

新型相变溶剂捕集二氧化碳相关研究进展

高歌, 李蔷薇, 王茹洁

华北电力大学, 河北 保定

Email: gigipost@163.com

收稿日期: 2021年3月22日; 录用日期: 2021年4月23日; 发布日期: 2021年4月30日

摘要

二氧化碳(CO₂)捕集与封存是减缓全球气候变化的重要手段, 新型捕集技术的开发对我国实现CO₂减排目标具有重要意义。本文明确指出传统化学吸收法存在再生能耗高、经济效益低的弊端。相变溶剂在吸收CO₂过程中出现吸收剂-吸收产物分层现象, 通过减少解吸溶剂体积的方式进一步降低再生能耗, 使得CO₂捕集成本大大降低, 为低成本捕集CO₂提供了新思路。

关键词

CO₂捕集, 相变溶剂, 吸收, 再生能耗

Research Progress of Carbon Dioxide Capture by Novel Biphasic Solvents

Ge Gao, Qiangwei Li, Rujie Wang

North China Electric Power University, Baoding Hebei

Email: gigipost@163.com

Received: Mar. 22nd, 2021; accepted: Apr. 23rd, 2021; published: Apr. 30th, 2021

Abstract

Carbon dioxide (CO₂) capture and storage is an important means to mitigate global climate change. The development of new capture technologies is of great significance for China to achieve the goal of CO₂ emission reduction. This paper points out that the traditional chemical absorption methods have the disadvantages of high energy consumption and low economic benefit. In the process of CO₂ absorption, the biphasic solvent has the phenomenon of absorbent-absorption product stratification, which further reduces the regeneration energy consumption by reducing the volume of desorption solvent. This provides a new way to capture CO₂ at a low cost.

Keywords

CO₂ Capture, Biphasic Solvent, Absorption, Regeneration Energy Consumption

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

CO₂ 的过量排放造成诸多环境问题, 其中最突出的就是全球变暖加剧。气候变化严重影响人类社会持续发展, 因此开发新型 CO₂ 捕集技术开始引起社会各界广泛关注[1]。目前, 我国针对 CO₂ 主要有三大捕集技术: 燃烧前捕集、富氧捕集和燃烧后捕集[2]。其中, 燃烧后捕集技术(PPC)因使用范围广、继承性强等优点, 在工业上的应用较为成熟, 被认为是近期可行性最高的 CO₂ 减排方法[3]。在诸多 PPC 技术中, 化学吸收法是目前应用最广泛、最有效的方法。常见的化学吸收溶剂包括: 单乙醇胺(MEA), 二乙醇胺(DEA), 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP), N,N-二乙基乙醇胺(DEEA)等有机胺溶剂[4]。利用单一胺溶剂捕集 CO₂ 的传统吸收工艺具有再生成本高、能量消耗大的缺点[5], 而相变溶剂的出现可有效解决溶剂再生过程中能耗过大的问题。

2. 相变溶剂发展进程

相变溶剂根据产物形态可分为液-液相变溶剂和固-液相变溶剂两种。液-液相变是指溶剂吸收足量 CO₂ 后, 形成互不相溶的两个液相; 固-液相变是指 CO₂ 的吸收产物以固态形式析出, 形成液固两相。值得注意的是, 碳酸盐在析晶过程中会释放分解能, 使得固-液相变体系具有更高的吸收热[6]。近年来, 液-液相变溶剂开始商业化, 主要用来取代传统吸收溶剂 MEA 对 CO₂ 进行吸收。MEA 溶剂具有速率快、容量大的吸收特性。但该技术使得发电成本增加约 80% [7] [8], 再生能耗高达 4.0 GJ/tCO₂ [9]。相变溶剂可将再生热值在原有基础上降低 40%~50%, 使溶剂低能耗再生成为可能。例如, [2-(二乙氨基)-乙醇](DEEA)-[N-甲基-1,3-丙烷二胺](MAPA)相变体系可将再生热负荷降低至 2.4 GJ/t CO₂ [10]; DMXTM 溶剂再生热负荷仅为 2.1 GJ/t CO₂ [11]。

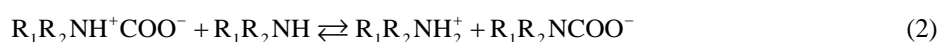
相变溶剂由两种及以上组分混合而成, 可大致分为胺-胺相变体系和由分相剂触发的相变体系两种。相变溶剂分相前为均相, 在吸收足量 CO₂ 后, 分为具有明显相界面的上下两相。根据 CO₂ 负载大小, 可分别定义为贫相和富相。其中, 有 90% 以上的 CO₂ 富集于富相中[12]。因此, 在解吸过程中只需将富相溶剂送入解吸塔进行再生, 而贫相溶剂可流经换热器后直接返回吸收塔重复利用。与传统化学吸收法相比, 解吸溶剂体积大幅度减少, 使得再生能耗显著降低。

3. 胺-胺相变吸收溶剂

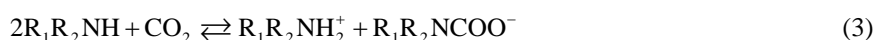
根据氮原子上可被取代氢原子个数, 可将胺溶剂分为伯、仲、叔三种。胺-胺相变溶剂通常使用伯(仲)胺与叔胺混合组成。伯胺、仲胺可与 CO₂ 快速反应, 具有很强的吸收能力, 且生成产物的性质稳定。但其溶剂容易发泡、降解, 需要很高的再生温度, 在高 CO₂ 负荷条件下的吸收产物腐蚀性很强, 为实验操作带来一定危险性。叔胺对 CO₂ 有很大的吸收容量, 稳定性在三种胺溶剂中最佳, 且再生能耗相对较低。与 CO₂ 反应速率过慢, 使其难以在工业中被广泛应用。因此, 在胺-胺相变体系中, 伯(仲)胺反应速率

快, 作为吸收剂; 叔胺由于介电常数和反应速率较低而多用作再生促进剂。其主要思路可简单概括为: 将反应速率快、腐蚀性强、再生能耗高的胺溶剂与反应速率低、腐蚀性弱、再生能耗低的胺溶剂混合, 利用优势互补的思想来改善溶剂的吸收性能。

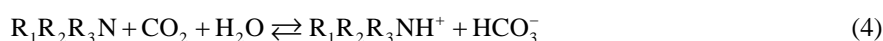
胺-胺相变溶剂吸收 CO_2 的过程中, 伯(仲)胺优先与 CO_2 发生反应生成两性离子[13], 随后两性离子与胺溶剂继续反应, 可用反应式(1) (2)进行表示:



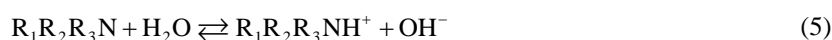
两式整合可得到式(3):



而叔胺中没有多余氢原子, 所以在吸收过程中只作为反应催化剂[14], 反应式如下:



在吸收反应过程中还可能存在下列反应, 依次表示为式(5) (6) (7) (8):



由反应式可知, 每摩尔伯(仲)胺对 CO_2 的吸收能力为 0.5 mol, 叔胺可增加至 1.0 mol。所以通过将两者结合的方式, 使得溶剂具有较好的吸收性能。

4. 胺-分相剂相变吸收溶剂

近年来, 由分相剂触发的相变体系成为研究热点, 这是因为其吸收性能主要取决于吸收剂的选择, 分相剂多为物理溶剂, 吸收过程中不与其他成分发生反应, 整个反应过程相对简单。且分相后, 分相剂富集于贫相可直接送至吸收塔循环利用。当吸收溶剂体积一定时, 分相剂的加入将降低体系中水的含量。部分水被替代, 会导致汽化热大幅度降低。

吸收剂多选用链状和环状胺溶剂, 吸收能力取决于活性胺基的数目。在相同胺基数目和反应条件下, 环状胺的吸收率相对较低, 在低温下难以完全反应, 不易达到饱和状态, 导致 CO_2 负载较低。因而在实际应用中, 链状胺更为常见。对链状胺而言, 碳链长度会严重影响吸收性能。碳链过短, 反应位点不足, 吸收能力低; 碳链过长, 吸收过程中易生成固体产物, 影响解吸再生。在传统吸收工艺中, MEA 和二乙醇胺(DEA)在工业应用中最为广泛。随着研究不断深化, 科研人员发现包含 3~4 个氮原子和 4~6 个碳原子的溶剂具有良好吸收性能[15] [16] [17]。因此, 满足以上要求的二乙烯三胺(DETA)和三乙烯四胺(TETA)开始进入人们的视野, 成为极具发展前景的胺类吸收剂, 其各种相关体系也应运而生。通过对比实验发现, 在反应初期 DETA 具有较快的吸收速率, 这是由于 DETA 静电势相对较小, 更易与 CO_2 发生反应。但随着 CO_2 负载增加, 两者速率无明显差异, 且 TETA 具有更大的吸收容量。容量差异主要是由于 TETA 具有更多的反应位点, 可与更多的 CO_2 发生反应。

目前, 正丙醇和环丁酮是两种发展较为成熟且性能优良的分相剂[18], 与 DETA 组成的相变体系对 CO_2 捕集具有明显效果。将两种分相剂分别与同一胺溶剂进行混合, 在完全相同的实验条件下对 CO_2 进行吸收, 在近饱和状态下两组溶剂的 CO_2 负载和富相体积占比均不相同。值得注意的是, 在正丙醇作为

分相剂的相变体系中, CO₂ 富相位于下层; 而环丁砜吸收体系中的富相位于上层。此外, 通过核磁共振光谱分析表明, 正丙醇与 CO₂ 不发生反应, 但环丁砜会吸收微量 CO₂。以上结果表明, 尽管分相剂对 CO₂ 无明显吸收作用, 但会在一定程度上影响相变体系的吸收性能。

5. 总结

化学溶剂吸收法捕集 CO₂ 是发展较为成熟的燃烧后捕集技术。传统化学吸收工艺存在再生能耗过高的弊端, 使其在实际应用中受限。相变溶剂的出现, 打破了传统均相单一胺溶剂吸收 CO₂ 的局限性, 为大幅度降低再生能耗提供了新思路。相变溶剂对 CO₂ 具有很高的负载能力, 同时还具备腐蚀性低、溶剂用量少、可操控性强等优良特性。在 CO₂ 捕集方面, 相变溶剂表现出巨大优势, 使高成效、低成本捕获 CO₂ 的目标得以实现, 具有重大经济效益和现实意义。同时, 开发新型相变溶剂也将为我国碳捕集技术提供了更多的可能性。总体来说, 相变溶剂相关研究已有较大进展。针对新型相变溶剂的筛选工作的综合性和分相原理探究的深入有待进一步提高和改进。

致 谢

在此, 谨向帮助过我的老师和同学们表示诚挚的谢意。并向在百忙中抽出时间对本文进行评审并提出宝贵意见的各位专家表示衷心感谢!

参考文献

- [1] Ma, D., Zhu, C., Fu, T., Yuan, X. and Ma, Y. (2020) An Effective Hybrid Solvent of MEA/DEEA for CO₂ Absorption and Its Mass Transfer Performance in Microreactor. *Separation and Purification Technology*, **242**, Article ID: 116795. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116795>
- [2] Liang, Z., Rongwong, W., Liu, H., Fu, K., Gao, H., Cao, F., Zhang, R., Sema, T., Henni, A., Sumon, K., Nath, D., Gelowitz, D., Srisang, W., Saiwan, C., Benamor, A., Al-Marri, M., Shi, H., Supap, T., Chan, C., Zhou, Q., Abu-Zahra, M., Wilson, M., Olson, W., Idem, R. and Tontiwachwuthikul, P. (2015) Recent Progress and New Developments in Post-Combustion Carbon-Capture Technology with Amine Based Solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **40**, 26-54. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.017>
- [3] Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M. and Hochenauer, C. (2016) Pilot Plant Study of Aqueous Solution of Piperazine Activated 2-Amino-2-methyl-1-propanol for Post Combustion Carbon Dioxide Capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **51**, 106-117. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.04.035>
- [4] Wang, L., An, S., Li, Q., Yu, S. and Wu, S. (2017) Phase Change Behavior and Kinetics of CO₂ Absorption into DMBA/DEEA Solution in a Wetted-Wall Column. *Chemical Engineering Journal*, **314**, 681-687. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.033>
- [5] Raynal, L., Bouillon, P.-A., Gomez, A. and Broutin, P. (2011) From MEA to Demixing Solvents and Future Steps, a Roadmap for Lowering the Cost of Post-Combustion Carbon Capture. *Chemical Engineering Journal*, **171**, 742-752. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.008>
- [6] Chen, Z., Jing, G., Lv, B. and Zhou, Z. (2020) An Efficient Solid-Liquid Biphasic Solvent for CO₂ Capture: Crystalline Powder Product and Low Heat Duty. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 14493-14503. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04616>
- [7] Chu, F., Yang, L., Du, X. and Yang, Y. (2017) Mass Transfer and Energy Consumption for CO₂ Absorption by Ammonia Solution in Bubble Column. *Applied Energy*, **190**, 1068-1080. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.027>
- [8] Oh, S.-Y., Binns, M., Cho, H. and Kim, J.-K. (2016) Energy Minimization of MEA-Based CO₂ Capture Process. *Applied Energy*, **169**, 353-362. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.046>
- [9] Li, K., Leigh, W., Feron, P., Yu, H. and Tade, M. (2016) Systematic Study of Aqueous Monoethanolamine (MEA)-Based CO₂ Capture Process: Techno-Economic Assessment of the MEA Process and Its Improvements. *Applied Energy*, **165**, 648-659. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.109>
- [10] Kierzkowska-Pawlak, H. and Sobala, K. (2020) Heat of Absorption of CO₂ in Aqueous Solutions of DEEA and DEEA + MAPA Blends—A New Approach to Measurement Methodology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **100**, Article ID: 103102. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103102>
- [11] Raynal, L., Alix, P., Bouillon, P.-A., Gomez, A., de Nailly, M.L.F., Jacquin, M., Kittel, J., di Lella, A., Mougin, P. and

- Trapy, J. (2011) The DMX™ Process: An Original Solution for Lowering the Cost of Post-Combustion Carbon Capture. *Energy Procedia*, **4**, 779-786. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.119>
- [12] Zhang, S., Shen, Y., Shao, P., Chen, J. and Wang, L. (2018) Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism of a Novel Biphasic Solvent for CO₂ Capture from Flue Gas. *Environmental Science & Technology*, **52**, 3660-3668. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05936>
- [13] Wang, L., Liu, S., Wang, R., Li, Q. and Zhang, S. (2019) DMCA-MCA Hybrid with High Absorption Rate and Low Energy Penalty for CO₂ Capture. *International Conference on Applied Energy*, Västerås, 12-15 August 2019, 396.
- [14] 李伟斌, 董立户, 陈健. 仲胺和叔胺水溶液吸收 CO₂ 的动力学[J]. 过程工程学报, 2011, 11(3): 422-428.
- [15] Hartono, A., Hoff, K.A., Mejdell, T. and Svendsen, H.F. (2011) Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 2.5 M of Diethylenetriamine (DETA) Solution. *Energy Procedia*, **4**, 179-186. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.039>
- [16] Kim, Y.E., Moon, S.J., Yoon, Y.I., Jeong, S.K., Park, K.T., Bae, S.T. and Nam, S.C. (2014) Heat of Absorption and Absorption Capacity of CO₂ in Aqueous Solutions of Amine Containing Multiple Amino Groups. *Separation and Purification Technology*, **122**, 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.030>
- [17] You, J.K., Lee, H.Y. and Hong, Y.K. (2017) Effect of 1-Methylimidazole on CO₂ Absorption by Diethylenetriamine Aqueous Solutions. *Chemical Engineering & Technology*, **40**, 2238-2242. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700150>
- [18] Wang, R., Liu, S., Wang, L., Li, Q., Zhang, S., Chen, B., Jiang, L. and Zhang, Y. (2019) Superior Energy-Saving Splitter in Monoethanolamine-Based Biphasic Solvents for CO₂ Capture from Coal-Fired Flue Gas. *Applied Energy*, **242**, 302-310. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.138>