

# 异辛胺与 *N,N*-二甲基甲酰胺复配无水吸收剂的 $\text{CO}_2$ 吸收与解吸实验研究

何彦<sup>1</sup>, 田英林<sup>2</sup>, 杜庶铭<sup>3</sup>, 王乐萌<sup>1,2</sup>, 付东<sup>1,2</sup>, 张盼<sup>1,2\*</sup>

- (1. 华北电力大学(保定)环境科学与工程系, 河北保定 071003;  
2. 华北电力大学(保定), 河北省燃煤电站烟气多污染物协同控制重点实验室, 河北保定 071003;  
3. 国家能源集团新能源技术研究院有限公司, 北京 102211)

**摘要:**选取异辛胺(EHA)与 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)的组合作为新型无水吸收剂,探讨了其在捕集模拟烟气中  $\text{CO}_2$  时的吸收与解吸性能变化,并分析了其循环性能和反应机理。结果表明,EHA-DMF 无水吸收剂在高浓度下具有更高的吸收容量和解吸速率,且在循环使用中表现出良好的稳定性。反应机理分析显示,EHA 吸收  $\text{CO}_2$  生成氨基甲酸酯,而 DMF 作为助剂促进了  $\text{CO}_2$  的快速传递。此外,湿壁塔实验表明, $\text{CO}_2$  吸收速率受  $\text{CO}_2$  负载增加和烟气流量减少而下降。综合上述分析,该复配吸收剂在工业应用领域展现出显著的应用潜力和广阔的发展前景。

**关键词:**碳捕集;无水吸收剂;吸收-解吸性能;异辛胺;*N,N*-二甲基甲酰胺

中图分类号:TQ9

文献标志码:B

文章编号:0253-4320(2025)S1-0331-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.060

## Experimental study on absorption and desorption of $\text{CO}_2$ by anhydrous absorbent composed of 2-ethylhexy-1-amine and *N,N*-dimethylformamide

HE Yan<sup>1</sup>, TIAN Ying-lin<sup>2</sup>, DU Shu-ming<sup>3</sup>, WANG Le-meng<sup>1,2</sup>, FU Dong<sup>1,2</sup>, ZHANG Pan<sup>1,2\*</sup>

- (1. Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 2. Hebei Key Lab for Collaborative Control of Multi Pollutants in Flue Gas of Coal Fired Power Station, North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 3. New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., CHN Energy Investment Corporation, Beijing 102211, China)

**Abstract:** The combination of 2-ethylhexy-1-amine (EHA) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) is selected as a new type of water-lean absorbent, and its performance changes in absorption and desorption of  $\text{CO}_2$  from simulated flue gas are explored. The cycle performance and reaction mechanism are also analyzed. Results show that the EHA-DMF anhydrous absorbent has higher absorption capacity and desorption rate at high concentration, and shows a good stability in recycling. It is indicated from reaction mechanism analysis that EHA absorbs  $\text{CO}_2$  to generate methylcarbamate, while DMF as an additive promotes the rapid transfer of  $\text{CO}_2$ . In addition, the wetted-wall column experiment suggests that the absorption rate of  $\text{CO}_2$  decreases with the increase of  $\text{CO}_2$  loading amount and the decrease of flue gas flow rate. In a sum, this EHA-DMF compound absorbent demonstrates significant application potential and broad development prospects in the industrial application field.

**Key words:**  $\text{CO}_2$  capture; anhydrous absorbent; absorption-desorption performance; 2-ethyl-1-hexylamine; *N,N*-dimethylformamide

过量的  $\text{CO}_2$  排放普遍被认为是温室效应的主要成因之一<sup>[1]</sup>,而碳捕集利用与封存技术(CCUS)是实现碳捕集的最佳减排措施之一,具有很大的潜力<sup>[2]</sup>。其中化学吸收法工艺成熟、 $\text{CO}_2$  捕集效率高、再生能力强,是最适合工业应用的碳捕集技术<sup>[3]</sup>。目前工业化应用最广泛的吸收法工艺普遍以有机胺水溶液为吸收剂,常见吸收剂如 30% 乙醇胺(质量

分数,MEA)再生能耗可占系统总能耗的 70%,严重制约了整体工艺发展,因此开发低能耗吸收剂成为了目前研究的热点<sup>[4]</sup>。有机溶剂因其低比热容、低沸点、低蒸发焓等特点展现出了比水溶剂更高的降低能耗潜力<sup>[5]</sup>。Lai 等<sup>[6]</sup>通过向单乙醇胺-水体系内添加一定量的乙醇使得循环  $\text{CO}_2$  吸收能力提高了 6.8 倍,75℃ 下  $\text{CO}_2$  解吸率最大提高了 236 倍。

收稿日期:2025-01-24;修回日期:2025-03-22

基金项目:国家自然科学基金青年项目(52106009);河北省自然科学基金面上项目(E2021502024);中央高校基本科研业务费专项资金(2024MS170)

作者简介:何彦(1999-),男,硕士生,研究方向为  $\text{CO}_2$  吸收剂开发,ncepuheyan@163.com;张盼(1986-),男,博士,副教授,研究方向为大气污染控制工程,通讯联系人,zhangpan01@ncepu.edu.cn。

Shen 等<sup>[7]</sup>提出以二乙二醇二甲醚(DEGDME)、2-(甲氨基)乙醇(MAE)组成的新型吸收剂与水相 MEA 相比能耗降低 50%~59%。Meng 等<sup>[8]</sup>选用了二甲基亚砜(DMSO)与异辛胺(EHA)形成的非水吸收剂再生能耗仅为 30% MEA 的一半左右,且解吸温度为 373 K 时解吸效率高达 97%。随着学者对无水类吸收剂的开发,新型无水吸收剂再生能耗、吸收速率、吸收容量等均得到了大幅提升,但无水吸收剂普遍存在粘度高问题,阻碍了其在工业上的应用。本文选取粘度较低的有机溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)与吸收能力优异的异辛胺组合作为吸收剂,对其 CO<sub>2</sub> 吸收解吸性能进行探究,得到了低粘度、解吸性能优异的组合配比,并证明了其工业应用潜力。

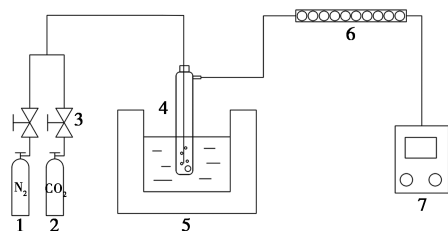
## 1 材料与试剂

乙醇胺(≥99%)、异辛胺(≥99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(≥99%)均购自上海麦克林公司。

## 2 实验方法

### 2.1 鼓泡吸收

本研究采用鼓泡吸收装置进行 CO<sub>2</sub> 吸收性能实验,如图 1 所示。通过精确调节氮气(N<sub>2</sub>)与二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的流量比例模拟烟气成分,随后该混合气体通过管道进入被水浴加热的鼓泡吸收瓶中,与吸收剂进行充分的化学反应。为确保装置的气密性,进气口和出气口均使用密封胶带缠绕。反应后的气体通过干燥管导入 CO<sub>2</sub> 分析仪,以测定尾气中的 CO<sub>2</sub> 体积浓度。



1—高纯 N<sub>2</sub>; 2—高纯 CO<sub>2</sub>; 3—质量流量计; 4—鼓泡吸收瓶;  
5—水浴锅; 6—干燥管; 7—CO<sub>2</sub> 分析仪

图 1 吸收装置

在实验过程中,将 CO<sub>2</sub> 流量调节至 0.12 L/min, N<sub>2</sub> 流量调节至 0.68 L/min,以形成 15% 的模拟烟气;将恒温水浴锅的温度设定为 313 K,并取用 50 g 的吸收剂进行实验;每隔 5 s 记录一次出口 CO<sub>2</sub> 体

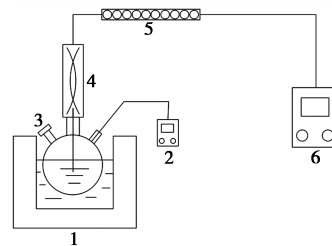
积浓度,吸收曲线即为出口 CO<sub>2</sub> 体积浓度随时间变化的关系图,在此基础上可计算出各时刻瞬时吸收速率,通过对吸收速率及时间关系进行积分分析,可获得吸收负荷曲线。瞬时吸收速率  $r_{\text{abs}}$  计算公式为<sup>[9]</sup>:

$$r_{\text{abs}} = 1\,000 \times 273.15 [Q_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - (Q_{\text{CO}_2}^{\text{in}} x_{\text{CO}_2}^{\text{out}} + Q_{\text{N}_2}^{\text{in}} x_{\text{CO}_2}^{\text{out}})] / (60 \times 22.4mT) \quad (1)$$

式中: $r_{\text{abs}}$ 为  $t$  时刻吸收速率, mol/(kg·s);  $Q_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$  为入口气体中 CO<sub>2</sub> 流量, L/min;  $Q_{\text{N}_2}^{\text{in}}$  为入口气体中 N<sub>2</sub> 流量, L/min;  $x_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$  为出口处 CO<sub>2</sub> 体积浓度, %;  $m$  为吸收剂质量, kg;  $T$  为恒温水浴锅温度, K。

### 2.2 油浴解吸

解吸实验装置包含解吸冷凝装置和 CO<sub>2</sub> 分析仪<sup>[10]</sup>,如图 2 所示。当解吸流量小于 20 mL/min 时吸收剂不再解吸 CO<sub>2</sub>,认为解吸完全。



1—油浴锅; 2—温度传感器; 3—三口烧瓶; 4—冷凝管;  
5—干燥管; 6—皂膜流量计

图 2 解吸实验装置

实验温度设置为 373 K,磁力搅拌速度设置为 500 r/min,当温度传感器温度达到 40℃ 时认为解吸开始,打开皂膜流量计开始计数,并每隔 5 min 记录一次温度;其中解吸速率是评价吸收剂解吸性能的重要参考之一,可根据下式计算解吸速率<sup>[11]</sup>:

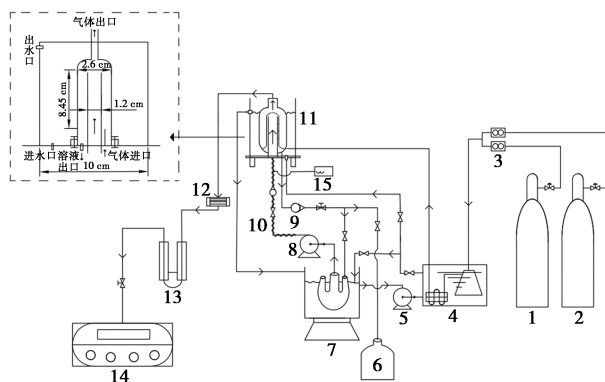
$$r_{\text{des}} = (1\,000 \times 273.15 Q_{\text{out}}) / 22.4mT \quad (2)$$

式中: $r_{\text{des}}$ 为  $t$  时刻解吸速率, mol/(kg·s);  $Q_{\text{out}}$  为出口处 CO<sub>2</sub> 流量, L/min;  $m$  为饱和吸收剂质量, kg;  $T$  为恒温油浴锅温度, K。

### 2.3 反应动力学研究

使用湿壁塔研究 EHA-DMF 溶液吸收 CO<sub>2</sub> 的反应动力学<sup>[12]</sup>,装置见图 3。湿壁塔内部安装有外径 1.2 cm、高 8.45 cm、气液反应接触面积为 31.86 cm<sup>2</sup> 的不锈钢管。气液接触反应开始时,蠕动泵将混合胺液泵入不锈钢管内部,在其外表面形成一层液膜,再通过混气装置将模拟烟气以恒定流速由底部通入湿壁塔与逆流液膜发生接触反应,反应后的气体从塔顶排气口排出并经由冷凝、干燥管

通入CO<sub>2</sub>分析仪。所配制的混合胺液置于恒温水浴中加热,由蠕动泵泵入湿壁塔,混合胺液通过湿壁塔下部出口排出到储液罐中形成闭路循环,整个气液循环中反应时间不足1h,且混合胺液的总量远高于气液反应中吸收的CO<sub>2</sub>量,因而可认为所吸收的CO<sub>2</sub>量对循环过程中胺液负荷的影响可忽略不计<sup>[13]</sup>。



1—高纯CO<sub>2</sub>;2—高纯N<sub>2</sub>;3—质量流量计;4—恒温水浴槽;  
5—泵;6—磁力搅拌储液罐;7—恒温水浴锅;8—蠕动泵;  
9—转子流量计;10—加热带;11—湿壁塔;12—冷凝器;  
13—干燥管;14—CO<sub>2</sub>分析仪;15—热电偶

图3 湿壁塔装置

## 2.4 吸收剂热力学参数估算

采用旋转粘度计测量不同载荷下吸收剂的粘度并用体积重量法估算密度,测量3次实验数据取平均数,因CO<sub>2</sub>与有机胺吸收剂反应迅速、难以直接测量其扩散系数,由于CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>O的分子量相同且化学分子结构也相似,可采用N<sub>2</sub>O类比法得出CO<sub>2</sub>在吸收剂中的物理溶解度<sup>[14]</sup>,假设CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>O溶解度比值是常数,则CO<sub>2</sub>在混合胺液中的扩散系数经Pacheco<sup>[15]</sup>总结可归纳为以下公式:

$$D_{\text{CO}_2,Am} = D_{\text{N}_2\text{O},Am} (D_{\text{CO}_2,w} / D_{\text{N}_2\text{O},w}) \quad (3)$$

CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O在水中的扩散系数如下式:

$$D_{\text{CO}_2,w} = 0.02397 \exp(-2122.2/T) \quad (4)$$

$$D_{\text{N}_2\text{O},w} = 0.04041 \exp(-2288.4/T) \quad (5)$$

其中: $T$ 为吸收剂温度,K;N<sub>2</sub>O在混合胺液中的扩散系数可由粘度和温度进行表达如下:

$$D_{\text{N}_2\text{O},Am} = 5.533 \times 10^{-8} [T/\mu(\text{cP})]^{0.545} \quad (6)$$

其中: $\mu$ 为吸收剂粘度,cP;根据双膜理论,吸收CO<sub>2</sub>的传质速率可用总传质系数 $K_C$ 表示:

$$K_C = \text{Flux} / (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*) = (d\text{Flux}) / (dP_{\text{CO}_2}) \quad (7)$$

其中:Flux为比吸收速率,可由模拟气体进出口浓度差与气液反应接触面积计算而得; $P_{\text{CO}_2}^*$ 为CO<sub>2</sub>的

平衡分压,Pa;当Flux等于0时可计算得到, $P_{\text{CO}_2}$ 是湿壁塔中的工作分压,可通过对数平均值进行估算:

$$\text{Flux} = [(C_{\text{CO}_2,\text{in}}\% - C_{\text{CO}_2,\text{out}}\%) V_g] / 22.4F \quad (8)$$

$$P_{\text{CO}_2} = (P_{\text{CO}_2,\text{in}} - P_{\text{CO}_2,\text{out}}) / [\ln(P_{\text{CO}_2,\text{in}} / P_{\text{CO}_2,\text{out}})] \quad (9)$$

其中: $F$ 为气液接触面积,cm<sup>2</sup>; $V_g$ 为气体流速,mL/s;湿壁塔反应器中的气膜传质系数 $k_g$ 可由下式计算而得<sup>[16]</sup>:

$$(RTh_g h) / D_{\text{CO}_2} = \text{Sh} = 1.075 [\text{ReSc}(d/h)]^{0.85} \quad (10)$$

$$\text{Re} = \rho d Q / \mu F \quad (11)$$

$$\text{Sc} = \mu / \rho D \quad (12)$$

式中: $R$ 为摩尔气体常量,J/(mol·K); $h$ 为湿壁塔列高,cm;Sh为舍伍德数;Re为雷诺数;Sc为施密特数; $d$ 为湿壁塔水利直径,cm; $\rho$ 为吸收剂密度,g/cm<sup>3</sup>; $Q$ 为浆液流量,mL/s;不存在任何化学反应条件下,气体被液体传递快慢的参数物理液膜传质系数 $k_L^0$ 计算公式如下:

$$K_L^0 = (Q/F)(1 - \theta) \quad (13)$$

其中: $\theta$ 为无量纲常量;经由Dugas等<sup>[17]</sup>整理,式(11)可转换为:

$$k_L^0 = [(3^{1/3} 2^{1/2}) / \pi^{1/2}] [(Q^{1/3} h^{1/2} W^{2/3}) / F] (g\rho/\mu)^{1/6} D_{\text{CO}_2}^{1/2} \quad (14)$$

其中: $W$ 为湿壁塔不锈钢管周长,cm;在气相和液相传质过程中,总传质阻力( $1/K_C$ )、气膜传质阻力( $1/k_g$ )和液膜传质阻力( $1/k_L$ )三者又有如下关系:

$$1/k_g + 1/k_L = 1/K_C \quad (15)$$

## 3 结果和讨论

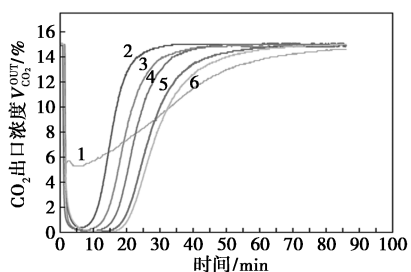
### 3.1 吸收性能

吸收剂组分比例的差异显著影响其吸收与解吸性能<sup>[18-19]</sup>,因此,必须对吸收剂的吸收速率、吸收负荷、粘度等关键参数进行综合评估,以确定最适宜工业应用的吸收剂组成比例。在本研究中,通过实验方法计算了不同EHA和DMF质量分数的吸收剂在313K、15%CO<sub>2</sub>体积浓度下的吸收性能与解吸性能,并与商业30%MEA吸收剂进行了对比分析。同时,本研究还测量了313K下新鲜吸收剂与吸收饱和后吸收剂的粘度。

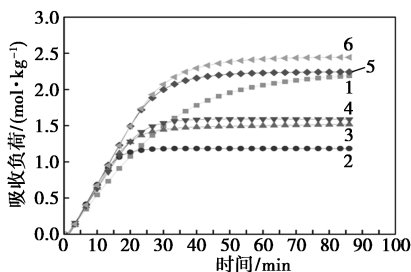
图4(a)展示了在不同质量分数( $w_{\text{EHA}}$ 介于0.3至0.7之间)条件下,EHA与DMF吸收剂吸收CO<sub>2</sub>的出口浓度随时间的变化。从图4(a)中可以发现,CO<sub>2</sub>的出口浓度在前5min都随着时间的推进而逐渐减少。其中,30%的单MEA水溶液的出口浓度始

终高于 4%，而 EHA-DMF 吸收剂体系则能在较长时间保持出口浓度低于 0.5%。

图 4(b) 中，随着 EHA 质量分数的提升，CO<sub>2</sub> 的吸收容量相应增加，达到饱和状态所需时间亦随之延长。此现象可能归因于反应过程中 EHA 组分浓度的降低，进而导致反应速率减缓，从而增加了达到饱和状态所需的时间。当  $w_{\text{EHA}} = 0.6$  或者 0.7 时，EHA-DMF 吸收剂吸收负荷高于 30% MEA 水溶液；在反应前 20 min， $w_{\text{EHA}} > 0.4$  的吸收剂吸收负荷均高于 30% MEA 水溶液。在实际工业示范中，吸收剂在吸收塔中停留时间一般都在 20 min 之内，这表明  $w_{\text{EHA}} > 0.4$  的吸收剂在工业循环中吸收性能优于 30% MEA。



(a) CO<sub>2</sub> 出口浓度随时间的变化



(b) 吸收负荷随时间的变化

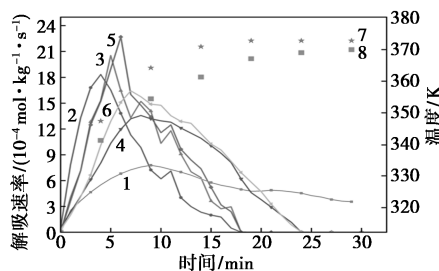
1—30 wt% MEA+70 wt% H<sub>2</sub>O; 2—30 wt% EHA+70 wt% DMF;  
3—40 wt% EHA+60 wt% DMF; 4—50 wt% EHA+50 wt% DMF;  
5—60 wt% EHA+40 wt% DMF; 6—70 wt% EHA+30 wt% DMF

图 4 CO<sub>2</sub> 出口浓度和吸收负荷随时间的变化

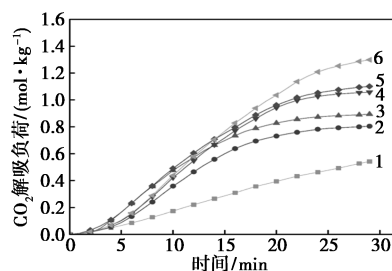
### 3.2 解吸性能

为深入探讨吸收剂的解吸性能，本研究在 373 K 条件下测定了 CO<sub>2</sub> 流量随时间的曲线，并据此计算了相应的解吸负荷与解吸速率等关键参数。随后，将这些参数与 30% MEA 吸收剂的解吸性能进行了对比分析。如图 5(a) 所示，CO<sub>2</sub> 的解吸速率在初始 5 min 左右迅速上升，根据质量分数的不同在 5~8 min 内达到峰值，随后急剧下降直至解吸过程结束。初步推断，在解吸过程的初期，整个体系在油浴锅内处于加热状态，加热所传递的能量主要用于提升体系温度，导致 CO<sub>2</sub> 的解吸速率相对缓慢，

如图 5(a) 曲线的前 3 min，解吸速率从 0 逐渐爬升。随着体系温度的持续升高，CO<sub>2</sub> 的解吸速率迅速达到峰值，大量 CO<sub>2</sub> 被解吸出体系。进入解吸过程的后半期，由于仅剩少量未分解产物，CO<sub>2</sub> 的解吸速率逐渐降低直至解吸完全。研究发现，EHA-DMF 体系在 25 min 内即可实现完全解吸，而 MEA 水溶液则需要更长时间，促成该现象原因之一与有机溶剂的热容量小于水有关，在相同的油浴温度条件下，有机溶剂体系的实际温度高于水溶液，从而更有利于 CO<sub>2</sub> 的解吸<sup>[20]</sup>。



(a) 解吸速率随时间的变化曲线



(b) 解吸负荷随时间的变化

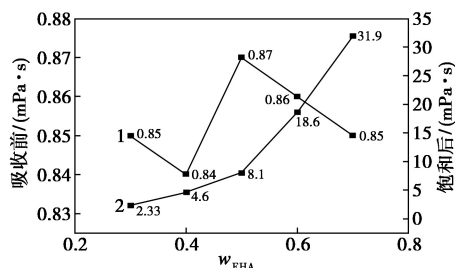
1—30 wt% MEA+70 wt% H<sub>2</sub>O; 2—30 wt% EHA+70 wt% DMF;  
3—40 wt% EHA+60 wt% DMF; 4—50 wt% EHA+50 wt% DMF;  
5—60 wt% EHA+40 wt% DMF; 6—70 wt% EHA+30 wt% DMF;  
7—EHA+DMF 体系温度; 8—MEA+H<sub>2</sub>O 体系温度

图 5 解吸速率及解吸负荷随时间的变化

图 5(b) 为不同质量分数的 EHA 吸收剂在解吸负荷和时间上的对比关系。研究发现，EHA-DMF 体系在不同质量分数下的解吸负荷均显著高于 30% MEA 水溶液。其中，70% 的 EHA 体系表现出最高的解吸负荷值，随着 EHA 质量分数从 30% 递增至 70%，其解吸负荷分别达到了 30% MEA 水溶液解吸负荷的 1.12、1.25、1.29、1.45 倍和 1.57 倍。

粘度是评价吸收剂性能的重要指标之一，吸收剂粘度的大幅增加将导致换热器的换热系数呈幂函数趋势下降，进而导致系统整体能耗增大，大幅增加工业运行的成本<sup>[21]</sup>。如图 6 所示，吸收前 EHA-DMF 体系粘度随质量分数的增加呈现出前后分段下降的趋势，并在  $w_{\text{EHA}} = 0.4$  时达到最低；这是由于

EHA与DMF粘度相差很小,复配的过程中超额粘度( $\eta_{ex}$ )接近0<sup>[22]</sup>;当 $w_{EHA}$ 超过0.5时,由于DMF粘度较小且占比较多,因此粘度逐渐下降。吸收后的EHA-DMF体系粘度随CO<sub>2</sub>载荷的增大而增大,且当质量分数大于0.6时粘度急剧上升,表明过高的质量分数会导致过高的体系粘度,虽能增强CO<sub>2</sub>的吸收能力,但会阻碍CO<sub>2</sub>分子在混合胺液中的扩散及吸收。



1—复配吸收剂吸收前粘度;2—复配吸收剂饱和后粘度

图6 吸收CO<sub>2</sub>前后复配吸收剂粘度对比

### 3.3 循环性能

在实际工业生产中,CO<sub>2</sub>捕集过程通常涉及一个循环系统,其中吸收剂在吸收塔与再生塔之间循环使用,因此吸收剂的长期稳定性尤为重要<sup>[23]</sup>。鉴于吸收剂在工业循环系统中在吸收塔与再生塔内的停留时间较短,本研究设定吸收时间为30 min、再生时间为20 min,并进行5个循环周期以全面评估无水吸收剂的循环性能。

循环性能实验结果如图7所示,经过每次吸收-解吸循环后,吸收剂的性能表现出轻微的衰退,这一现象可能归因于吸收剂中EHA与DMF组分的部分损失,包括溶液的蒸发损失或在高温条件下胺类化合物的分解<sup>[24]</sup>;此外,吸收剂与CO<sub>2</sub>反应生成的稳定性盐类难以分解,亦可能导致后续循环中吸收容量的降低<sup>[25]</sup>。尽管随着循环次数的增加吸收容量有轻微下降,但20 min的解吸率依然保持在60%以上,显示出良好的循环再生性能。因此,该吸收剂在工业应用中具备重复使用的潜力。

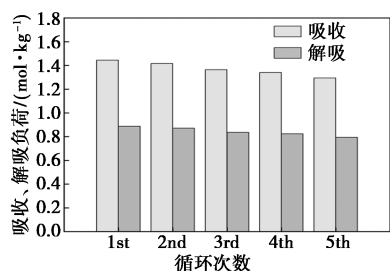


图7 吸收-解吸循环性能

### 3.4 核磁分析

EHA吸收CO<sub>2</sub>反应如式(16)所示<sup>[26]</sup>。为进一步验证推论的正确性,探究其中的反应机理,采用<sup>13</sup>C-NMR表征反应后的产物情况<sup>[27]</sup>。根据碳在不同化学环境中的位移范围,可将碳谱中的碳进行归属。DMF液体特征峰信号为34.2、162.9 mg/L, DMSO-d<sub>6</sub>溶剂特征峰为39.520 mg/L。



在核磁共振谱图(图8)中出现了氨基甲酸酯的特征峰且信号强烈,证明反应过程中生成了大量的氨基甲酸酯;但其中并未发现HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的特征峰,这是因为DMF为叔胺,在无水环境下不参与反应,也证明溶液中仅有EHA能与CO<sub>2</sub>发生反应,而DMF主要发挥助剂作用,其作用机理在于对CO<sub>2</sub>进行物理溶解而非化学反应,进而加快CO<sub>2</sub>在无水溶剂中的溶解速率,以实现EHA迅速反应。当解吸时间达到3 600 s时,碳谱图中氨基甲酸酯的特征峰消失,也证明了40% EHA吸收剂中CO<sub>2</sub>解吸较为完全。

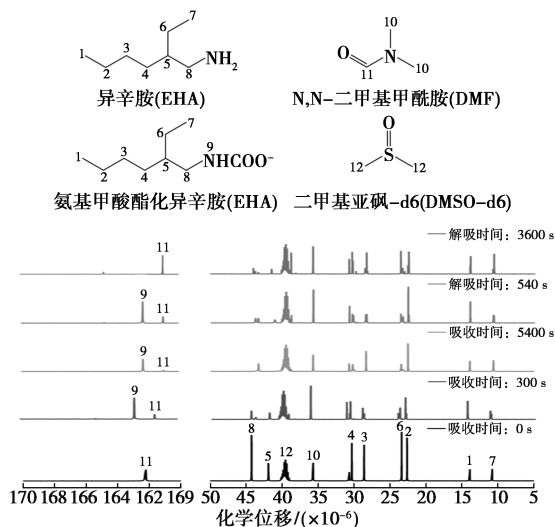


图8 核磁分析谱图

### 3.5 动力学参数

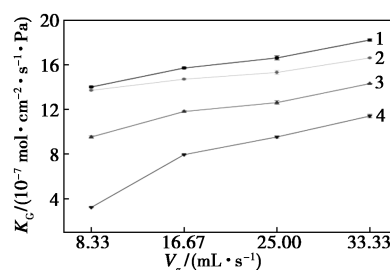
表1为40% EHA+60% DMF混合胺液在湿壁塔中吸收CO<sub>2</sub>的各项动力学参数。结果显示,随着溶液CO<sub>2</sub>负载量的增加体系的密度以及粘度也随之增大,体系的密度由0.87 g/cm<sup>3</sup>增大到0.93 g/cm<sup>3</sup>,变化幅度相对较小,而粘度则从0.84 cp增加至4.60 cp,增加显著。对比文献中不同无水吸收剂同负荷下的密度及粘度<sup>[28]</sup>,这一结果表明,该体系在吸收CO<sub>2</sub>过程中保持了较低的密度和粘度特性。

表 1 不同条件下 40% EHA+60% DMF 的动力学参数

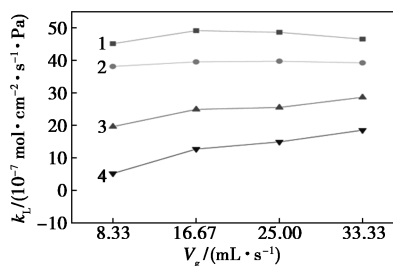
CO <sub>2</sub> 负载/ (mol·L <sup>-1</sup> )	T/K	V <sub>g</sub> / (mL·s <sup>-1</sup> )	μ/cp	ρ/ (g·cm <sup>-3</sup> )	D/ (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	K <sub>G</sub> /(mol· cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> )	k <sub>g</sub> /(mol· cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> )	k <sub>L</sub> <sup>0</sup> / (cm·s <sup>-1</sup> )	(K <sub>G</sub> /k <sub>g</sub> )/ %	(K <sub>G</sub> /k <sub>L</sub> )/ %
0	313	8.33	0.84	0.87	1.92×10 <sup>-5</sup>	1.40×10 <sup>-7</sup>	2.03×10 <sup>-7</sup>	2.07×10 <sup>-3</sup>	68.97	31.03
0	313	16.67	0.84	0.87	1.92×10 <sup>-3</sup>	1.57×10 <sup>-7</sup>	2.31×10 <sup>-7</sup>	2.18×10 <sup>-3</sup>	67.97	32.03
0	313	25.00	0.84	0.87	1.92×10 <sup>-5</sup>	1.66×10 <sup>-7</sup>	2.52×10 <sup>-7</sup>	2.25×10 <sup>-3</sup>	65.87	34.13
0	313	33.33	0.84	0.87	1.92×10 <sup>-5</sup>	1.82×10 <sup>-7</sup>	2.99×10 <sup>-7</sup>	2.41×10 <sup>-3</sup>	60.87	39.13
0.37	313	8.33	1.35	0.88	1.48×10 <sup>-5</sup>	1.37×10 <sup>-7</sup>	1.95×10 <sup>-7</sup>	1.68×10 <sup>-3</sup>	66.15	33.85
0.37	313	16.67	1.35	0.88	1.48×10 <sup>-5</sup>	1.47×10 <sup>-7</sup>	2.29×10 <sup>-7</sup>	1.79×10 <sup>-3</sup>	63.32	36.68
0.37	313	25.00	1.35	0.88	1.48×10 <sup>-5</sup>	1.53×10 <sup>-7</sup>	2.49×10 <sup>-7</sup>	1.85×10 <sup>-3</sup>	61.45	38.55
0.37	313	33.33	1.35	0.88	1.48×10 <sup>-5</sup>	1.66×10 <sup>-7</sup>	2.88×10 <sup>-7</sup>	1.96×10 <sup>-3</sup>	57.64	42.36
0.92	313	8.33	2.51	0.89	1.06×10 <sup>-5</sup>	9.52×10 <sup>-8</sup>	1.85×10 <sup>-7</sup>	1.28×10 <sup>-3</sup>	51.46	48.54
0.92	313	16.67	2.51	0.89	1.06×10 <sup>-5</sup>	1.18×10 <sup>-7</sup>	2.24×10 <sup>-7</sup>	1.38×10 <sup>-3</sup>	52.68	47.32
0.92	313	25.00	2.51	0.89	1.06×10 <sup>-5</sup>	1.26×10 <sup>-7</sup>	2.49×10 <sup>-7</sup>	1.44×10 <sup>-3</sup>	50.60	49.40
0.92	313	33.33	2.51	0.89	1.06×10 <sup>-5</sup>	1.43×10 <sup>-7</sup>	2.86×10 <sup>-7</sup>	1.55×10 <sup>-3</sup>	50.00	50.00
1.34	313	8.33	4.60	0.93	7.60×10 <sup>-6</sup>	3.22×10 <sup>-8</sup>	8.38×10 <sup>-8</sup>	7.39×10 <sup>-4</sup>	38.42	61.58
1.34	313	16.67	4.60	0.93	7.60×10 <sup>-6</sup>	7.94×10 <sup>-8</sup>	2.13×10 <sup>-7</sup>	1.07×10 <sup>-3</sup>	37.28	62.72
1.34	313	25.00	4.60	0.93	7.60×10 <sup>-6</sup>	9.52×10 <sup>-8</sup>	2.61×10 <sup>-7</sup>	1.15×10 <sup>-3</sup>	36.48	63.52
1.34	313	33.33	4.60	0.93	7.60×10 <sup>-6</sup>	1.14×10 <sup>-7</sup>	2.96×10 <sup>-7</sup>	1.19×10 <sup>-3</sup>	38.51	61.49

注: T 为恒温水浴锅温度, K; V<sub>g</sub> 为模拟烟气流量, mL/s; μ 为粘度, cP; ρ 为密度, g/cm<sup>3</sup>; D 为扩散系数, cm<sup>2</sup>/s; K<sub>G</sub> 为总传质系数, mol/(cm<sup>2</sup>·s·Pa); k<sub>g</sub> 为气膜传质系数, mol/(cm<sup>2</sup>·s·Pa); k<sub>L</sub><sup>0</sup> 为物理液膜传质系数, cm/s; K<sub>G</sub>/k<sub>g</sub> 为气膜传质阻力占总传质阻力比重, %; K<sub>G</sub>/k<sub>L</sub> 为液膜传质阻力占总传质阻力比重, %。

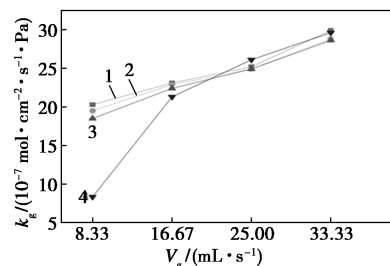
由图 9(a) 可以看出, 总传质系数 K<sub>G</sub> 在不同 CO<sub>2</sub> 负载下的变化规律相同, 都随着模拟烟气流量的增大逐步增加, 这与文献报道相符<sup>[29]</sup>。如图 9(b)、(c) 所示, 随着模拟烟气流量的增大, 气膜、液膜传质系数变化趋势相同, 气膜传质系数相较液膜传质系数有更大幅度的提高, 而液膜传质系数略有增加, 这是因为气体流量的增大增加了气膜侧气体的湍流, 导致了气膜阻力减小, 实际表现为 CO<sub>2</sub> 的吸收速率增大, 该规律与 Zhang 等<sup>[30]</sup> 所报道的相同。同样的, 如图 9(d)、(e) 所示, 可以看到 CO<sub>2</sub> 负载为 0 mol/L 时, 气、液传质阻力占比约为 7:3, 当气体的流量从 0 增加到 33.33 mL/s 时, 气膜传质阻力 K<sub>G</sub>/k<sub>g</sub> 从 68.97% 降低到 60.87%, 对应的液膜传质阻力 K<sub>G</sub>/k<sub>L</sub> 在逐渐增大; 当 CO<sub>2</sub> 负载从 0 增大到 0.92 mol/L 时, 气膜阻力不断减小, 但仍占主导地位; 当 CO<sub>2</sub> 负载继续增大, 气膜传质阻力比重降至 50% 以下, 此时传质阻力的主导已从气膜侧转变到液膜侧, 整个体系的 CO<sub>2</sub> 吸收速率也逐渐减缓, 这是因为随着混合胺液体系 CO<sub>2</sub> 负载量的增加, 体系的粘度与密度在不断增大, 溶液的流动性变差, 从而导致总传质系数减少, 如图 9(a) 所示, 进而影响 CO<sub>2</sub> 吸收速率。



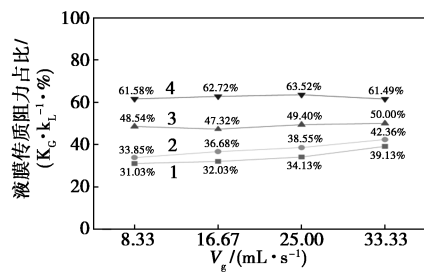
(a) 总传质系数变化



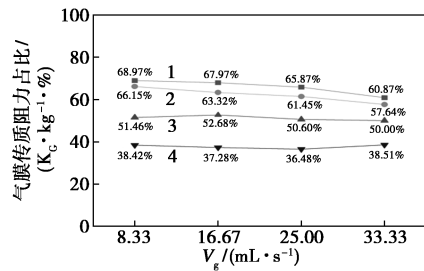
(b) 液膜传质系数变化



(c) 气膜传质系数变化



(d) 液膜传质阻力占比变化



(e) 气膜传质阻力占比变化

1—CO<sub>2</sub> 负荷/0 mol/L; 2—CO<sub>2</sub> 负荷/0.37 mol/L;  
3—CO<sub>2</sub> 负荷/0.92 mol/L; 4—CO<sub>2</sub> 负荷/1.34 mol/L

图 9 40% EHA-60% DMF 体系湿壁塔吸收 CO<sub>2</sub> 动力学分析

## 4 结论

采用 EHA-DMF 作为无水吸收剂,通过鼓泡反应装置和再生装置,探究了不同质量分数吸收剂对 CO<sub>2</sub> 吸收与解吸性能的影响;同时,对吸收剂的循环性能及其反应机理进行了分析。

(1) 吸收前 20 min,不同浓度无水吸收剂吸收负荷变化几乎保持一致,而吸收负荷随 EHA 质量分数的升高而增加。当 EHA 质量分数达到 70%时,吸收剂的吸收负荷达到峰值。相较于 30% MEA 水溶液,EHA-DMF 无水吸收剂在解吸速率和解吸负荷方面均展现出更优的性能,特别是在反应的 5~10 min,体系的解吸速率达到了最大值。

(2) 通过 5 次吸收-解吸循环实验后,无水吸收剂吸收与解吸性能仅出现了略微下降,证明吸收剂稳定,具备重复使用的潜力。

(3) 通过 <sup>13</sup>C-NMR 表征分析推测反应机理如下:EHA 吸收 CO<sub>2</sub> 后生成了氨基甲酸酯,而 DMF 在无水条件下不参与反应,但是作为助剂促进了 CO<sub>2</sub> 的快速传递,因此 EHA-DMF 复配无水吸收剂可以实现快速、高效的 CO<sub>2</sub> 捕集。

(4) 通过湿壁塔测定了 40% EHA 吸收剂,模拟了不同烟气流量以及不同 CO<sub>2</sub> 负载对体系吸收过程中传质阻力的影响。结果表明,随着 CO<sub>2</sub> 负载的

增加以及烟气流量的减少,体系的 CO<sub>2</sub> 吸收速率呈现下降趋势。

## 参考文献

- [1] Friedlingstein P, Andrew R M, Rogelj J, *et al.* Persistent growth of CO<sub>2</sub> emissions and implications for reaching climate targets[J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7(10): 709-715.
- [2] Davoodi S, Al-Shargabi M, Wood D A, *et al.* Review of technological progress in carbon dioxide capture, storage, and utilization[J]. *Gas Science and Engineering*, 2023, 117: 205070.
- [3] Meng F, Meng Y, Ju T, *et al.* Research progress of aqueous amine solution for CO<sub>2</sub> capture: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 168: 112902.
- [4] 徐燕洁. 用于烟气 CO<sub>2</sub> 捕集的双胺类少水吸收剂性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [5] Lai M, Tanthana J, Coleman L. Non-aqueous solvent (NAS) CO<sub>2</sub> capture process[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 580-594.
- [6] Lai Q, Kong L, Gong W, *et al.* Low-energy-consumption and environmentally friendly CO<sub>2</sub> capture via blending alcohols into amine solution[J]. *Applied Energy*, 2019, 254: 113696.
- [7] Shen S, Shi X, Li C, *et al.* Nonaqueous (amine + glycol ether) solvents for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture: New insights into phase change behaviors and assessment of capture performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121908.
- [8] Meng F, Fu K, Wang X, *et al.* Study on absorption and regeneration performance of EHA-DMSO non-aqueous absorbent for CO<sub>2</sub> capture from flue gas[J]. *Energy*, 2024, 286: 129631.
- [9] 晏水平, 方梦祥, 张卫风, 等. 烟气中 CO<sub>2</sub> 化学吸收法脱除技术分析与发展[J]. *化工进展*, 2006, 25(9): 1018.
- [10] Wang Z, Han Z, Liu D, *et al.* Investigation on CO<sub>2</sub> capture performance of low-viscosity diamine non-aqueous absorbents with *N*-methyldiethanolamine regulation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357: 130150.
- [11] 徐冬, 黄艳, 宋俊朝, 等. 低能耗 CO<sub>2</sub> 混合胺吸收剂复配筛选与工业验证[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(8): 90-98.
- [12] Wang L, An S, Yu S, *et al.* Mass transfer characteristics of CO<sub>2</sub> absorption into a phase-change solvent in a wetted-wall column[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 64: 276-283.
- [13] Li Q W, Wang Y, An S L, *et al.* Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption in concentrated K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PZ mixture using a wetted-wall column[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30: 7496-7502.
- [14] 刘闪闪. 湿壁塔中相变溶剂吸收 CO<sub>2</sub> 研究[D]. 保定: 华北电力大学(保定), 2020.
- [15] Pacheco M A, Kaganoi S, Rochelle G T. CO<sub>2</sub> absorption into aqueous mixtures of diglycolamine<sup>®</sup> and methyldiethanolamine[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(21): 5125-5140.
- [16] 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.
- [17] Dugas R, Rochelle G. Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanolamine and piperazine[J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 1163-1169.

(下转第 342 页)

气泡脱离后液体通过多孔结构得到补充,缩短气泡生长时间,强化池沸腾传热性能。

(3) WCF 表面结合超疏水性和亲水性优点,独特的结构特性有效提升了传热效率,使得热量传递更为迅速和均匀,为复合材料在热管理方面的应用提供了新的思路,也为进一步优化池沸腾传热性能指明了方向。

### 参考文献

- [1] 刘炜,陆存豪,徐晶,等.电池模组冷却用池沸腾传热技术研究进展[J].电池,2023,(53):338-341.
- [2] 吴裕,王宏,朱恂,等.肋片交错距离影响 HFE-7100 沸腾换热研究[J].工程热物理论,2024,(45):2375-2381.
- [3] Kumar J, Negi S. Effect of additive manufacturing-based surface modification on pool boiling heat transfer: A review[J]. Progress in Additive Manufacturing, 2024, (9): 1-25.
- [4] Zhong G, Fang G, Rao L, et al. Augmentation of pool boiling heat transfer using a microstructured aluminum surface fabricated by ultrasonic cavitation modification [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2024, (158): 67-78.
- [5] Luo C, Tagawa T. Enhanced boiling heat transfer on structured surfaces with linear and staggered arrangements of hydrophilic and hydrophobic micro-pillars [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2024, (225): 125394-125409.
- [6] Feng Y, Chang F, Hu Z, et al. Investigation of pool boiling heat transfer on hydrophilic-hydrophobic mixed surface with micro-pillars using LBM [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2021, (163): 21-42.
- [7] 马清钊,陈康,葛艺,等.泡沫铜微孔表面池沸腾换热特性的实验研究[J].山东科学,2021,(34):73-79.
- [8] Lim C S, Sia G D, Hung Y M. Extraordinary enhancement of nucleate pool boiling on intrinsically biphilic graphene nanostructured surfaces [J]. Applied Thermal Engineering, 2023, (218): 27-34.
- [9] Shen C, Zhang C, Bao Y, et al. Experimental investigation on enhancement of nucleate pool boiling heat transfer using hybrid wetting pillar surface at low heat fluxes [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2018, (130): 47-58.
- [10] 牟帅,胡冠西,徐治国,等.表面改性紫铜方柱阵列的池沸腾传热特性[J].中国科技论文,2018,(13):2141-2147.
- [11] 胡晨昱,赖展程,胡海涛,等.疏水改性对泡沫金属表面池沸腾换热特性的影响[J].制冷技术,2018,(38):8-11.
- [12] 林石泉,赵雅鑫,吕中原,等.亲疏水性对泡沫金属池沸腾换热特性的影响[J].化工学报,2021,(72):295-301.
- [13] 周儒鸿,纪献兵,孔庆盼,等.表面润湿性影响池沸腾传热的研究进展[J].热能动力工程,2019,(2):1-8.
- [14] 唐吴宇,周磊,张君毅,等.基于飞秒激光改性表面核化点密度研究[J].核动力工程,2022,43(5):95-99.
- [15] 王东民,董丽宁,全晓军.改性 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒沸腾沉积层的形成原理及其沸腾换热[J].化工学报,2018,(10):4200-4205.
- [16] 刘毅彬.基于含氟基元构筑的仿生疏水表面及其性能研究[D].西安:西北工业大学,2020.
- [17] 向阳阳,徐应锋,李谋吉,等.疏水改性的聚对二甲苯薄膜对聚氨酯泡沫阻湿性能的影响[J].中国表面工程,2023,(3):52-64.
- [18] 史斌,苏延辉,邢洪宪,等.基于疏水改性的超低密度控水支撑剂的制备及其性能[J].油田化学,2022,39(3):401-406,437.
- [19] Kline S J. The Purposes of Uncertainty Analysis [J]. Journal of Fluids Engineering, 1985, (107): 153-160. ■
- [18] Fu K, Liu C, Wang L, et al. Performance and mechanism of CO<sub>2</sub> absorption in 2-ethylhexan-1-amine+glyme non-aqueous solutions [J]. Energy, 2021, 220: 119735.
- [19] Meng F, Fu K, Wang X, et al. Performance of a new water lean absorbent composed of EHA and DEGDEE in CO<sub>2</sub> capture and regeneration [J]. Energy, 2024, 304: 132090.
- [20] Mumford K A, Wu Y, Smith K H, et al. Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2015, 9: 125-141.
- [21] Li L, Voice A K, Li H, et al. Amine blends using concentrated piperazine [J]. Energy Procedia, 2013, 37: 353-369.
- [22] Muhammad A S, Shamsuddin A M, Mohammad S I. Viscosity and excess viscosity of dilute aqueous solutions of Ethylenediamine, Trimethylenediamine and N, N-Dimethyltrimethylenediamine [J]. Physics and Chemistry of Liquids, 2002, 40(4): 477-490.
- [23] 黄斌,许世森,郜时旺,等.华能北京热电厂 CO<sub>2</sub> 捕集工业试验研究[J].中国电机工程学报,2009,29(17):14-20.
- [24] Ouyang Y, Liu Q, Luo T, et al. Experimental and computational study of the thermal degradation of primary amines used in CO<sub>2</sub> capture [J]. Chemical Engineering Science, 2024, 288: 119786.
- [25] 陈思铭.基于乙基乙醇胺的非水溶液法捕集二氧化碳[D].大连:大连理工大学,2018.
- [26] 傅坤.CO<sub>2</sub> 在 EHA+diglyme 均相贫水系统中的吸收-解吸特性及机理研究[D].北京:华北电力大学,2022.
- [27] Barbarossa V, Barzagli F, Mani F, et al. Efficient CO<sub>2</sub> capture by non-aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and low temperature solvent regeneration [J]. RSC advances, 2013, 3(30): 12349-12355.
- [28] Heldebrant D J, Koeh P K, Glezakou V A, et al. Water-Lean solvents for Post-Combustion CO<sub>2</sub> capture: Fundamentals, uncertainties, opportunities, and outlook [J]. Chemical reviews, 2017, 117(14): 9594-9624.
- [29] 安山龙.相变溶剂吸收二氧化碳反应动力学研究[D].保定:华北电力大学(保定),2017.
- [30] Zhang P, Tian X, Fu D. CO<sub>2</sub> removal in tray tower by using AAILs activated MDEA aqueous solution [J]. Energy, 2018, 161: 1122-1132. ■

(上接第 337 页)