

相变型多元胺基 CO₂ 吸收剂的 固相析出抑制及性能优化

陈宏福^{1*}, 朱红彬¹, 王 辉¹, 谷 天², 王作华¹, 李金梅¹

(1. 中石化石油工程设计有限公司油气工艺设计所, 山东 东营 257026;

2. 华北电力大学环境科学与工程系, 河北省火电厂烟气多污染物控制重点实验室, 河北 保定 071003)

摘要:针对相变型多元胺基 CO₂ 吸收剂易析出固体导致 CO₂ 捕集性能恶化的问题, 以三乙烯四胺(TETA)为主要吸收剂、正丙醇(n-PrOH)为分相剂、二乙醇胺(DEA)为调节剂, 设计了TETA/DEA/n-PrOH/H₂O相变吸收剂体系。实验表明, 调节剂DEA可显著延长固体析出时间并降低体系粘度。通过优化筛选, 确定最佳配比为29% TETA/1% DEA/40% n-PrOH/30% H₂O, 该体系CO₂负载能力达3.56 mol/L, 富相负载达6.31 mol/L, 富相CO₂分布率97.47%, 固体析出时间由110 min延长至540 min。性能测试显示, 添加DEA可显著降低富相粘度, 在30~50℃测试温度下粘度降幅均超20%。分子动力学模拟揭示其作用机理: DEA产物与TETA产物相互作用, 切断部分TETA产物间的氢键, 有效抑制大型离子团簇的形成。

关键词: 三乙烯四胺; 相变吸收剂; 固体析出; CO₂ 吸收; 粘度

中图分类号: TQ028.17

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0135-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.024

Inhibition of solid phase precipitation and performance optimization of phase-change polyamine-based CO₂ absorbents

CHEN Hong-fu^{1*}, ZHU Hong-bin¹, WANG Hui¹, GU Tian², WANG Zuo-hua¹, LI Jin-mei¹

(1. Oil and Gas Process Design Department, Sinopec Petroleum Engineering Corporation, Dongying 257026, China;

2. Hebei Key Laboratory of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: Solid precipitation in phase-change polyamine-based CO₂ absorbents would deteriorate the CO₂ capture performance. In this study, a TETA/n-PrOH/DEA/H₂O phase-change absorbent was developed with triethylenetetramine (TETA) as the main absorbent, n-propanol (n-PrOH) as the phase splitter, and diethanolamine (DEA) as the regulator. Experimental results showed that the regulator DEA significantly prolonged the solid precipitation time and reduced the viscosity of the system. Through optimization and screening, the optimal ratio was determined as 29% TETA/1% DEA/40% n-PrOH/30% H₂O. This system exhibited a CO₂ capacity of 3.56 mol/L, a rich-phase CO₂ loading of 6.31 mol/L, a CO₂ distribution ratio in the rich phase of 97.47%, and a solid precipitation time extended from 110 min to 540 min. Performance tests indicated that the addition of DEA significantly reduced the viscosity of the rich phase, with a reduction rate exceeding 20% at test temperatures ranging from 30 to 50℃. Molecular dynamics simulations elucidate the underlying mechanism: DEA products interact with TETA products, cleaving partial hydrogen bonds between TETA molecules and effectively inhibiting the formation of large ionic clusters.

Key words: triethylenetetramine; phase-change absorption; solid precipitation; CO₂ loading; viscosity

随着全球对气候变化的关注和各国碳中和目标的提出, 二氧化碳捕集、利用和封存(CCUS)等低碳、低能耗技术作为减少温室气体排放、实现碳中和目标、促进可持续发展的重要技术途径日益受到关注^[1]。化学吸收是一种比较成熟的CO₂捕集技术^[2], 这种吸收体系, 如工业上常用的有机胺溶液, 吸收速度快, CO₂脱除率高, 但溶剂腐蚀性强, 工艺能耗高, 限制了大规模工业CO₂捕集^[3]。近年来,

学者们致力于开发新的化学吸收系统^[4], 优化吸收和再生过程^[5], 以实现低能耗的大规模CO₂捕集。

相变型吸收剂溶剂被认为是有前景的CO₂吸收剂, 因为它们具有降低再生能耗的巨大潜力^[6-7]。大多数新鲜的相变吸收剂是均相的, 在CO₂吸收或温度变化后, 溶剂分离成2个不混溶的相, 即富CO₂相和贫CO₂相。通常, 贫相为液体, 而富相可以是液体或固体^[8-9]。虽然目前的研究主要集中在基于

收稿日期: 2025-11-11; 修回日期: 2026-07-10

基金项目: 国家重点研发计划“生物质 CCS 潜力与示范可行性”(2022YFE0115800)

作者简介: 陈宏福(1981-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为CO₂捕集、输送、驱油与封存地面工程技术, 通讯联系人, sleccchf@163.com。

胺的相分离系统上,但关键障碍仍然存在,包括溶剂挥发性、过量的富相体积($>50\%$)^[6,10-12]和粘度($>100\text{ mPa}\cdot\text{s}$)^[13-16],从根本上限制了工业部署。

近年来,针对 CO_2 捕集的相变吸收剂被广泛开发。Mao 等^[16]报道了二亚乙基三胺 3-羟基吡啶 [DETA][3HPyr] 与二甘醇单丁醚(DGME)和水组成相变吸收剂吸收 CO_2 ,总吸收容量达到 2.67 mol/kg ,而富相的体积占总溶剂的 36.3% ,富相的粘度为 $28.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。Wang 等^[17]开发了包含二亚乙基三胺 1-甲基咪唑的相分离溶剂,该体系对模拟烟气的吸收容量为 $6.51\text{ mol CO}_2/\text{L}$,富相体积分数为 42.2% ,在 393 K 条件下,循环 3 次后再生效率仍保持在 90% 以上。Zhou 等^[18]研究了 [TETA]Br-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)- H_2O 相分离体系,发现当 [TETA]Br 与 PMDETA 的摩尔比为 $3:7$ 时,该体系在 303.15 K 下表现出 $2.631\text{ mol CO}_2/\text{L}$ 的吸收容量,平衡后富相占 46% 。

目前,一些研究集中在使用乙醇(EtOH)或正丙醇($n\text{-PrOH}$)作为相分离剂,以优化相分离吸收剂的吸收和解吸过程^[19]。Lv 等^[20]设计了一种使用二乙烯三胺咪唑鎓([DETAH][Im])-EtOH- H_2O 的相分离系统。发现负载量为 $1.548\text{ mol CO}_2/\text{mol}$ 吸收剂,富相体积分数为 32% ,在 313.25 K 下富相粘度为 $9.57\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。发现产物 [Im]-H 和 EtOH 可以促进氨基甲酸酯的分解。Zhan 等^[21]报道了一种双官能 IL 二亚乙基三胺 1,2,4-三唑([DETAH][Tz])- $n\text{-PrOH-H}_2\text{O}$ 相分离吸收剂。总 CO_2 负载容量为 $1.784\text{ mol CO}_2/\text{mol IL}$,同时占总体积的 44% ,粘度只有 $2.57\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (303.15 K)。Song 等^[22]报道了四亚乙基五胺 L-脯氨酸的总吸收容量([TEPAH][Pro])- $n\text{-PrOH/H}_2\text{O}$ 为 $2.01\text{ mol CO}_2/\text{mol}$ 吸收剂,富相体积占 41% , 313.15 K 下粘度仅为 $8.06\text{ mPa}\cdot\text{s}$,富相再生效率为 84.4% 。

胺与 CO_2 反应形成氨基甲酸根阴离子和铵阳离子,它们之间容易形成分子间氢键^[23-24]。对于多元胺如二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TETA), CO_2 吸收产物之间的氢键作用较强,粘度显著增加,甚至导致产物自聚集并从溶液中沉淀析出固体^[25-26]。通过分子动力学模拟,Tao 等^[27]和 Malhotra 等^[28]发现 CO_2 产物的粘度与分子间氢键的数量和强度密切相关,可以推测在相变吸收剂中粘性或凝胶状 CO_2 产物的形成很可能是由于产物分子间形成大量强氢键所致。为了避免凝胶状产物的形成,一种可行的方法是抑制分子间氢键的数量,这可

以通过加入适当的调节剂参与氢键的竞争性结合来实现^[29]。

在本文中,采用 TETA 作为主要吸收剂, $n\text{-PrOH}$ 作为 CO_2 捕集的分相剂,以及 DEA 作为调节剂。筛选了不同组成的 TETA/ $n\text{-PrOH}$ /DEA/ H_2O 相变吸收剂以及分析其相变现象,考察了不同质量 DEA 对 CO_2 负载能力与固体析出时间的影响,评估了不同温度与时间对体系粘度的影响。通过分子动力学模拟对相变吸收剂的相分离和反应机理进行了深入研究^[30]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

药品:TETA、DEA、乙醇胺(MEA)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAC)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N -甲基乙醇胺(MAE)、 $n\text{-PrOH}$,均购自上海麦克林生化科技股份有限公司;二甲基亚砜(DMSO)、乙二醇(EG),均购自天津科密欧化学试剂有限公司; CO_2 ,购自保定市北方特种气体有限公司。

仪器:旋转粘度计,NDJ-5S,上海昌吉地质仪器有限公司;电子天平,JA5003,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;循环恒温水浴锅,HWY-501,上海昌吉地质仪器有限公司;玻璃转子流量计,LZB-3WB,常州双环热工仪表有限公司;集热式磁力搅拌恒温水浴锅,DF-101S,上海力辰邦西仪器科技有限公司;四路气体配气柜,定制,北京市华云有限公司。

1.2 CO_2 吸收实验

采用 CO_2 鼓泡反应器研究相分离行为及 CO_2 吸收性能。实验系统如图 1 所示,主要由气瓶、 CO_2 气体质量流量控制器、鼓泡吸收器及恒温水浴槽组成。模拟 CO_2 气体通过质量流量控制器调控,待流量稳定后通入鼓泡吸收器,结合出口流量计数据判断吸收终点。

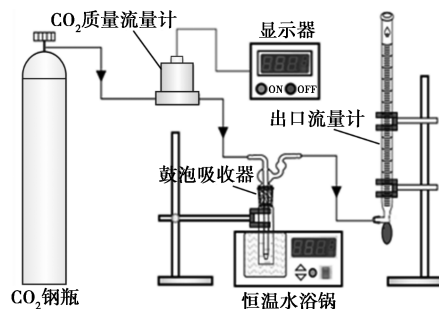


图 1 CO_2 吸收装置

实验采用纯 CO_2 (流量 120 mL/min ,在 40°C 、常压条件下持续 120 min),将 4 种分相剂($n\text{-PrOH}$ 、

DMSO、DMAC、DMF) 分别与 4 种调节剂(EG、MEA、DEA、MAE) 组合,形成 4 组体系:组一(TETA/*n*-PrOH/调节剂/H₂O)、组二(TETA/DMSO/调节剂/H₂O)、组三(TETA/DMAC/调节剂/H₂O)、组四(TETA/DMF/调节剂/H₂O),测试 CO₂ 在每组体系中的吸收相变行为。吸收结束后,饱和溶液发生液-液分相,通过观察上下相状态及分相特征,筛选出分相效果最佳且固体析出滞后时间最长的体系。

1.3 CO₂ 负载测定实验

本实验 CO₂ 负载测定装置为实验室定制(利用连通器原理),如图 2 所示。采用酸碱中和原理,分别用 2 mol/L HCl 进行滴定,测定上相(贫相)和下相(富相)的 CO₂ 负载量,然后利用公式计算体系总 CO₂ 负载。

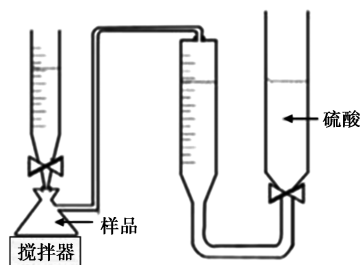


图 2 CO₂ 负载装置

原理为:由 2 mol/L 盐酸与贫相/富相反应后释放出的 CO₂ 所形成的压差,推动 U 型管内液面变化进行测量(U 型管内液体 2 mol/L 为硫酸)。未与烧瓶连通时,U 型管内两端液面保持齐平,记录与大气相连通时 U 型管初始读数(V_1),取 300 μ L 贫相/富相溶液于反应烧瓶中,将 U 型管与烧瓶连通,取 3 mL 的稀盐酸溶液(2 mol/L)滴定到烧瓶中,打开磁力搅拌器使二者充分反应,充分反应后调整 U 型管液面左右相平,记录 U 型管最终读数(V_2)。

式(1)、(2)为 CO₂ 负载计算方法,将所得数据带入即可得负载量。

贫富相负载

$$C_1 = n \times [(V_2 - V_1 - 3) / (24.4 \times 0.3)] \quad (1)$$

混合负载

$$C = (C_1 V_3 + C_2 V_4) / (V_3 + V_4) \quad (2)$$

式中,24.4 为室温 25℃ 下 1 mol 气体对应的体积; n 为富相稀释倍数; V_1 为 U 型管内初始读数,mL; V_2 为 U 型管内最终读数,mL; V_3 为富相体积,mL; V_4 为贫相体积,mL。

1.4 粘度测试实验

粘度是液-液相变吸收体系能否适应工业场景应用的重要影响因素。粘度直接表现为溶液流动

性,粘度越大,表观流动性就越差,富相易变为固体从而堵塞管路;在微观上表现为阻碍吸收过程中 CO₂ 的扩散,不利于溶液的传质。通过 NDJ-5S 旋转粘度计测试不同吸收时间(10、20、40、60、80、100、120 min)添加调节剂前后的粘度、CO₂ 负载、以及不同温度(30、40、50℃)下添加调节剂前后的粘度。

测量粘度时,确保粘度计平稳地放置在水平桌面上。通过观察气泡水平仪内的小气泡准确地居于中心,以保证测量的精准性。待测液体必须经历水浴加热,达到实验所需的特定温度,保持 10 min 后进行粘度的测定。然而在向水浴装置添加溶剂时,防止溶剂洒出或溢出。此外,注意水浴装置内的水面高度,始终低于待测装置的管口,避免水溅入待测溶剂。

通过调节 TETA 和 DEA 的配比(保持 TETA+DEA 的质量分数占 30%)吸收 CO₂,并观察富相出现固体的时间与测试不同比例的 CO₂ 负载,筛选 TETA+DEA 的最佳配比。

1.5 分子动力学模拟

通过分子动力学模拟,研究 TETA/TETAH⁺、DEA/DEAH⁺、H₂O 及 *n*-PrOH 之间的相互作用,包括 TETAH⁺(COO⁻)₂、TETAH₂COO⁻、DEAH⁺、DEACOO⁻、H₂O 与 *n*-PrOH 等组分。

2 结果与讨论

TETA 含有 2 个伯胺(图 3),具有较高的 CO₂ 吸收能力,以其作为吸收剂。在 40℃ 下,18% TETA(质量浓度等效于 30% MEA)的 CO₂ 吸收负载量是 MEA 的 3 倍左右,且再生能耗低以及循环容量大。由于 TETA 胺基较多,产物之间会形成较强的氢键网络,导致粘度增大,固相析出。

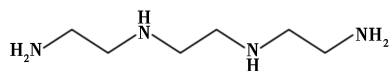


图 3 TETA 分子结构式

2.1 TETA-分相剂-调节剂-H₂O 相变吸收剂 CO₂ 吸收实验

体系筛选时,选取比例为 25% TETA+40% 分相剂 5% 调节剂+30% H₂O。以固体形成时间作为初步判定抑制固体析出效果的指标(吸收后放置环境均为常温)。

由表 1 和图 4 可知,未添加调节剂时,TETA/DMSO/H₂O 体系短时间内即生成固体;且添加的 4 种调节剂对该体系的抑制固体析出效果均不理想,

下相流动性差甚至完全固化。对于 TETA/DMAC/调节剂/H₂O 体系,在 40℃ 吸收 CO₂ 后均未分相,将体系置于 60℃ 水浴中升温后分相效果改善。此外,添加调节剂时,TETA/DMAC/调节剂/H₂O 体系仍较快产生固体;添加 EG 使固体出现时间延长 11.5 h,但该体系需在 60℃ 下才能分相;添加 MEA 后固体出现时间延长 9.5 h,同样需在 60℃ 下实现分相;添加 DEA 后固体出现时间仅延长 1.5 h,且 60℃ 下分相效果不明显;添加 MAE 后固体出现时间延长 3.5 h,且 60℃ 下分相效果良好。对于 TETA/DMA/调节

剂/H₂O 体系,未添加调节剂时,下相快速完全固化;添加调节剂后,40℃ 下分相效果均不明显,而在 60℃ 下静置一段时间后分相效果良好。对于 TETA/n-PrOH/调节剂/H₂O 体系,未添加调节剂时,40℃ 下分相效果不明显,60℃ 下则分相明显;添加不同调节剂后,均在 40℃ 下表现出明显分相效果。其中,添加 EG 的体系下相形成较坚硬的固体;添加 MEA 与 MAE 后固体析出时间较短;添加 DEA 的体系在常温下出现固体的时间为 55 h,70 h 后下相完全固化,降粘效果显著提升。

表 1 不同 TETA/分相剂/调节剂/H₂O 体系的分相情况

分相剂	调节剂	分相情况
DMSO	未添加	40℃,下相成为固相,上相澄清透明。
	EG	40℃,分相效果不明显,且下相流动性较差;60℃,放置 10 min 分相不明显,60 min 后下相由液相成为固相,上相澄清透明。
	MEA	40℃,下相成为固相,上相澄清透明。
	DEA	40℃,下相成为固相,上相澄清透明。
	MAE	40℃,下相成为固相,上相澄清透明。
DMAC	未添加	40℃,分相效果不明显,且下相流动性较差;60℃,放置 10 min 分相不明显,30 min 后下相由液相成为固相,上相澄清透明。
	EG	40℃,分相效果较差;60℃,放置 6 min 分相效果明显,上相澄清透明,下相较为粘稠;常温下放置 12 h 开始出现固体。
	MEA	40℃,分相效果较差;60℃,放置 8 min 分相效果明显,上相澄清透明,下相较为粘稠;常温下放置 10 h 开始出现固体。
	DEA	40℃,分相效果不明显,且下相流动性较差;60℃,放置 15 min 分相效果不明显;常温放置 2 h 后下相开始出现固体,8 h 后完全转变为固相,上相澄清透明。
	MAE	40℃,分相效果不明显,且下相流动性较差;60℃,放置 12 min 分相较为明显;常温 4 h 后开始出现固体,16 h 下相完全转变为固体。
DMF	未添加	40℃,下相成为固相,上相澄清透明。
	EG	40℃,分相效果不明显;60℃,放置 10 min 后下相成为固相,上相澄清透明。
	MEA	40℃,分相效果不明显;60℃,放置 6 min 后分相效果明显;常温放置 24 h 后下相完全成为固相。
	DEA	40℃,分相效果不明显;60℃,放置 5 min 后分相效果明显;常温放置 28 h 后下相完全成为固相。
	MAE	40℃,分相效果不明显;60℃,放置 6 min 后分相效果明显;常温放置 20 h 后下相完全成为固相。
n-PrOH	未添加	40℃,分相效果不明显;60℃,放置 4 min 后分相效果明显;常温放置 12 h 后开始出现固体,35 h 后下相完全成为固相。
	EG	40℃,下相已成为固相,上相逐渐变得澄清透明。
	MEA	40℃,分相效果显著,无须加热至 60℃ 分相,且在视觉上看下相较为澄清透明;常温放置 16 h 后下相出现固体,28 h 后下相完全成为固相。
	DEA	40℃,分相效果显著,无须加热至 60℃ 分相,且在视觉上看下相较为澄清透明;常温放置 55 h 后下相开始出现固体,70 h 后下相完全成为固相。
	MAE	40℃,分相效果很好,无须加热至 60℃ 分相,且在视觉上看下相较为澄清透明;常温放置 24 h 后下相开始出现固体,30 h 后下相完全成为固相。

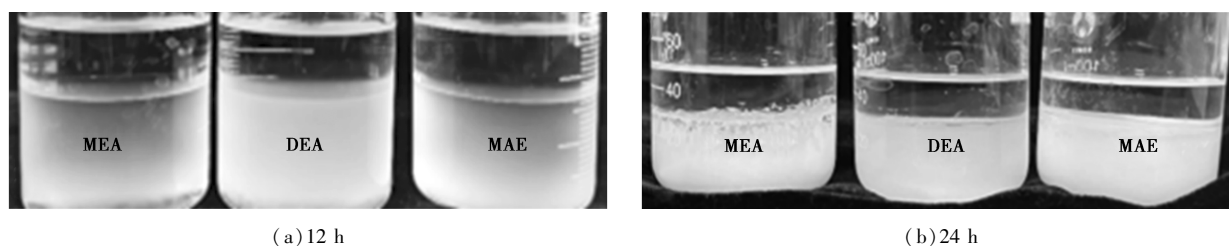
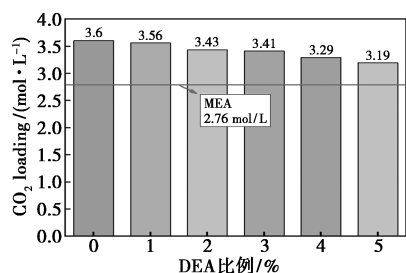


图 4 TETA/n-PrOH/调节剂/H₂O 体系在不同时间下固体析出情况

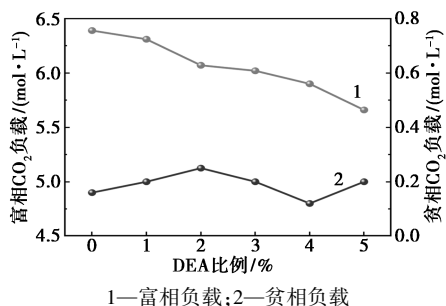
综上,选定 TETA/n-PrOH/DEA/H₂O 相变体系作为最终研究对象,后续将对其 CO₂ 负载能力、固体析出时间及粘度特性展开深入研究。

2.2 DEA 对 CO₂ 负载能力的影响

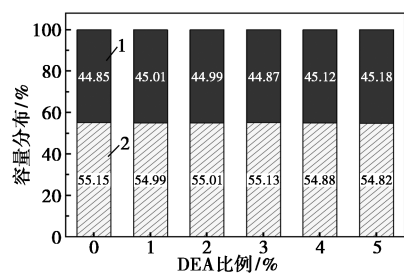
图 5(a) 为不同 DEA 添加比例 (0%、1%、2%、3%、4%、5%) 对溶液 CO₂ 负载能力的影响。按不同配比分别配制 50 g 溶液,在 40℃、常压下持续引入 CO₂ 2 h (气体流量为 120 mL/min)。随着 DEA 比例增加,CO₂ 总吸收量从 3.60 mol/L 降低到 3.19 mol/L,



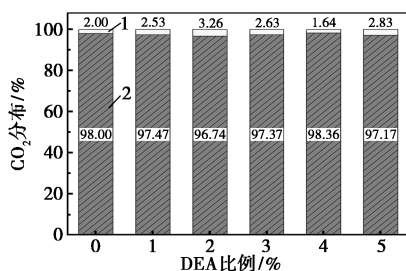
(a) 添加不同比例 DEA 体系 CO₂ 负载能力的对比



(b) 添加不同比例 DEA 贫富相 CO₂ 负载能力的对比



(c) 添加不同比例 DEA 贫富相体积占比



(d) 添加不同比例 DEA 体系 CO₂ 在贫富相的分布

图 5 DEA 对 CO₂ 负载能力的影响分析

均比传统 MEA 饱和负载量高,说明 DEA 对于 CO₂ 的吸收能力比 TETA 差。在不同 DEA 比例下,溶液 CO₂ 贫富相负载能力如图 5(b) 所示。通过改变 TETA/DEA 的配比,发现 TETA/DEA 的配比对贫相负载影响较弱,贫相 CO₂ 负载一直保持在一个较低的水平,主要集中在 0.10~0.30 mol/L 之间;而 TETA/DEA 配比对富相负载影响较强,当 DEA 添加比例由 1% 增加到 5%,同时 TETA 比例由 30% 减少到 25% 时,富相 CO₂ 负载由 6.39 mol/L 降低到 5.66 mol/L。此外,贫富相体积比如图 5(c) 所示。TETA/DEA 的配比对贫富相体积分布影响较弱,贫相占比一直保持在 45% 左右,富相占比一直保持在 55% 左右。如图 5(d) 所示,TETA/DEA 的配比会影响 CO₂ 在贫富相的分布,当 DEA 添加比例由 1% 增加到 5% 时,发现 CO₂ 主要集中于富相,富相 CO₂ 含量百分比均高于 97%,贫相 CO₂ 含量百分比均较低,集中在 0.10~0.30 mol/L 之间。以 DEA 质量为 1% 为例,体系的总体 CO₂ 负载能力为 3.56 mol/L,富相 CO₂ 负载可达 6.31 mol/L,富相 CO₂ 分布率为 97.47%。

2.3 DEA 对富相析出固体时间的影响

在胺与分相剂构成的相变体系中,胺的浓度是影响吸收性能的关键因素,直接关联体系对 CO₂ 的吸收能力。图 6 呈现了 40℃ 下添加不同比例 DEA (1%、2%、3%、4%、5%) 时,富相析出固体的时间 (吸收后置于 40℃ 恒温水浴中观察)。

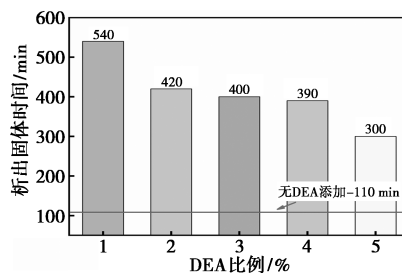


图 6 添加不同比例 DEA 后富相析出固体的时间

添加 DEA 后,体系析出固体的时间均有所延长。未添加 DEA 时,富相在 45 min 后产生絮状物,110 min 时整体开始析出固体,且固体生成速度较快,24 h 后完全由液相转变为固相;添加 1% DEA 时,富相在 540 min 后自杯底开始产生固体,且固体生成速度极慢,持续一周仍未完全固化;添加 2% DEA 时,420 min 后自杯底开始产生固体,固体生成速度缓慢,至 6 d 完全固化;添加 3% DEA 时,400 min 后产生固体,至 5.5 d 后完全固化;添加 4% DEA 时,390 min 后产生固体,至 5 d 完全固化;添加

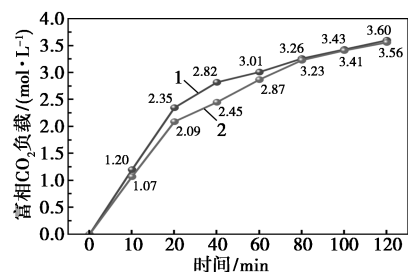
5% DEA 时,300 min 后析出固体,至 3 d 后完全固化。综上可知,当吸收剂配比为 29% TETA + 1% DEA 时,富相析出固体的时间最长,表明该比例下 DEA 的抑制固体析出效果最优,吸收体系实用性最强。

2.4 时间对 CO₂ 负载的影响

在 40℃、CO₂ 气体流速 120 mL/min 下,设置时间梯度为 0、10、20、40、60、80、100、120 min,观察时间对添加 1% DEA 前后 CO₂ 负载的影响[图 7(a)],以及贫富相体积变化[图 7(b)]。

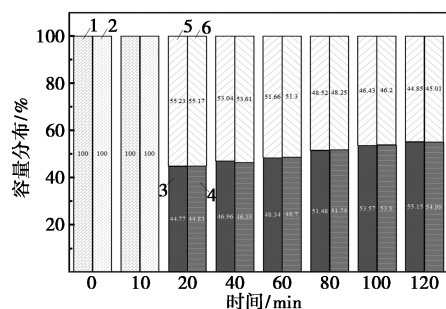
如图 7(a)所示,随着时间的增加,未添加 DEA 体系的总体 CO₂ 负载量从 0 增加到 3.60 mol/L,添加 1% DEA 的体系的总体 CO₂ 负载量从 0 增加到 3.56 mol/L。时间的变化对 CO₂ 负载量有明显影响,2 种溶液对 CO₂ 的吸收都是前期较快,后期趋于平缓,在 10~20 min CO₂ 负载量快速上升,在吸收 20 min 之后,体系发生了分相,在 120 min 时,CO₂ 负载量均达到最高。在吸收过程中添加 1% DEA 的体系的总体负载略低于未添加 DEA 的体系,差异非常小。

如图 7(b)所示,研究了时间对贫富相体积比的影响,时间从 0 min 增加到 120 min 时,贫相(上相)体积不断减少,分相后未添加 DEA 的体系贫相体积



1—无 DEA 添加;2—1% DEA 添加

(a) 时间对添加 DEA 前后总体 CO₂ 负载的影响



1—无 DEA 添加(未分相);2—1% DEA 添加(未分相);

3—无 DEA 添加富相;4—1% DEA 添加富相;

5—无 DEA 添加贫相;6—1% DEA 添加贫相

(b) 时间对添加 DEA 前后贫富相体积比的影响

图 7 时间对 CO₂ 负载的影响分析

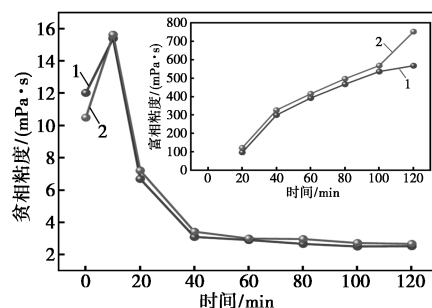
由 55.23% 减少到 44.85%, 添加 1% DEA 的体系的贫相体积由 55.17% 增加到 45.01%; 富相(下相)体积不断增加, 分相后未添加 DEA 的体系富相体积由 44.77% 减少到 55.15%, 添加 1% DEA 的体系的富相体积由 44.83% 增加到 54.99%。由此可见, 添加 DEA 与否对贫富相体积比的影响较小。

2.5 DEA 对体系粘度的影响

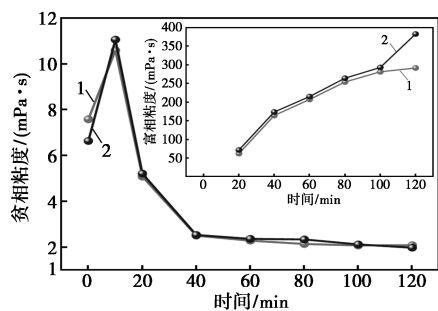
为探究 DEA 降低体系粘度的效果, 实验测试了鼓入 CO₂ 后不同时间(0、10、20、40、60、80、100、120 min)及不同温度(30、40、50℃)下, 添加 DEA 前后的体系粘度变化。

图 8(a)~(c)分别为 30、40、50℃ 下的粘度对比结果。可以清晰观察到随时间延长, 30、40、50℃ 下贫富相的粘度变化趋势一致。3 个温度下, 是否添加 DEA 对新鲜溶液的粘度影响较小, 甚至添加 DEA 的体系粘度略高于未添加 DEA 的体系; 10 min 时, 2 种体系均未分相, 粘度差异较小, 且添加 1% DEA 的体系粘度略低于未添加 DEA 的体系; 20 min 起体系分为贫富两相, 随着通 CO₂ 时间延长, 2 种体系贫相的粘度均呈降低趋势, 且粘度值均较低; 同时, 随着富相 CO₂ 负载量升高, 3 个温度下富相粘度均持续上升; 100 min 前, 添加 1% DEA 的体系粘度低于未添加 DEA 的体系, 且 2 者粘度值均较小; 100~120 min 内, 添加 1% DEA 的体系粘度较未添加 DEA 的体系显著降低。

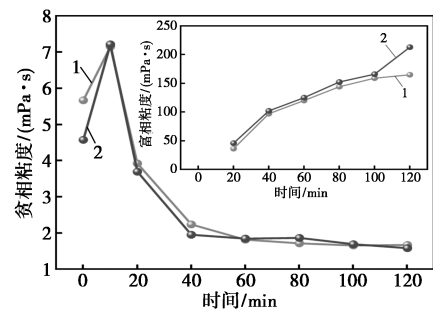
图 8(d)呈现了添加 1% DEA 前后, 体系在 30、40、50℃ 下富相粘度的变化规律。随着温度升高, 体系粘度均呈下降趋势; 在 30℃ 条件下, 添加 DEA 后体系粘度从 752.67 mPa·s 降至 567.33 mPa·s, 较未添加 DEA 的体系降低 24.62%; 40℃ 时, 添加 DEA 后粘度从 382.67 mPa·s 降至 291.67 mPa·s, 降低 23.78%; 50℃ 时, 添加 DEA 后粘度从 213.00 mPa·s 降至 165.00 mPa·s, 降低 22.54%。上述结果表明, 添加 1% DEA 可有效降低 TETA/n-PrOH/H₂O 体系的粘度。



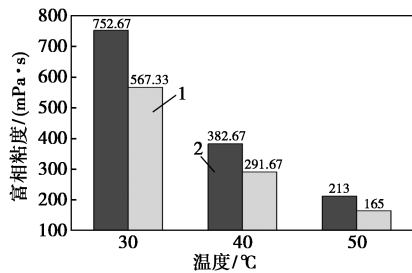
(a) 30℃ 下添加 DEA 对粘度的影响



(b) 40℃下添加 DEA 对粘度的影响



(c) 50℃下添加 DEA 对粘度的影响



(d) 温度对粘度的影响

1—添加 1% DEA 粘度;2—无添加 DEA 粘度

图 8 DEA 对体系粘度的影响分析

2.6 CO₂ 固相析出抑制机理

图 9 为 TETA、TETA 与 H₂O、TETA 与 DEA、DEA 与 H₂O 间相互作用的分子动力学模拟图,相关结果如表 2 所示。在不含 DEA 的体系中,TETA 作

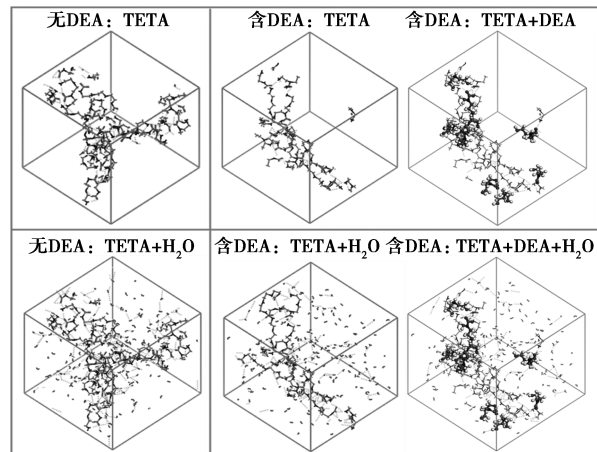


图 9 分子动力学模拟

表 2 分子动力学模拟结果

体系	组分	氢键数目
TETA/n-PrOH/H ₂ O	TETA 产物间	93
	TETA 产物与 H ₂ O	80
TETA/n-PrOH/DEA/H ₂ O	TETA 产物间	42
	TETA 产物与 H ₂ O	35
	TETA 与 DEA 产物	20
	DEA 产物与 H ₂ O	9

为多元胺,其反应产物(质子化胺与氨基甲酸酯)的多个位点(Nc、Oc、Np)间存在强氢键作用,易形成大型团簇,进而引发固-液分相。在含 DEA 的体系中,DEA 反应产物可与 TETA 产物发生相互作用,切断 TETA 产物间的部分氢键,有效抑制大型离子团簇的形成,维持了良好的液-液分相状态。上述结果阐明了 TETA/n-PrOH/DEA/H₂O 相变吸收剂体系中固相析出的抑制机理。

3 结论

本文研究了一种新型的相变吸收剂 TETA/n-PrOH/DEA/H₂O,以 TETA 为主要吸收剂,对其相变现象、CO₂ 负载能力以及粘度测试进行了研究。对 4 种分相剂(DMSO、DMAC、DMF、n-PrOH)与 4 种调节剂(EG、MEA、DEA、MAE)进行了筛选。在分相剂与调节剂分别为 n-PrOH 与 DEA 时,相变吸收剂的分相效果与降粘效果最好,且析出固体时间最晚。吸收剂配比为 29% TETA+1% DEA 的体系 CO₂ 负载能力仅比未添加 DEA 的体系下降了 0.04 mol/L,为 3.56 mol/L,富相负载达 6.31 mol/L,富相 CO₂ 分布率为 97.47%,富相析出固体的时间由 110 min 延长为 540 min;最终富相完全变成固相的时间>7 d。添加 DEA 后降低了高 CO₂ 负载时的粘度,在 3 个不同温度下均能降低 20% 以上。分子动力学模拟结果阐明了在 TETA 产物与 DEA 产物相互作用,切断了 TETA 产物间的部分氢键,有效降低固体析出。

参考文献

[1] 肖翠微,李文雄,王永英,等.CO₂ 捕集和分离技术研究进展[J].煤化工,2024,52(2):1-11.

[2] Tan Y,Nookuea W,Li H,et al.Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes:A review[J].Energy Conversion and Management,2016,118:204-222.

[3] Rubin E S,Davison J E,Herzog H J.The cost of CO₂ capture and

- storage[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 40: 378–400.
- [4] Wanderley R R, Pinto D D D, Knuutila H K. From hybrid solvents to water-lean solvents-A critical and historical review[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 260: 118193.
- [5] Baena-Moreno F M, Rodriguez-Galan M, Vega F, *et al.* Carbon capture and utilization technologies: A literature review and recent advances[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2019, 41(12): 1403–1433.
- [6] Wang R, Yang Y, Wang M, *et al.* Energy efficient diethylenetriamine-1-propanol biphasic solvent for CO₂ capture: Experimental and theoretical study[J]. Applied Energy, 2021, 290: 116768.
- [7] Zhou X, Li X, Wei J, *et al.* Novel nonaqueous liquid-liquid biphasic solvent for energy-efficient carbon dioxide capture with low corrosivity[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(24): 16138–16146.
- [8] Shen Y, Jiang C, Zhang S, *et al.* Biphasic solvent for CO₂ capture: Amine property-performance and heat duty relationship[J]. Applied Energy, 2018, 230: 726–733.
- [9] 林海周, 吴大卫, 范永春, 等. 燃煤电厂烟气 CO₂ 化学吸收捕集液-液两相吸收剂开发进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(4): 21–30.
- [10] Li X, Liu J, Jiang W, *et al.* Low energy-consuming CO₂ capture by phase change absorbents of amine/alcohol/H₂O[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119181.
- [11] Zhang S, Shen Y, Shao P, *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.
- [12] Li Y, Liu C, Parnas R, *et al.* The CO₂ absorption and desorption performance of the triethylenetetramine+N,N-diethylethanolamine+H₂O system[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(11): 2351–2360.
- [13] Zhang S, Shen Y, Wang L, *et al.* Phase change solvents for post-combustion CO₂ capture: Principle, advances, and challenges[J]. Applied Energy, 2019, 239: 876–897.
- [14] Zhang G, Liu J, Qian J, *et al.* Review of research progress and stability studies of amine-based biphasic absorbents for CO₂ capture[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 134: 28–50.
- [15] Hu Y, Wang Q, Hu D, *et al.* Experimental study on CO₂ capture by MEA/n-butanol/H₂O phase change absorbent[J]. RSC Advances, 2024, 14(5): 3146–3157.
- [16] Mao J, Ci Y, Liu J, *et al.* Experimental and theoretical investigation of an ionic liquid-based biphasic solvent for post-combustion CO₂ capture: Breaking through the “Trade-off” effect of viscosity and loading[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 151991.
- [17] Wang R, Qi C, Zhao H, *et al.* Loosely bonded dual-functionalized ionic liquid-based phase change solvent for energy-saving CO₂ capture[J]. Fuel, 2023, 350: 128748.
- [18] Zhou H, Xu X, Chen X, *et al.* Novel ionic liquids phase change solvents for CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 98: 103068.
- [19] Duan J, Zhu J, Lu S, *et al.* Influence of EtOH and n-PrOH on the CO₂ absorption and phase separation of amine-functionalized ionic liquid phase separation system[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 515: 163670.
- [20] Lv B, Wu J, Lin C, *et al.* Kinetic and heat duty study of aprotic heterocyclic anion-based dual functionalized ionic liquid solutions for carbon capture[J]. Fuel, 2020, 263: 116676.
- [21] Zhan X, Lv B, Yang K, *et al.* Dual-functionalized ionic liquid biphasic solvent for carbon dioxide capture: High-efficiency and energy saving[J]. Environment Science & Technology, 2020, 54(10): 6281–6288.
- [22] Song T, Chen W, Zhang Y, *et al.* Mass transfer and reaction mechanism of CO₂ capture into a novel amino acid ionic liquid phase-change absorbent[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125538.
- [23] Li Y, Wang L A, Tan Z, *et al.* Experimental studies on carbon dioxide absorption using potassium carbonate solutions with amino acid salts[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 219: 47–54.
- [24] Gao X, Li X, Cheng S, *et al.* A novel solid-liquid ‘phase controllable’ biphasic amine absorbent for CO₂ capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132932.
- [25] Chen Z, Jing G, Lv B, *et al.* An efficient solid-liquid biphasic solvent for CO₂ capture: Crystalline powder product and low heat duty[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(38): 14493–14503.
- [26] Li Q, Gao G, Wang R, *et al.* Role of 1-methylimidazole in regulating the CO₂ capture performance of triethylenetetramine-based biphasic solvents[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2021, 108: 103330.
- [27] Tao M, Xu N, Gao J, *et al.* Phase-change mechanism for capturing CO₂ into an environmentally benign nonaqueous solution: A combined nmr and molecular dynamics simulation study[J]. Energy Fuels, 2019, 33(1): 474–483.
- [28] Malhotra D, Cantu D C, Koeck P K, *et al.* Directed hydrogen bond placement: Low viscosity amine solvents for CO₂ capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(8): 7535–7542.
- [29] Liu F, Shen Y, Shen L, *et al.* Novel amino-functionalized ionic liquid/organic solvent with low viscosity for CO₂ capture[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3520–3529.
- [30] Zhao H, Wang H, Wang Z, *et al.* Novel DEEA-based biphasic solvent with low regeneration temperature and good cyclic absorption/desorption stability for CO₂ capture[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 375: 133757. ■