

AEEA 醇胺溶液 CO₂ 捕集过程的 离子浓度与反应进度预测

许孝玲*, 李 梦, 田成宝, 田青梅, 刘艳升, 李 楠

(中国石油大学(北京)克拉玛依校区工学院, 重质油国家重点实验室, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要:醇胺化学吸收法是现有碳捕集最成熟的技术之一。其中, 羟乙基乙二胺(AEEA)是一种潜在的新型高效吸收剂。探究胺液浓度和吸收温度对 AEEA 溶液碳捕集的影响, 比较热解吸和微波解吸的效果, 结合 ¹³C 核磁共振(NMR)分析验证 AEEA 吸收 CO₂ 的反应机理, 并利用 pH 法对 AEEA 溶液吸收 CO₂ 过程的各组分离子浓度分布进行计算。结果表明, AEEA 合适的吸收温度和浓度分别是 40℃ 和 2 mol/L, 微波解吸方式显著优于热解吸。¹³CNMR 分析证明 AEEA 吸收 CO₂ 时, 首先生成氨基甲酸盐, 随着负载量增加逐渐生成 HCO₃⁻/CO₃²⁻; 建立了 pH 法计算 AEEA 溶液离子浓度分布模型, 构建的模型能够很好地预测该体系的离子浓度分布。最后, 结合 pH 得到了定性预测醇胺溶液吸收 CO₂ 过程反应进度的方法。

关键词:CO₂ 捕集; 离子浓度分布; ¹³CNMR; 羟乙基乙二胺溶液

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0259-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.046

Prediction of ion concentration and reaction progress for CO₂ capture process by AEEA solution

XU Xiao-ling*, LI Meng, TIAN Cheng-bao, TIAN Qing-mei, LIU Yan-sheng, LI Nan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, School of Engineering, China University of Petroleum-Beijing at Karamay, Karamay 834000, China)

Abstract: Alkanolamine route chemical absorption method represents one of the most mature technology to capture CO₂ at present. Aminoethyl ethanolamine (AEEA) is a potential new type of highly efficient absorbent. In this study, the impact of the concentration of AEEA solution and absorption temperature on carbon dioxide capture by AEEA solution is explored, and the effects of thermal desorption and microwave desorption are compared. The reaction mechanism of CO₂ absorption by AEEA is verified in combination with ¹³CNMR analysis, and the distribution of ionic concentration of various components in the AEEA solution absorbing carbon dioxide process is calculated by using the pH method. The results show that the suitable absorption temperature and concentration for AEEA are 40℃ and 2 mol/L, respectively. The microwave desorption method exhibits significantly better than the thermal desorption method. ¹³CNMR analysis proves that AEEA absorbs CO₂ to generate carbamate firstly, and then form HCO₃⁻/CO₃²⁻ ions gradually with the increase of the loading amount. A model is established for calculating the ion concentration distribution of AEEA solution via the pH method, which can predict the ion concentration distribution of the system accurately. Finally, a method for qualitatively predicting the reaction progress of CO₂ absorption process in AEEA solution is developed by combining the pH value.

Key words: carbon dioxide capture; ion concentration distribution; ¹³CNMR; hydroxyethyl ethylenediamine solution

随着“双碳”目标^[1]的提出,我国 CO₂ 捕集工作愈加迫切。其中,醇胺溶液吸收法由于吸收效果好、技术成熟等特点,成为目前碳捕集的主要方法^[2]。不同的醇胺溶液吸收 CO₂ 过程反应机理不同^[3-4],对反应机理进行研究是建立反应动力学过程必不可少的一个环节。对吸收反应过程中组分离子浓度分布进行研究,对于获取反应体系的气-液平衡(VLE)数据以及 CO₂ 捕集装置的工艺设计和仿真具有重要意义。

目前,一些学者采用 pH 法对醇胺溶剂吸收

CO₂ 过程中离子浓度分布进行研究。如二甲基胺-2-丙醇、1-(2-羟乙基)哌啶、3-二乙胺基-1,2-丙二醇、N-(2-羟乙基)吡咯烷等叔胺溶剂^[5-6],以及伯胺(MEA、AEEA+AMP)吸收 CO₂ 过程中离子浓度分布的研究^[7]均有涉及。由于 AEEA 挥发性小且吸收负荷大,吸收 CO₂ 速度快,近年来一些研究者对 AEEA 及其复合胺溶液进行了碳捕集以及相关反应动力学等的研究^[8-14]。郭超^[7]曾对质量分数为 30%的 AEEA 溶液(约为 2.9 mol/L)进行了碳捕集过程的 ¹³C 核磁共振(NMR)分析及离子浓度计算,

收稿日期:2025-04-08;修回日期:2025-07-24

基金项目:新疆维吾尔自治区“一事一议”引进战略人才项目(XQZX20240054)

作者简介:许孝玲(1984-),女,博士,副教授,研究方向为碳捕集及利用、石油加工相关工艺,通讯联系人,xuxiaoling@cupk.edu.cn。

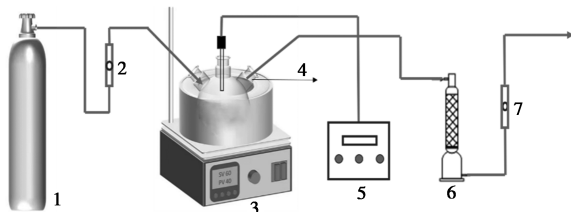
但是其对 AEEA 胺液浓度并未进行优选。

因此,本文首先考察了胺液浓度和吸收温度对 AEEA 溶液碳捕集的影响,确定了适宜的胺液浓度和吸收温度,并比较了 AEEA 胺液热解吸和微波解吸的效果;然后采用 ^{13}C NMR 对 AEEA 溶剂吸收 CO_2 的反应机理进行探究,利用 pH 法对 AEEA 溶剂吸收 CO_2 过程的各组分离子浓度分布进行计算,并进一步结合 ^{13}C NMR 结果验证离子浓度分布计算结果的准确性;最后结合 pH 得到了反应进度预测的方法,为碳捕集工艺提供基础数据和理论参考。

1 实验部分

1.1 吸收解吸实验装置

吸收实验:将恒温水浴装置温度调节至实验温度,搅拌转速为 500 r/min,气体流速控制为 300 mL/min。取一定浓度的醇胺液 50 mL 并记录下初始醇胺吸收液的质量,打开气瓶阀门并调节好流量开始实验,每隔 1 min 记录下醇胺溶液的质量和胺液 pH(图 1)。

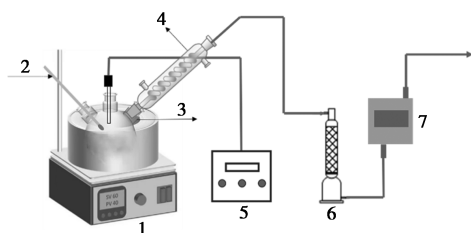


1— CO_2 气瓶;2—转子流量计;3—水浴锅;4—反应瓶;
5—pH 计;6—干燥器;7—转子流量计

图 1 CO_2 吸收实验装置图

配制 2 mol/L 的 AEEA 溶液,设置水浴温度分别为:30、40、50℃ 和 60℃,将液体进行预热至实验温度后开始 CO_2 吸收实验。然后分别配制浓度为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol/L 的 AEEA 溶液,于 40℃ 下恒温并进行 CO_2 吸收实验。

解吸实验:将 2 mol/L AEEA 溶液于 40℃ 下吸



1—油浴锅;2—温度计;3—反应瓶;4—冷凝管;5—pH 计;
6—干燥器;7—气体体积表

图 2 CO_2 热解吸实验装置图

收至饱和,取饱和富胺溶液置于油浴中进行解吸,搅拌转速为 500 r/min,醇胺富液温度分别设为 90、95、100、103℃,每隔 5 min 记录下排出气体的体积等数据。采用微波化学反应器(型号:FCMCR-3CW,巩义市科瑞仪器有限公司)进行不同温度下的微波解吸,考察微波解吸效果(图 2)。

1.2 ^{13}C NMR 谱测试

使用核磁共振波谱仪(型号:德国 Bruker 600 MHz),采用氘代水(D_2O)溶液,对不同吸收负荷下的胺液进行 ^{13}C NMR 谱检测分析,并采用 MestReNova 软件对实验结果进行分析。

1.3 醇胺溶剂 pKa 测量步骤

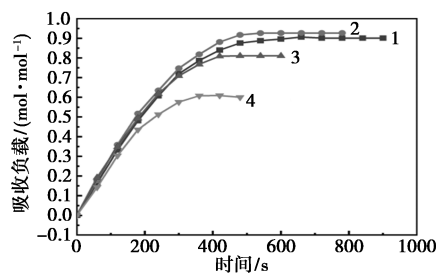
制备 2.0 mol/L AEEA 溶液,并用标准的 1.0 mol/L 的 HCl 溶液对其浓度进行滴定校正。在 20℃ 下,将 10 mL、2.5 mol/L 的 AEEA 溶液倒入容器内,并缓慢用 25 mL 1.0 mol/L 的 HCl 溶液对其进行滴定。每滴入 1 mL HCl 溶液待溶液 pH 达到稳定后,记下此刻的 pH,在滴定终点附近用 0.1 mL 进行缓慢滴定。重复以上步骤,分别在 30、40、50、60℃ 下进行 pH 测量。

2 结果与讨论

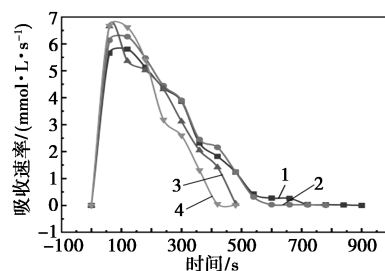
2.1 AEEA 溶液的 CO_2 吸收解吸结果

2.1.1 吸收温度对 AEEA 溶液吸收的影响

图 3 是不同温度下 2 mol/L 的 AEEA 溶液吸收



(a) CO_2 吸收负载



(b) CO_2 吸收速率

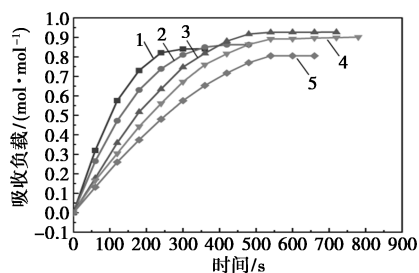
1—30℃;2—40℃;3—50℃;4—60℃

图 3 不同温度下 CO_2 吸收负载及吸收速率随时间变化趋势

CO₂ 的结果。由图 3(a) 可以看出, 随着反应温度的升高, 吸收过程达到饱和时间缩短, 胺饱和吸收量有所降低, 其中吸收温度为 40℃ 时吸收量最多, 吸收负载为 0.927 mol CO₂/mol 胺。从图 3(b) 中可以看出, 50℃ 和 60℃ 下初始吸收速率较高, 分别为 6.65 mmol/(L·s) 和 6.67 mmol/(L·s), 但随着反应的进行速率下降很快。而低温下的初始反应速率虽然略低于高温下的速率, 但随着吸收时间的增加仍具有很高的吸收速率。这是由于醇胺吸收 CO₂ 过程属于放热反应, 低温有利于吸收过程, 30℃ 和 40℃ 下的吸收量明显高于其他温度; 升高温度不利于吸收过程。40℃ 时 CO₂ 吸收量最多, 且吸收速率较高, 因此吸收温度 40℃ 较为合适。

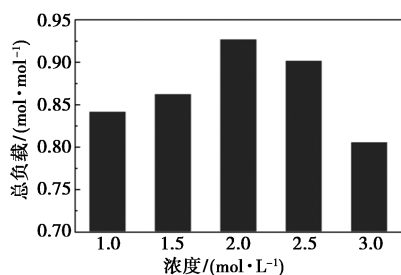
2.1.2 胺液浓度对吸收的影响

图 4 是不同浓度的 AEEA 溶液 CO₂ 吸收量随时间变化。从图 4(a) 中可以看出, 醇胺溶液浓度越高, 吸收到达饱和时间相对越长。对于低浓度的 1.00 mol/L 和 1.50 mol/L 的 AEEA 溶液, 初始 CO₂ 吸收速率高, 但是最终 CO₂ 吸收负载较小。对于较高浓度的 AEEA 溶液三者吸收饱和时间接近, 但 2.00 mol/L 的 AEEA 溶液吸收负载最大。图 4(b) 表明, 并不是醇胺浓度越高对 CO₂ 吸收效果越好, 两者之间并不呈现正相关关系, 是因为醇胺溶液浓度越高, 液体黏度越大, 不利于吸收传质过程。



1—1.0 mol/L; 2—1.5 mol/L; 3—2.0 mol/L; 4—2.5 mol/L;
5—3.0 mol/L

(a) CO₂ 吸收负载



(b) CO₂ 总负载量

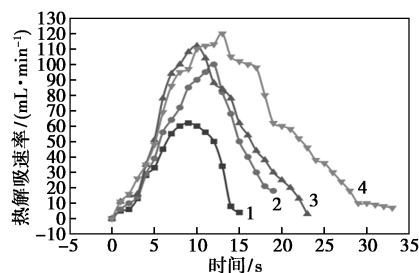
图 4 不同胺液浓度下 CO₂ 吸收负载随时间变化及总负载量

因此, 综合 CO₂ 吸收负载、吸收饱和时间等, 2.00 mol/L 的 AEEA 溶液较适宜。

2.1.3 热解吸温度对解吸的影响

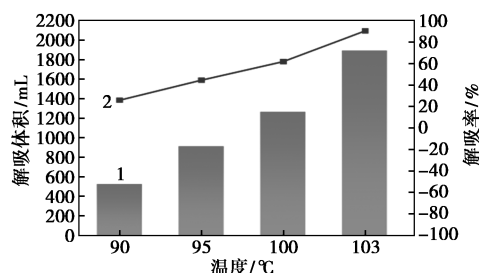
将 40℃ 时吸收至饱和的 2 mol/L AEEA 富胺溶液置于油浴中, 在 90、95、100、103℃ 的条件下进行解吸。其中富胺溶液在 103℃ 时溶液持续沸腾状态。

图 5 为 AEEA 溶液热解吸速率与解吸率变化趋势。由图 5(a) 可知, AEEA 溶液在解吸反应初始阶段, 不同的解吸温度下解吸速率均较低, 随着解吸时间的增加, 解吸速率呈现先增加后减小的变化。其中, 富胺溶液温度在 103℃ 时处于持续沸腾状态, 高解吸速率时间长, 瞬时解吸速率最大达 121 mL/min。由图 5(b) 可知, 随着解吸温度的升高, CO₂ 解吸量以及解吸率都在增加, 解吸温度为 90、95、100℃ 和 103℃ 下的热解吸率分别为 25.88%、44.54%、61.81% 和 89.46%。



1—90℃; 2—95℃; 3—100℃; 4—103℃

(a) 热解吸速率



1—解吸体积; 2—解吸率

(b) 热解吸率

图 5 AEEA 溶液不同解吸温度下热解吸速率与解吸率变化

2.1.4 微波解吸温度对解吸的影响

图 6 是 2 mol/L AEEA 溶液在微波场作用下不同解吸温度的解吸结果。由图 6 可知, 微波解吸速率很高, 解吸过程用时比常规加热的解吸短。因为微波加热具有加热迅速且均匀, 瞬时加热与停止等特点, 溶液能很快达到解吸温度且解吸率高。其中在恒沸腾温度 103℃ 下, 解吸率为 97.86%, 解吸速率高达 575 mL/min, 高于常规热解吸速率。

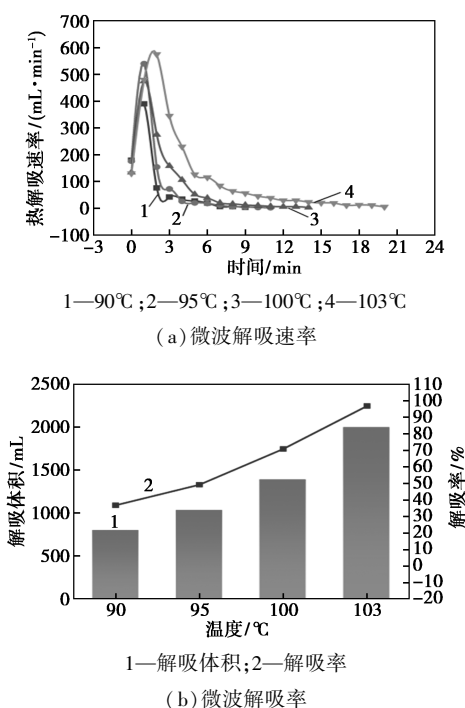


图 6 AEEA 溶液不同解吸温度下微波解吸速率与解吸率变化

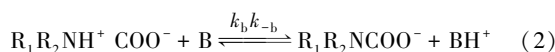
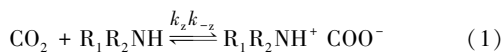
2.2 AEEA 吸收 CO₂ 反应机理分析

2.2.1 反应机理

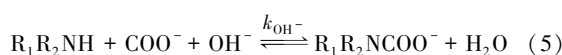
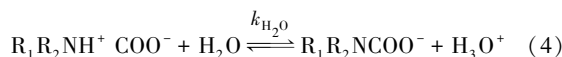
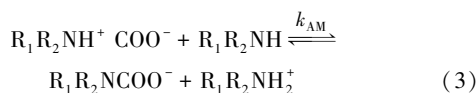
每一类醇胺都有各自的分子结构,正是由于各类醇胺的分子结构不同,其吸收二氧化碳的反应机理也不尽相同。通常认为伯胺和仲胺与 CO₂ 的反应机理为两性离子机理,叔胺发生碱催化水合反应^[3-4]。对于 AEEA 描述其吸收 CO₂ 的反应机理主要为两性离子机理和三分子机理。

(1) 两性离子机理

Caplow^[4] 提出的两性离子机理认为,即 CO₂ 与伯胺或仲胺(记为 R₁R₂NH)通过形成两性离子中间体(R₁R₂NH⁺COO⁻),然后由碱(记为 B)将两性离子中间体去质子生成氨基甲酸酯(R₁R₂NCOO⁻),共两步反应,具体反应表达式为式(1)、(2)。



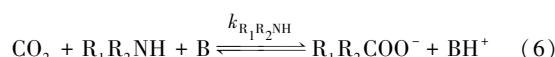
式(2)中 B 可以是 R₁R₂NH、H₂O、OH⁻ 等物质,故反应式(3)~(5)也存在于醇胺与 CO₂ 反应体系中。



Kierzkowska-Pawlak 等^[15] 对 AEEA 吸收 CO₂ 过程进行动力学研究,结果认为式(1)是该反应体系的速控步骤。

(2) 三分子机理

三分子反应机理最早由 Crooks 等^[16] 提出,该机理指出反应是一个单一的步骤,初始产物不是两性离子,而是一个络合物^[17],其中络合物大多是中间产物,结构不稳定会分解,与 R₁R₂NH、OH⁻ 或 H₂O 反应生成离子。即 CO₂ 与氨基键的形成和质子电荷的转移同时发生^[18],如式(6)所示。



根据胺的浓度不同,反应碱对 CO₂ 反应的相对贡献可能不同,对于非常低的胺浓度,总反应速率的主要贡献来自于水催化速率,醇胺浓度较高时则相反,因此醇胺的反应级数与水和胺分子的贡献有关。对于 AEEA 醇胺溶液,当胺是最主要碱时,尤其是在高 AEEA 浓度时,CO₂ 与 AEEA 反应更倾向于三级反应^[19-21]。

2.2.2 ¹³CNMR 核磁谱图分析

AEEA 的分子结构不具有对称性,其碳原子环境比较复杂,有 4 种。AEEA 吸收 CO₂ 理论上可以产生以下离子:AEEA、AEEAH⁺、AEEAH₂²⁺、AEEA-COO⁻_p、AEEACOO⁻_s、AEEACOO_pH、AEEACOO_sH、AEEA(COO)₂²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、H₂O、OH⁻、H₃O⁺。按照反应产物的不同,不同的离子所处的碳环境也不一样,图 7 为 AEEA 与 CO₂ 反应后溶液中的离子结构和碳原子类型。

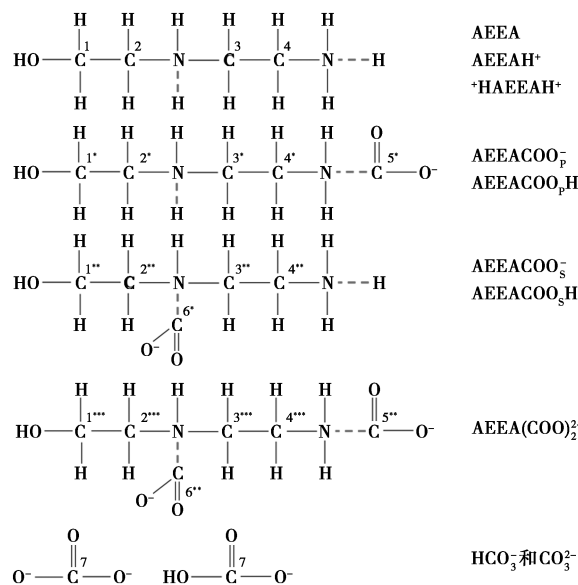
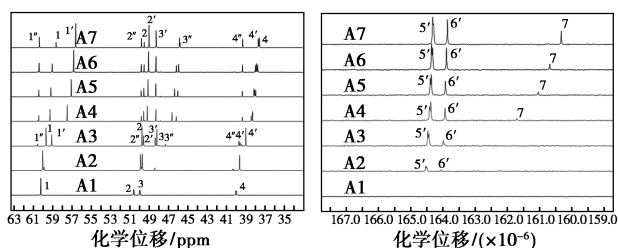


图 7 CO₂ 与 AEEA 反应后溶液中离子及在 ¹³CNMR 谱图中不同碳的标号

表 1 为 2 mol/L AEEA 在 40℃ 下吸收 CO₂ 时, 不同谱图编号对应的 CO₂ 吸收负载量。图 8 (a)、(b) 为 AEEA 胺液在不同 CO₂ 吸收负载量下的 ¹³CNMR 化学位移图。从图 8 可知, 当 AEEA 与 CO₂ 反应时, 随着吸收 CO₂ 量(α 值) 的增加, 在高化学位移区域会由 α 为 0 时的 4 个不同的碳原子峰, 逐渐出现更多峰。由于质子的快速交换, 在核磁共振光谱中不能将氨基甲酸酯(AEEACOO_p) 与氨基甲酸酯的质子化形式(AEEACOO_pH) 区分开来。AEEA 与 CO₂ 反应生成了 AEEA 伯氨基甲酸盐和 AEEA 仲氨基甲酸盐, 并没有生成 AEEA 二氨基甲酸盐或生成的 AEEA 二氨基甲酸盐[AEEA(COO)₂²⁻] 浓度低, 在核磁谱图上峰检测不出来。Ma'mun 等^[22] 的研究也表明在整个负载范围内, 二氨基甲酸盐只以很微小的浓度存在。

表 1 核磁谱图信息表

谱图编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
吸收负载 α	0	0.1468	0.3947	0.5882	0.6571	0.6919	0.9218
pH	11.51	10.02	9.52	8.82	8.45	8.18	7.63



(a) 高场

(b) 低场

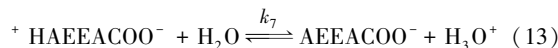
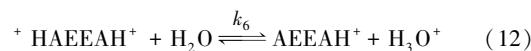
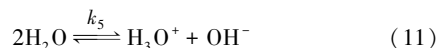
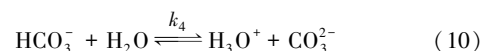
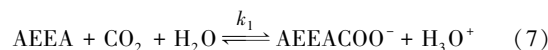
图 8 AEEA 吸收 CO₂ 不同负载量下的 ¹³CNMR 谱图

在低 CO₂ 负荷下胺的浓度高, 伯氨基甲酸酯的峰(5*) 强度明显强于仲氨基甲酸酯的峰(6*)。但是随着反应的进行, AEEA 的 4 个碳原子峰向低化学位移区域偏移, 主要是由于 AEEAH⁺ 的生成, 使得氨基基团的诱导效应减弱^[7,23], 从而使碳原子核外电子云密度增加, 导致出峰位置向低化学位移偏移。

由图 8(b) 可知峰 7 为 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 峰。这表明, AEEA 与 CO₂ 反应时, 先生成 AEEACOO_p⁻/AEEACOO_pH 和 AEEACOO_s⁻/AEEACOO_sH, 当溶液 CO₂ 负载较高时(0.588 2 mol CO₂/mol AEEA), 才会生成 HCO₃⁻/CO₃²⁻, 峰 7 也向高化学位移区域移动且面积在增大, 说明溶液中 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 的量变多。

由于 AEEACOO_p⁻ 和 AEEACOO_s⁻ 可用同一机理

解释, 故在下面的描述中不做区分。因此, 根据 ¹³CNMR 结果可以推测, AEEA 吸收 CO₂ 过程主要发生以下反应, 见式(7)~(13), 反应机理与两性离子反应机理一致。



2.3 AEEA 吸收 CO₂ 过程中离子浓度计算与反应进度预测

2.3.1 离子浓度计算

醇胺溶液吸收 CO₂ 过程可以通过 pH 法以及核磁共振法计算溶液中的离子浓度, 对 CO₂ 工艺的设计和模拟尤为重要。

对 AEEA-CO₂-H₂O 体系, 进行离子浓度与 pH 关联, 结合 ¹³CNMR 结果做如下假设: 计算过程中仅考虑 CO₂ 和 AEEA 的伯胺基以及仲胺基组分反应生成一级氨基甲酸酯和二级氨基甲酸酯的过程, 不考虑同时与两个胺基组分反应生成 AEEA 二氨基甲酸盐/酯类的情况, 该体系主要发生反应式(7)~(13)。

对该体系的反应进行平衡计算, 如公式(14)~(18)。

$$K_2 = [\text{AEEA}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{AEEAH}^+] \quad (14)$$

$$K_4 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCO}_3^-] \quad (15)$$

$$K_5 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (16)$$

$$K_6 = [\text{AEEAH}^+][\text{H}_3\text{O}^+]/[^+ \text{HAEEAH}^+] \quad (17)$$

$$K_7 = [\text{AEEACOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[^+ \text{HAEEACOO}^-] \quad (18)$$

其中, K₂ 和 K₆ 分别为 AEEAH⁺ 和 ⁺HAEEAH⁺ 的解离常数或平衡常数, lnK 与温度的关系根据实验值进行回归, 其两级解离常数 K₂ 和 K₆ 分别见公式(19)、(20), K₄、K₅、K₇ 这些常数可由文献^[5-6,23-24] 查得, 具体表达式为式(21)~(23)。

$$\ln K_2 = 0.057 52T - 39.949 32 \quad (19)$$

$$\ln K_6 = 0.056 58T - 32.830 16 \quad (20)$$

$$K_4 = \exp[-294.74 + (36.438 5 \times 10^4)/T - (1.841 57 \times 10^8)/T^2 + (0.415 79 \times 10^{11})/T^3 - (0.354 29 \times 10^{13})/T^4] \quad (21)$$

$$K_5 = \exp[39.555 4 - (9.879 \times 10^4)/T -$$

$$(0.568\ 827 \times 10^8)/T^2 + (0.146\ 451 \times 10^{11})/T^3 - (0.136\ 145 \times 10^{13})/T^4 \quad (22)$$

$$\ln K_7 = -19.951 - 292.57/T \quad (23)$$

对该体系进行物料衡算与电荷守恒计算,如公式(24)~(26)。

$$[AEEA]_0 = [AEEA] + [AEEAH^+] + [^+HAEEAH^+] + [AEEACOO^-] + [^+HAEEACOO^-] \quad (24)$$

$$[CO_2]_0 = \alpha[AEEA]_0 = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [CO_2(aq)] + [AEEACOO^-] + [^+HAEEACOO^-] \quad (25)$$

$$[AEEAH^+] + [H_3O^+] + 2[^+HAEEAH^+] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [AEEACOO^-] + \quad (26)$$

CO₂ 的物理溶解度值通常很低,因此通常认为 CO_{2(aq)} 可以忽略不计^[25-27]。结合公式(17)~(26)对该体系进行求解,求得式(27)~(31):

$$[AEEA]_0 = (1 + K_2/[H^+] + [H^+]/K_7)[AEEAH^+] + (1 + [H^+]/K_7)[AEEACOO^-] \quad (27)$$

$$\alpha[AEEA]_0 = (1 + K_4/[H^+])[HCO_3^-] + (1 + [H^+]/K_7)[AEEACOO^-] \quad (28)$$

$$[H_3O^+] + (1 + 2[H^+]/K_7)[AEEAH^+] = [OH^-] + (1 + 2K_4/[H^+])[HCO_3^-] + [AEEACOO^-] \quad (29)$$

令:

$$a = 1 + K_2/[H^+] + [H^+]/K_7 \quad b = 1 + [H^+]/K_7 \quad (30)$$

$$c = 1 + K_4/[H^+] \quad d = 1 + 2[H^+]/K_7 \quad e = 1 + 2K_4/[H^+] \quad (31)$$

通过式(32)求出 [AEEACOO⁻] 后,进而求得 [AEEAH⁺]、[^+HAEEAH⁺]、[AEEA]、[^+HAEEACOO⁻]、[HCO₃⁻]、[CO₃²⁻],见式(33)~(38)。

$$[AEEACOO^-] = [ac([H_3O^+] - [OH^-]) - (eac - dc)[AEEA]_0]/(ac + dbc - eab) \quad (32)$$

$$[AEEAH^+] = ([AEEA]_0 - b[AEEACOO^-])/a \quad (33)$$

$$[AEEA] = K_2[AEEAH^+]/[H_3O^+] \quad (34)$$

$$[^+HAEEAH^+] = ([AEEAH^+][H_3O^+])/K_6 \quad (35)$$

$$[^+HAEEACOO^-] = ([AEEACOO^-][H_3O^+])/K_7 \quad (36)$$

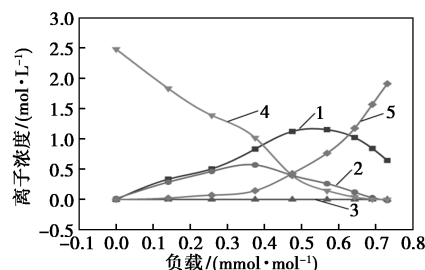
$$[HCO_3^-] = (\alpha[AEEA]_0 - b[AEEACOO^-])/c \quad (37)$$

$$[CO_3^{2-}] = K_4[HCO_3^-]/[H_3O^+] \quad (38)$$

其中:α 为 CO₂ 负载, mol CO₂/mol 胺; K₄、K₅、K₇ 为平衡常数或解离常数; K₂ 和 K₆ 为 AEEA 的解离常数或平衡常数。

图 9 为依据上述公式对 2.0 mol/L AEEA 溶液吸收 CO₂ 反应过程中离子浓度的变化计算结果。从图中可以看出,吸收过程中 AEEA 的浓度随负载的增加逐渐降低;其产物 AEEACOO⁻ 呈现先增加后降低的趋势,原因是 AEEACOO⁻ 会在溶液发生质子化变成 ⁺HAEEACOO⁻ 物质,这与 Ma'mun 等^[22] 依

据活度模型计算的结果一致。



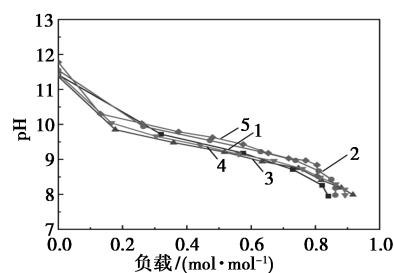
1—AEEACOO⁻; 2—AEEAH⁺; 3—⁺HAEEAH⁺; 4—AEEA; 5—⁺HAEEACOO⁻

图 9 2.0 mol/L AEEA 溶液反应过程中离子浓度随负载的变化

以其中一组核磁结果为例进行验证:AEEA 浓度为 2 mol/L, pH 为 8.82, 吸收 CO₂ 的负载为 0.588 2 mol CO₂/mol AEEA。对 AEEA/AEEAH⁺、CO₃²⁻/HCO₃⁻ 以及 AEEACOO_p⁻/AEEACOO_s⁻ 核磁峰进行面积积分并归一求解出各部分比例。其中, AEEA/AEEAH⁺ 峰面积占总 AEEA 的 34.6%, 求解 AEEA 浓度为 0.357 mol/L 与离子浓度计算结果 0.350 3 mol/L 接近。进一步验证了 pH 法计算离子浓度的准确性。

2.3.2 反应进度预测

醇胺溶液是碱性溶液,在与 CO₂ 反应过程中其碱性会减弱、酸性增强,因此测定反应过程中溶液的 pH 变化,做出 pH-吸收负载或 pH-吸收时间/吸收速率曲线图(图 10),便可以定性预测醇胺溶液吸收 CO₂ 过程的反应进度。



1—1.0 mol/L; 2—1.5 mol/L; 3—2.0 mol/L; 4—2.5 mol/L; 5—3.0 mol/L

图 10 不同浓度醇胺溶液吸收 CO₂ 过程中 pH 与负载曲线

由图 10 可知,无负载的醇胺溶液的 pH 在同一温度下(40℃),随着醇胺溶液浓度的增大而变大。开始吸收 CO₂ 后,在大部分负载范围内 pH 与 CO₂ 负载量成线性关系。将 pH 与 CO₂ 负载关系用式(39)表示:

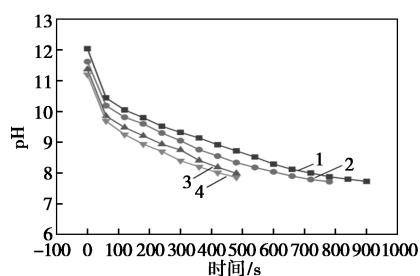
$$pH = A\alpha + B \quad (39)$$

对于不同浓度下的 AEEA 溶液吸收 CO₂ 过程, 其 A 和 B 结果如表 2 所示。

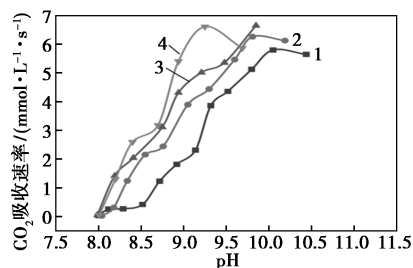
表 2 参数取值范围

浓度/(mol·L ⁻¹)	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
参数 A	-3.1808	-3.0655	-2.9511	-2.5949	-2.6359
参数 B	10.855	10.890	11.012	10.810	10.962

图 11 为不同吸收温度下 pH 与吸收时间以及 CO₂ 吸收速率的关系。从图 11(a) 可以看出, 吸收温度对 AEEA 溶液的 pH 下降速度影响不大, 4 个温度下呈现平行变化。图 11(b) 可以看出, CO₂ 吸收速率整体上随着溶液 pH 的降低而减小, 随着溶液酸性的增强, OH⁻ 和 AEEA 浓度降低。结合上述结果, 可根据 pH 预测醇胺溶液吸收 CO₂ 过程的反应进度。



(a) pH 随时间变化



(b) 吸收速率随 pH 变化

1—30℃; 2—40℃; 3—50℃; 4—60℃

图 11 pH-时间以及吸收速率-pH 变化图

3 结论

AEEA 的吸收和解吸 CO₂ 实验表明, 从吸收速率和负载方面综合比较, AEEA 合适的吸收温度和浓度分别是 40℃ 和 2 mol/L; 微波解吸方式优于热解吸, 103℃ 下微波解吸率为 97.86%。

结合 ¹³CNMR 分析对 AEEA 吸收 CO₂ 过程的反应机理进行研究, 证明 AEEA 吸收 CO₂ 时首先生成氨基甲酸盐, 随着负载量增加逐渐生成 HCO₃⁻/CO₃²⁻; 并根据反应过程建立了 pH 法计算伯/仲胺体

系离子浓度分布模型, 构建的 pH 法离子计算模型能够很好地预测该体系的离子浓度分布。最后, 采用 pH 测定法定性预测醇胺溶液吸收 CO₂ 过程的反应进度。

参考文献

- [1] 张君宇, 宋猛, 刘伯恩. 中国二氧化碳排放现状与减排建议[J]. 中国国土资源经济, 2022, 35(4): 38-44.
- [2] 张增伟, 美合日阿依·穆太力普, 李立雯, 等. 燃烧后碳捕集醇胺吸收剂热降解特性研究[J]. 低碳化学与化工, 2025: 1-8.
- [3] 张卫风, 许元龙, 王秋华. CO₂ 醇胺富液低能耗再生研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(8): 4497-4507.
- [4] Caplow M. Kinetics of carbamate formation and breakdown[J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(24): 6795-6803.
- [5] Liu H, Luo X, Liang Z, et al. Determination of vapor-liquid equilibrium (VLE) plots of 1-dimethylamino-2-propanol solutions using the pH method[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(17): 4709-4716.
- [6] 李末霞. 有机胺溶液吸收二氧化碳体系中各组分浓度分布的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- [7] 郭超. 有机胺溶液捕集二氧化碳的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [8] Wang X, Chen J, Wang X. Densities and excess molar volumes of the binary system *N*-methyl-diethanolamine + (2-aminoethyl) ethanolamine and its ternary aqueous mixtures from 283.15 to 363.15 K[J]. Physics and Chemistry of Liquids, 2016, 54(4): 499-506.
- [9] Wang T, Liu F, Ge K, 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.
- [10] Bindwal A B, Vaidya P D, Kenig E Y. Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous diamines[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1/3): 144-150.
- [11] Kierzkowska-Pawlak H, Chacuk A, Siemieniec M. Reaction kinetics of CO₂ in aqueous 2-(2-aminoethylamino) ethanol solutions using a stirred cell reactor[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 24: 106-114.
- [12] Rayer A V, Henni A, Li J. Reaction kinetics of 2-((2-aminoethyl) amino) ethanol in aqueous and non-aqueous solutions using the stopped-flow technique[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2013, 91(3): 490-498.
- [13] 孙岳涛. 羟乙基乙二胺溶液及其复配溶液吸收 CO₂ 动力学实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [14] 陆诗建. 羟乙基乙二胺与哌嗪类复合体系吸收 CO₂ 反应动力学实验研究[J]. 山东化工, 2018, 47(7): 165-169.
- [15] Kierzkowska-Pawlak H, Chacuk A, Siemieniec M. Reaction kinetics of CO₂ in aqueous 2-(2-aminoethylamino) ethanol solutions using a stirred cell reactor[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 24: 106-114.

(下转第 270 页)

能垒,导致高的转化率。相比之下,环己烷催化氧化的选择性与 Co_3O_4 的表面结构关联性不强,这是由于环己烷催化氧化的终止步骤以非常低的活化势垒进行,受催化剂影响有限。如前所述,催化体系的温度、压力均会对体系的选择性产生重要影响。

3 结论

本研究通过水热法制备得到 3 种不同形貌的 Co_3O_4 ,并用 XRD、FT-IR 和拉曼等表征研究制得催化剂的表面结构。Co-C 主要暴露(100)晶面;Co-W 由暴露的(110)晶面的小颗粒堆积而成;Co-S 主要暴露(111)晶面,表面含有多孔结构。通过 BET 表征发现 3 种形貌的 Co_3O_4 比表面积差别很小,有助于我们讨论晶面效应。以 Co-C 为催化剂对催化反应的温度、时间、压力等参数进行优化,得到最佳反应条件(150℃,1 MPa,1.5 h),主要暴露(110)面的 Co-W 转化率最高(12.13%),而 Co-C 的选择性最高(73.65%)。

参考文献

- [1] 贾明君,张文祥,陶玉国,等.纳米 Co_3O_4 的制备、表征及 CO 低温催化氧化[J].高等学校化学学报,1999,(4):144-146.
- [2] 费轲,阳昌真,赵梦奇,等.SCS 法制备 Co_3O_4 催化氧化低浓度甲烷[J].环境科学与技术,2023,46(10):121-128.
- [3] 张雪葳,张婉璐,牛晓宇,等.不同形貌 Co_3O_4 的控制合成及其催化氧化甲苯性能[J].黑龙江大学自然科学学报,2024,41(1):48-55.
- [4] 王皓萌,王贵方,苏晨光,等. MnO_x - CeO_2 和 Co_3O_4 - CeO_2 催化氧化甲醛的性能研究[J].当代化工,2023,52(1):133-136.
- [5] 刁健峰,邹旭华,郭清华,等.纳米金催化剂催化氧化环己烷氧化反应研究进展[J].山东化工,2022,51(13):70-72.
- [6] 高冬梅,黄妍,童志权,等. Co_3O_4 /MPS 催化氧化 NO 性能[J].化工进展,2009,28(5):805-811.
- [7] 海锋,贾美林,照日格图,等. $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的制备及其对 CO 催化氧化性能的研究[J].石油化工高等学校学报,2008,(2):20-24.
- [8] 娄向东,韩珺,楚文飞,等.用 Co_3O_4 催化剂光催化氧化活性染料[J].化工环保,2007,(2):117-120.
- [9] 赵秀阁,王辉,肖文德,等. SO_2 对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化氧化 NO 的影响[J].催化学报,2000,(3):239-242.
- [10] 李雅丽.南京大学的一步法催化氧化环乙烷制己二酸技术研究取得进展[J].石油炼制与化工,2020,51(4):110.
- [11] Yu H, Peng F, Tian J, et al. Selective catalysis of the aerobic oxidation of cyclohexane in the liquid phase by carbon nanotubes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, (50): 3978-3982.
- [12] 李鑫鑫,吴玉超,张昊天,等.CeX 分子筛催化分子氧选择性氧化环己烷[J].石油炼制与化工,2023,(54):48-55.
- [13] 韩成泉,于毅,杨幸川,等.类石墨氮化碳负载钒用于环己烷氧化制 KA 油[J].化学工程,2023,(51):25-29.
- [14] 吴明周,詹望成,郭耘,等.氧化锰催化剂在环己烷无溶剂选择性氧化反应中的活性:焙烧温度的影响(英文)[J].催化学报,2016,(37):184-192.
- [15] Xu C X, Liu Y Q, Zhou C, et al. An in situ dealloying and oxidation route to Co_3O_4 nanosheets and their ambient-temperature CO oxidation activity[J]. ChemCatChem, 2011, 3(2): 399-407.
- [16] Zeng L P, Li K Z, Huang F, et al. Effects of Co_3O_4 nanocatalyst morphology on CO oxidation: Synthesis process map and catalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, (37): 908-922. ■
- [16] Crooks J E, Donnellan J P. Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1989, (4): 331-333.
- [17] Aboudheir A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A, et al. Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO_2 -loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(23/24): 5195-5210.
- [18] Da Silva E F, Svendsen H F. Ab initio study of the reaction of carbamate formation from CO_2 and alkanolamines[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(13): 3413-3418.
- [19] Bouhamra W, Alper E. Reaction kinetics of carbon dioxide, carbonyl sulfide and carbon disulfide with aqueous 2-(2-aminoethylamino) ethanol[J]. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 2000, 23(5): 421-423.
- [20] Bindwal A B, Vaidya P D, Kenig E Y. Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous diamines[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1/3): 144-150.
- [21] Ma'mun S, Dindore V Y, Svendsen H F. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-(2-aminoethyl) amino ethanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(2): 385-394.
- [22] Ma'mun S, Jakobsen J P, Svendsen H F, et al. Experimental and modeling study of the solubility of carbon dioxide in aqueous 30 mass% 2-[(2-aminoethyl) amino] ethanol solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8): 2505-2512.
- [23] Jakobsen J P, Da Silva E F, Krane J, et al. NMR study and quantum mechanical calculations on the 2-[(2-aminoethyl) amino]-ethanol- H_2O - CO_2 system[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2008, 191(2): 304-314.
- [24] Chang Y C, Leron R B, Li M H. Equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of (diethylenetriamine+piperazine)[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 64: 106-113.
- [25] Fu K, Chen G, Sema T, et al. Experimental study on mass transfer and prediction using artificial neural network for CO_2 absorption into aqueous DETA[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 100: 195-202.
- [26] Maneeintr K, Idem R O, Tontiwachwuthikul P, et al. Comparative mass transfer performance studies of CO_2 absorption into aqueous solutions of DEAB and MEA[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(6): 2857-2863.
- [27] Naami A, Edali M, Sema T, et al. Mass transfer performance of CO_2 absorption into aqueous solutions of 4-diethylamino-2-butanol, monoethanolamine, and N-methyldiethanolamine[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(18): 6470-6479. ■

(上接第 265 页)