5%。

关键词:羟丁基二乙烯三胺; 碳捕集剂; 二乙烯三胺; 环氧丁烷; 吸收-解吸

中图分类号: TQ22

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0166-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.031

Preparation and performance evaluation of 2-hydroxybutyl-diethylenetriamine as carbon dioxide absorbent

JIANG Yao*, ZHANG Feng, YOU Yuan-chao, DING Chen-lin, YANG Cheng-cheng, ZHANG Qi
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

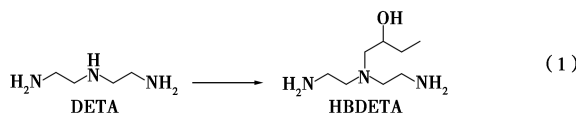
Abstract: To enhance the desorption performance of diethylenetriamine (DETA) and expand its application in CO_2 chemical absorption, 2-hydroxybutyl diethylenetriamine (HBDETA) as a CO_2 absorbent is prepared from DETA and butylene oxide (BO) via substitution reaction, ring-opening addition reaction, hydrolysis reaction, and purification processes while methyl isobutyl ketone is used as primary amino protectant. It is found by study that the optimized molar ratios for substitution reaction, ring-opening addition reaction, and hydrolysis reaction are as follows: $n(\text{DETA}) : n(\text{MIBK}) = 1 : 5$, $n(\text{DETA}) : n(\text{BO}) = 1 : 2$, and $n(\text{DETA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 6$, respectively. Gas chromatography analysis results indicate that HBDETA purified has a purity of 97%. The molecular structure of HBDETA is confirmed by means of NMR and MS. The saturated loading of CO_2 by HBDETA is 1.00 mol CO_2 /mol amine at 313 K, and the CO_2 desorption capacity of HBDETA is 0.83 mol CO_2 /mol amine at 393 K, resulting in a desorption efficiency of 83%, which is 32.5% higher than that of DETA.

Key words: 2-hydroxybutyl-diethylenetriamine; CO_2 absorbent; diethylenetriamine; butane oxide; absorption-desorption

作为国家重要发展战略“双碳目标”的低碳技术, 化学吸收法是目前最成熟的 CO_2 捕集方法^[1-2], 其中有机胺捕集 CO_2 因良好的性能特征被认为是最有效和最有前途的技术, 已广泛应用于工业^[3-4]。长期以来, 人们努力开发了多种新型有机胺, 如哌嗪(PZ)^[5]、*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)^[6]、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)^[7]和二乙烯三胺(DETA)^[8-10]等。DETA 是一种线性多胺, 其化学结构中含有两个一级胺基和一个二级胺基, CO_2 可以在这 3 个反应部位进行非常有效的化学反应^[11], 因此 DETA 对 CO_2 的吸收率高、反应动力学快^[12]、饱和容量大, 但其再生效率低, 再生能耗高^[13]。

MDEA、*N,N*-二甲基异丙醇胺(1DMA2P)等叔胺基结构上连有羟烷基可以促进 CO_2 吸收过程中

产生更多的碳酸氢盐, 利于 CO_2 的解吸^[14-15]。若以 DETA 化学结构为基础, 采用端基保护法保留 DETA 分子两端的伯胺基, 采用选择性加成反应在仲胺基上引入羟丁基, 将仲胺基转变为解吸性能更好的叔胺基结构, 以期在不损失伯胺基高吸收容量的同时, 提高有机胺吸收剂的解吸性能。反应过程如式(1)所示。



本文拟以 DETA 和环氧丁烷(BO)为原料, 以甲基异丁基甲酮(MIBK)为伯胺基保护剂, 通过取代反应、开环加成反应、水解反应的设计和分离纯化工艺, 制备出羟丁基改性的新型有机胺吸收剂羟丁基

收稿日期: 2024-05-16; 修回日期: 2024-11-17

基金项目: 安徽省大学生创新创业训练计划资助项目(S202310359137)

作者简介: 江耀(1990-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为吸附/吸收分离技术, 通讯联系人, yjiang@hfut.edu.cn。

二乙烯三胺(HBDETA)。在对 HBDETA 进行分子结构验证的基础上,开展其吸收-解吸 CO_2 性能研究与评价。

1 实验部分

1.1 材料与设备

实验用水均为蒸馏水,DETA、BO、甲醇(CH_3OH)、MIBK、NaOH、无水乙醇均为分析纯。

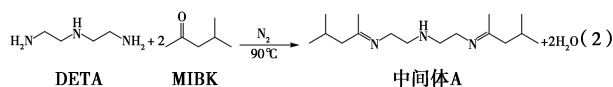
GC-7900 型气相色谱仪;RE52CS-1 型旋转蒸发器;SZCL-2 型数显智能控温磁力搅拌器;DF-II 型精密恒温水浴锅;GC9790-II 型色谱仪;DDB-303A 型电导率仪;VNMR5600 型超导核磁共振波谱仪;Vanquish Q Exactive Plus 型液相色谱-四级杆静电场轨道阱质谱联用仪。

1.2 HBDETA 的制备方法

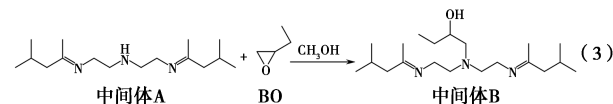
1.2.1 合成过程

以 DETA 和 BO 为原料,以 MIBK 为伯胺基保护剂合成 HBDETA 的反应过程分为以下 3 个步骤:

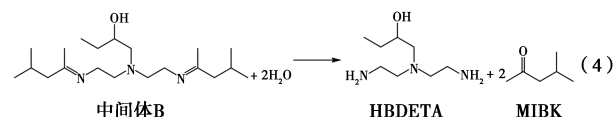
(1) 取代反应



(2) 开环加成反应



(3) 水解反应



具体过程为: N_2 保护下将 DETA 和 MIBK 在 90°C 下混合,并脱除体系中多余的共沸物。然后在甲醇为溶剂的条件下缓慢加入 BO,置于 25°C 水浴锅中,搅拌反应 72 h。最后使用旋转蒸发器将混合溶液中甲醇和未反应的 BO 蒸发干净,再加入适量蒸馏水进行水解。水解完全后脱除保护剂,即可得到 HBDETA 粗产物。反应过程中使用气相色谱法检测产物的纯度。

1.2.2 分离与纯化过程

将 HBDETA 粗产物置于冰水浴环境下,滴加浓盐酸使其溶液 pH 为 3 左右,待溶液混合均匀后,将体系中多余的水分旋出。然后控制温度为 25°C ,用恒压漏斗缓慢向三口烧瓶中滴加乙醇,搅拌一段时间后大量黄白色颗粒析出,进行过滤、除盐、脱醇之后,即可制备出高纯度的 HBDETA。

1.3 吸收解吸性能测试

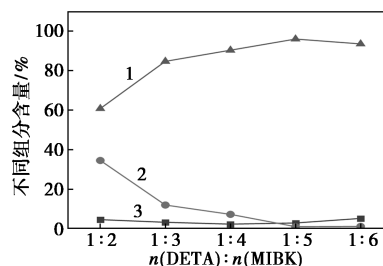
吸收实验中, N_2 和 CO_2 流速分别保持在 $24 \text{ mL}/\text{min}$ 和 $176 \text{ mL}/\text{min}$ 。配制 15 mL 有机胺溶液,磁力搅拌器下控制温度为 313 K 。采用气相色谱仪每 2 min 测量反应器出口处的 CO_2 浓度,当出口处 CO_2 浓度保持稳定并与初始 CO_2 浓度基本一致时默认吸收饱和,终止实验。

解吸实验主要采用热解吸的方法,将富含 CO_2 的吸收溶液转移至 393 K 的油浴中。与吸收过程一样,色谱每 2 min 进行一次取样并进行检测,当出口处 CO_2 浓度接近为零时终止解吸。

2 结果与讨论

2.1 取代反应的优化

在反应温度 90°C 、 N_2 保护气氛条件下,原料比 $n(\text{DETA}) : n(\text{MIBK})$ 分别为 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$ 、 $1:5$ 、 $1:6$ 进行取代反应,反应结束后取样进行色谱分析,得到图 1 所示数据。



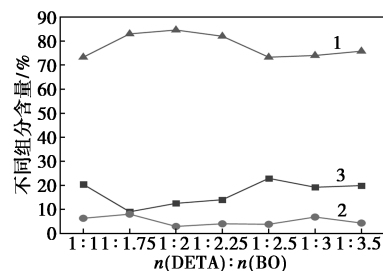
1—中间体 A;2—DETA;3—MIBK

图 1 不同原料比下取代反应产物组成

由图 1 可知,MIBK 用量增加,中间体 A 的含量逐步提高。当 $n(\text{DETA}) : n(\text{MIBK})$ 超过 $1:5$ 后,中间体 A 含量不再提高。因此, $n(\text{DETA}) : n(\text{MIBK}) = 1:5$ 为取代反应优化比,产物产率最高可达 96%。

2.2 开环加成反应的优化

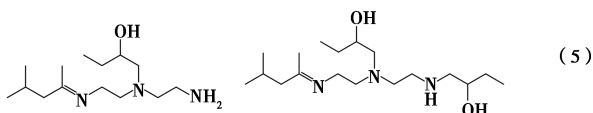
在 2.1 优化用量的条件下,将第一步反应获得的产物(即中间体 A)与 BO 按不同物质的量比例进行开环加成反应,反应产物组成及含量见图 2。



1—中间体 B;2—中间体 A;3—副产物

图 2 不同原料比下加成反应产物组成

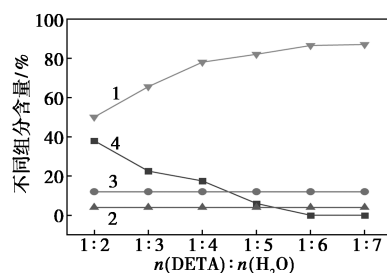
由图 2 可知,随着 $n(\text{DETA}) : n(\text{BO})$ 的增大,中间体 B 的含量总体上呈现先增大后减小的规律,在 $n(\text{DETA}) : n(\text{BO})$ 为 1:2 时中间体 B 含量最大,产物产率最高可达 85%; 中间体 A 的含量呈无规律变化。此外,副产物主要是由于在第一步取代反应中未保护完全的 DETA 和 BO 发生反应所生成的多羟基取代物,如式(5)所示:



2.3 水解反应的优化

在优化用量的条件下,将第二步反应产物与去离子水按不同比例进行水解反应,反应产物组成及含量见图 3。

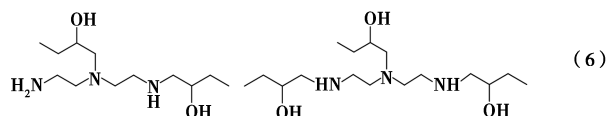
由图 3 可知,随着 $n(\text{DETA}) : n(\text{H}_2\text{O})$ 增大,目标产物含量呈先增大后保持不变的规律; 中间体 B 含量呈减小的趋势; 副产物主要是水解的多羟基取代的 DETA, 见式(6)。当 $n(\text{DETA}) : n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:6 时溶液中 HBDETA 含量最大。故 $n(\text{DETA}) : n(\text{H}_2\text{O}) =$



1—HBDETA; 2—DETA; 3—副产物; 4—中间体 B

图 3 不同原料比下水解反应产物组成

1:6 为反应最佳比,产物产率最高可达 84%。



2.4 分离与纯化

经过 3 步合成反应后得到的 HBDETA 为粗产物,纯度不高,因此需要对其进行分离与纯化。HBDETA 粗产物的分离提纯过程见图 4。将粗品溶液酸化成盐,再经过滤洗涤、滤液碱化、脱水除盐后,即可制备出高纯度产物。



图 4 HBDETA 分离纯化示意图

经过分离与纯化后的 HBDETA 产物的气相色谱图如图 5 所示,结果表明 HBDETA 的纯度可达到 97%。

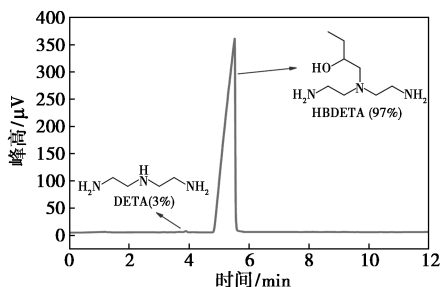
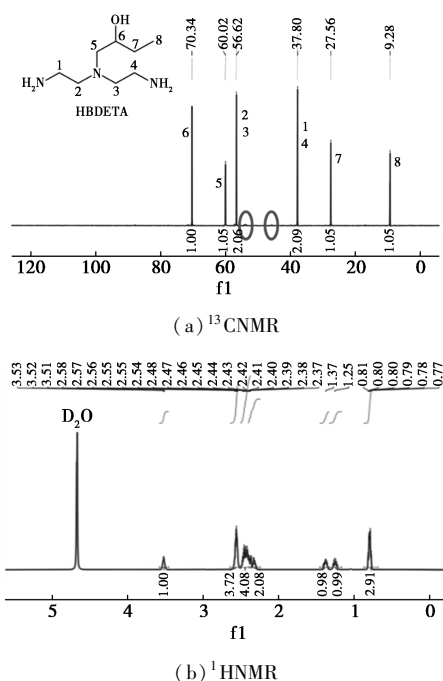


图 5 HBDETA 纯化后的气相色谱图

2.5 结构与表征

分离纯化后,对所得产物进行核磁和质谱表征,结果见图 6。

由图 6(a) 和 6(b) 可知,核磁碳谱和氢谱中 C 和 H 的位置和个数均符合 HBDETA 的化学结构特



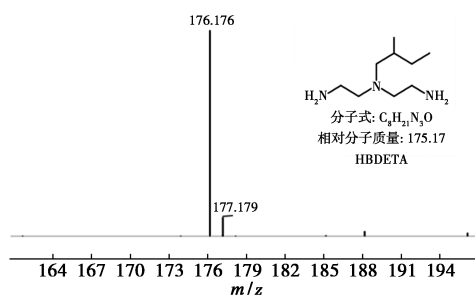
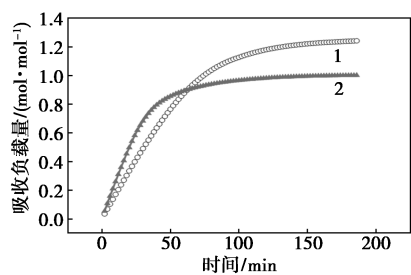
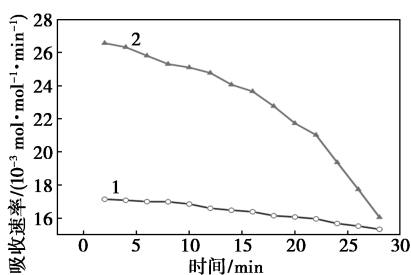


图6 HBDETA 的表征结果

征,其中碳谱图中标注处为未反应的 DETA 的峰,但含量很低。图 6(c) 的质谱是采用正离子模式进行检测,因此相对分子质量应为分子离子峰的数值减 1,测得分子离子峰的质荷比为 176.176,结果与 HBDETA 实际相对分子质量 175.17 基本对应。综合核磁和质谱结果可知,所得产物为目标产物 HBDETA。

2.6 吸收-解吸性能评价

CO₂ 吸收-解吸性能是评价碳捕集剂性质的重要指标。图 7 评估和分析了 DETA 和 HBDETA 吸收 CO₂ 的能力。

(a) CO₂ 负载量

(b) 吸收速率

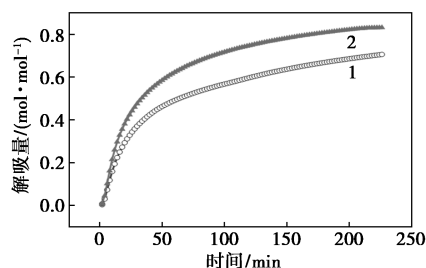
1—DETA; 2—HBDETA

图7 HBDETA 与 DETA 的吸收性能

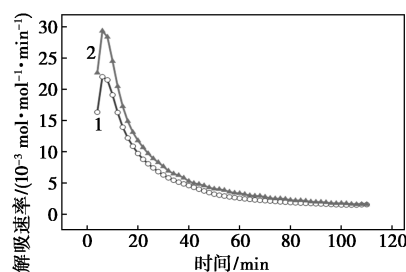
如图 7(a) 所示,HBDETA 的饱和吸收量为 1.00 mol CO₂/mol 胺,略低于 DETA (1.24 mol CO₂/mol 胺),这显然是由于胺分子中的仲胺基转变为叔胺基所导致的吸收能力减弱^[16-17]。图 7(b) 的吸收速率图展现了在吸收前 28 min 内 HBDETA 的 CO₂ 吸

收速率高于 DETA,这是由于 HBDETA 的分子结构中存在羟基结构,而羟基是一种亲水基团,使得 HBDETA 与水的亲和力更强^[18]。

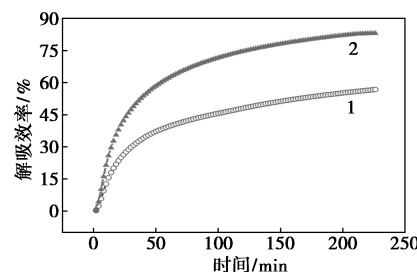
图 8 为不同吸收剂的 CO₂ 解吸性能。HBDETA 的 CO₂ 解吸量为 0.83 mol CO₂/mol 胺,DETA 的 CO₂ 解吸量为 0.70 mol CO₂/mol 胺,HBDETA 的 CO₂ 解吸量相对于 DETA 的 CO₂ 解吸量提高了 15.6%。同时,从图 8(b) 中可以看出,在 110 min 内 HBDETA 的 CO₂ 解吸速率高于 DETA,这是由于带有侧链(乙基)的羟丁基的存在增强了分子内的空间位阻效应^[19-20]。位阻效应的增强会导致胺基甲酸盐更容易分解成 HCO₃⁻/CO₃²⁻,并且 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 的形成将有利于有机胺对 CO₂ 的解吸^[21-22]。最后,图 8(c) 中 HBDETA 的解吸效率为 83%,与 DETA 的解吸效率 56% 相比,提高了 32.5%。



(a) 解吸量



(b) 解吸速率



(c) 解吸效率

1—DETA; 2—HBDETA

图8 HBDETA 与 DETA 的解吸性能

3 结论

本文对 HBDETA 制备过程进行了优化:取代反

应的优化原料比为 $n(\text{DETA}) : n(\text{MIBK}) = 1 : 5$, 产率达 96%; 开环加成反应的优化原料比为 $n(\text{DETA}) : n(\text{BO}) = 1 : 2$, 产率为 85%; 水解反应的优化原料比为 $n(\text{DETA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 6$, 产率为 84%; 经分离纯化后, 目标产物 HBDETA 的纯度达 97%。

所制备的 HBDETA 吸收 CO_2 的饱和负载量为 $1.00 \text{ mol CO}_2/\text{mol 胺}$ 、初始吸收速率为 $18.85 \times 10^{-2} \text{ mol CO}_2/(\text{mol 胺} \cdot \text{min})$ 、解吸量为 $0.83 \text{ mol CO}_2/\text{mol 胺}$ 、初始解吸速率为 $22.14 \times 10^{-2} \text{ mol CO}_2/(\text{mol 胺} \cdot \text{min})$, 其吸收速率、解吸性能均优于 DETA。

HBDETA 碳捕集剂的综合吸收-解吸性能达到了预期目标, 为新型碳捕集剂的结构设计与制备提供了新思路。

参考文献

- [1] 宗杰, 马庆兰, 陈光进, 等. 二氧化碳分离捕集研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(11): 56-60.
- [2] Liang Z W, Fu K Y, Idem R, *et al.* Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO_2 capture using amine-based absorbents [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(2): 278-288.
- [3] 李耀东, 李振林, 王辉, 等. 燃烧后化学吸收法脱碳节能工艺研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(4): 60-65.
- [4] 宋菁. CO_2 捕集溶剂吸收法的研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 42-45.
- [5] Rochelle G, Chen E, Freeman S, *et al.* Aqueous piperazine as the new standard for CO_2 capture technology [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171: 725-733.
- [6] Freeman S A, Dugas R, Vanwagener D H, *et al.* Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4: 119-124.
- [7] Qian Z, Xu L, Cao H, *et al.* Modeling study on absorption of CO_2 by aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine in rotating packed bed [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2009, 48: 9261-9267.
- [8] Muchan P, Narku-Tetteh J, Saiwan C, *et al.* Effect of number of amine groups in aqueous polyamine solution on carbon dioxide (CO_2) capture activities [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 184: 128-134.
- [9] Zhang X, Fu K, Liang Z, *et al.* Experimental studies of regeneration heat duty for CO_2 desorption from diethylenetriamine (DETA) solution in a stripper column packed with dixon ring random packing [J]. Fuel, 2014, 136: 261-267.
- [10] Gao J, Yin J J, Zhu F, *et al.* Postcombustion CO_2 capture using diethylenetriamine (DETA) solvent in a pilot-plant test bed compared to monoethanolamine (MEA) solvent [J]. Environmental Progress Sustainable Energy, 2017, 36(4): 1131-1138.
- [11] An S, Huang X, Li N, *et al.* Comprehensive performance of a diethylenetriamine/2-diethylaminoethanol biphasic absorbent for CO_2 capture [J]. Fuel, 2023, 353: 129178.
- [12] Hartono A, Svendsen H F. Density, viscosity, and excess properties of aqueous solution of diethylenetriamine (DETA) [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 64: 3205-3213.
- [13] Wang L, Yu S, Li Q, *et al.* Performance of sulfolane/DETA hybrids for CO_2 absorption: Phase splitting behavior, kinetics and thermodynamics [J]. Applied Energy, 2018, 228: 568-576.
- [14] Muchan P, Saiwan C, Narku-Tetteh J, *et al.* Screening tests of aqueous alkanolamine solutions based on primary, secondary, and tertiary structure for blended aqueous amine solution selection in post combustion CO_2 capture [J]. Chemical Engineering Science, 2017, 170: 574-582.
- [15] 李云涛, 李露露, 李辉二, 等. 空间位阻胺脱硫选择性及再生性能的研究 [J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2017, 39(3): 173-179.
- [16] Idris Z, Eimer D A. Representation of CO_2 absorption in sterically hindered amines [J]. Energy Procedia, 2014, 51: 247-252.
- [17] Hartono A, Dasilva E F, Grasdalen H, *et al.* Qualitative determination of species in DETA- H_2O - CO_2 system using ^{13}C NMR spectra [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2007, 46(1): 249-254.
- [18] Krueger P J. Intramolecular hydrogen bonds in ethylenediamines and other aliphatic diamines [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1967, 45(19): 2143-2149.
- [19] Buvik V, Vevelstad S J, Brakstad O G, *et al.* Stability of structurally varied aqueous amines for CO_2 capture [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60: 5627-5638.
- [20] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, *et al.* Semi-batch absorption and regeneration studies for CO_2 capture by aqueous ammonia [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 1533-1546.
- [21] Bougie F, Iliuta M C. Analysis of regeneration of sterically hindered alkanolamines aqueous solutions with and without activator [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(16): 4746-4750.
- [22] Xiao M, Liu H, Idem R, *et al.* A study of structure-activity relationships of commercial tertiary amines for post-combustion CO_2 capture [J]. Applied Energy, 2016, 184: 219-229. ■
- [22] Qiu Jinli, Chan Huifang, Zheng Wenting, *et al.* S-doping Fe-Ce composites derived from PBA to accelerate Fe(III)/Fe(II) cycle in the Fenton-like process [J]. Environmental Science: Nano, 2024, 11(1): 103-112.
- [23] Yu H, Liu D, Wang H, *et al.* Singlet oxygen synergistic surface-adsorbed hydroxyl radicals for phenol degradation in CoP catalytic photo-Fenton [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(10): 2678-2689.
- [24] Macmanus-Spencer L A, McNeill K. Quantification of singlet oxygen production in the reaction of superoxide with hydrogen peroxide using a selective chemiluminescent probe [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(25): 8954-8955. ■

(上接第 165 页)

- [17] 吴利瑞, 张蓝心, 于飞, 等. 氨基化碳纳米管/石墨烯气凝胶对甲醛吸附研究 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3251-3256.
- [18] 张欣禄, 孙天杭, 姜伟, 等. 氨基化碳纳米管对水中新烟碱类农药的吸附研究 [J]. 功能材料, 2023, 54(8): 8207-8216.
- [19] 章文军, 李翠落, 李英杰, 等. rGO-CeO₂-Fe₂O₃ 的制备及高酸性染料废水的处理 [J]. 工业水处理, 2018, (2): 63-66.
- [20] 周晨颖, 周鹏, 张鹏, 等. 高级氧化体系中活性氧化物质的定性和半定量分析方法研究进展 [J]. 环境科学研究, 2023, 36(7): 1255-1264.
- [21] 张柯, 闫云涛, 董勇. Fe³⁺/H₂O₂ 类芬顿降解性能及反应机理 [J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(2): 249-257.