论文

醇胺分子结构及其 CO₂ 捕集能力刘延鑫^{①②}, 董立户^②, 密建国^①, 陈健^{②*}^① 北京化工大学化学工程学院计算化学研究室, 北京 100029^② 化学工程国家联合重点实验室; 清华大学化学工程系, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: cj-dce@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-04-13; 接受日期: 2011-07-15; 网络版发表日期: 2012-02-20

doi: 10.1360/032011-242

摘要 研究了一乙醇胺及其衍生物的非环状醇胺的分子结构与其吸收捕集 CO₂ 性能之间的关系. 通过实验测定了在 313.15 K 和 393.15 K 两个温度下, CO₂ 分压从 1 kPa 到 700 kPa 条件下, CO₂ 在不同醇胺水溶液中的溶解度, 分析研究了羟基与烷基间的链长、取代烷基位置、氨基上烷基链数目及烷基羟基链数目、羟基位置和两个羟基的影响. 结果表明, 不同分子结构的醇胺水溶液对 CO₂ 的吸收能力有明显差别. 根据 CO₂ 的捕集分离要求, 选择合适的溶剂, 可大幅度提高溶剂的 CO₂ 捕集能力.

关键词
CO₂
捕集
吸收
醇胺

1 引言

随着全球变暖, 二氧化碳捕集与封存技术(CCS)被认为是当前减少 CO₂ 排放的主要手段. CO₂ 捕集方法主要有溶剂吸收法、吸附法以及膜分离法^[1], 其中以溶剂吸收法最容易实现大规模工业化^[2, 3]. 而一些新型捕集方法也在研究中, 例如水合物固液分相法、有机胺液液分相等用于捕集分离 CO₂^[1, 3]. 当前捕集 CO₂ 的瓶颈在于能耗较高从而捕集成本较高, 为了降低捕集 CO₂ 的成本, 开发新的吸收溶剂与新的捕集工艺成为主要研发方向^[4]. 研究人员希望通过研究醇胺的分子结构与捕集 CO₂ 性能之间的关系选出合适的吸收溶剂. Chakraborty^[5]与 Sartori^[6]等研究了醇胺的空间位阻效应, Singh^[7]等人分别研究了醇胺的链长、烷基胺的链长、二胺的链长以及侧链、氨基数目、环状胺^[8]这些不同分子结构的胺对吸收 CO₂ 的影响. 本文测定了在 313.15 K 和 393.15 K 两个温度下, CO₂ 分压从 1 kPa 到 700 kPa, CO₂ 在不同分子结构的一乙醇胺(MEA)衍生物水溶液中的溶解度, 研究了有机醇胺分子结构与吸收 CO₂ 的性能之间的关系.

2 实验部分

所选的醇胺碳链上为 1 到 3 个碳原子, 全部列于表 1 中. 实验中测定 CO₂ 在不同的醇胺溶液中的溶解度所用到的方法及设备同文献[9]. 水溶液中胺的浓度均为 2.5 mol L⁻¹. 对于部分醇胺, CO₂ 的溶解度数据来源于文献. 将 313.15 K 作为吸收温度, 393.15 K 作为再生温度. 为了比较不同醇胺捕集 CO₂ 的性能, 在吸收曲线上取 CO₂ 分压约为 10 kPa 的溶解度及在再生曲线上选取 CO₂ 分压为 100 kPa 的溶解度进行比较.

3 理论部分

CO₂ 在醇胺的水溶液中发生如下反应:

表 1 本文使用的溶剂

名称	结构	名称	结构
monoethanolamine (MEA)		<i>N,N</i> -dimethylethanolamine (DMEA)	
3-amino-1-propanol (MPA)		diethanolamine (DEA)	
1-amino-2-propanol (1-AP)		<i>N,N,N</i> -triethanolamine (TEA)	
2-(methylamino)ethanol (MMEA)		<i>N</i> -methyl-diethanolamine (MDEA)	
2-(ethylamino)ethanol (EAE)		2-amino-2-methyl-1,3-propanediol (AMPD)	
2-amino-1-butanol (2-AB)		3-methylamino-1,2-propanediol (MAPD)	
2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)

在上述反应中, R₂NH 代表醇胺, 叔胺不发生反应 (2). 为了便于计算, CO₂ 的二级水解反应(4)可以忽略不计^[10]. 这样 CO₂ 与醇胺反应归结为以下两个总反应: 碳酸氢盐的生成反应:

氨基碳酸盐的生成反应:

1976 年 Kent 和 Eisenberg^[11] 提出了 K-E 理论模型, 采用 *k*₁ 和 *k*₂ 两个表观平衡常数来描述醇胺-水-CO₂ 体系的化学反应. 在计算中 *k*₁ 和 *k*₂ 被作为温度、CO₂ 吸收负载以及胺浓度的函数, 其中的参数由 CO₂ 在醇胺溶液中的溶解度实验数据拟合得到^[12]. 在下面的图形中, 数据点是由实验测量得到或是文献值, 曲线是由 K-E 模型拟合得到, 具体的计算方法参见文献[9].

4 结果与讨论

4.1 羟基与氨基之间链长的影响

图 1 给出了 CO₂ 在 MEA 和 MPA 水溶液中的溶

解度. 从分子结构上看 MPA 分子中羟基与氨基的距离比 MEA 多一个碳原子.

从图 1 中可以看出在 313.15 K 和 393.15 K 两个温度下, CO₂ 在 MPA 水溶液中的溶解度比在 MEA 水溶液都要大. 这是由于醇胺中羟基的存在降低了胺的挥发性的同时还可以吸引电子. 羟基与氨基较近时, 氨基上氮原子的电负性较弱, 从而降低了 CO₂ 与溶液反应的活性. 所以羟基与氨基距离较远时, CO₂ 在吸收与再生时都有较高的溶解度.

图 1 CO₂ 在 2.5 mol L⁻¹ MEA 和 MPA 溶液中的溶解度

从图 1 中也可以看出, 在 313.15 K 时 CO_2 在 MEA 溶液中的溶解度曲线比在 MPA 中要陡, 而在 393.15 K 时并没有这种现象. 可以认为 MPA 与 CO_2 反应生成的氨基碳酸盐比 MEA 少.

4.2 取代烷基位置的影响

图 2 给出了 CO_2 在 MEA 和 1-AP 水溶液中的溶解度. 从图中可以看出在 313.15 K 时 CO_2 在 1-AP 溶液中的溶解度略大, 而在 393.15 K 时 CO_2 在 1-AP 溶液中的溶解度比在 MEA 溶液中略小. 这种情况说明在 N 原子的 β 位发生取代时对氨基的影响很小, 从而对 CO_2 在溶液中的溶解度影响也很小. 图中 CO_2 在两种溶液中的溶解度曲线趋势也比较相似, 这是由于在 β 位多一个烷基取代时对形成氨基碳酸盐影响很小.

图 3 中, 比较 MEA、2-AB 和 AMP 的分子结构, MEA 为伯胺没有空间位阻效应, 2-AB 在 α 位有一个乙基取代, AMP 在 α 位有两个甲基取代是空间位阻胺. 从图中可以看出, AMP 溶液在吸收与再生时都有较好的性能, 2-AB 次之, MEA 最差. 从分子结构上来说, 2-AB 相当于将 AMP 的两个甲基由一个乙基和氢原子取代. 而 2-AB 在吸收与再生的性能上都不如 AMP, 说明取代基的大小对于 CO_2 在醇胺溶液中的溶解度不如取代基数目影响大.

4.3 氨基上烷基链数目的影响

从图 4 中可以看出, 在 313.15 K 时 CO_2 在 MMEA 溶液中的溶解度比在 MEA 中提高很多, 而在

图 2 CO_2 在 2.5 mol L⁻¹ MEA 和 1-AP 溶液中的溶解度

图 3 CO_2 在 2.5 mol L⁻¹ MEA、2-AB 和 AMP 溶液中的溶解度

图 4 CO_2 在 2.5 mol L⁻¹ MEA、MMEA 和 DMEA 溶液中的溶解度

393.15 K 时接近. 从溶解度曲线的趋势上看, 他们形成氨基碳酸盐的程度类似. 在 313.15 K 时的溶解性能好是由于 MMEA 在氨基上比 MEA 多一个甲基, 从而使水溶液的碱性较强, 增强了溶液中的溶解度.

比较 CO_2 在 MMEA 与 DMEA 溶液中的溶解度可以发现, DMEA 比 MMEA 在吸收与再生时都有较好的性能. 但在 313.15 K、 CO_2 分压力在 10 kPa 左右时优势并不明显. 从 DMEA 的溶解度曲线形状可以看出, DMEA 不发生氨基碳酸盐的生成反应.

4.4 氨基上烷基羟基链数目的影响

从分子结构上看, DEA 比 MEA 在 N 原子上多了一个烷基羟基链. 从图 5 中可以看出在 313.15 K, CO_2

分压在 10 kPa 时, CO₂ 在 MEA 与 DEA 溶液中的溶解度相差不大, 但在再生阶段, DEA 的性能要远远好于 MEA. 从溶解度曲线形状上看 DEA 生成的氨基碳酸盐要少于 MEA, 所以在 313.15 K, CO₂ 分压力高于 10 kPa 时, DEA 的吸收性能要优于 MEA. 图 5 中 DEA 的溶解度分别是在 311.15 K 和 394.15 K 下的数据, 来源于文献[13].

三乙醇胺(TEA)在 N 原子上有三个烷基羟基链, 比 DEA 多一个, 比 MEA 多两个. 比较他们的溶解度曲线发现, TEA 在吸收阶段的性能较差, 但是在再生阶段有较好的性能. 从 TEA 的溶解度曲线形状可以看出 TEA 不发生氨基碳酸盐的生成反应. 由于 TEA 含有三个羟基, CO₂ 在 TEA 中的吸收性能都不如同为叔胺的 DMEA. 图 5 中 TEA 数据为 CO₂ 在 2.0 mol L⁻¹ TEA, 温度为 298 K 和 398 K 时的溶解度数据, 来源于文献[14].

对比图 6 中 MDEA 与 MMEA 的溶解度曲线可以发现同样的情况. 在 CO₂ 分压力为 10 kPa 时, CO₂ 在 MDEA 溶液中的吸收负载为 0.42, 但吸收性能仍比 TEA 要好. 图 6 中的 MDEA 数据来源于文献[15].

4.5 羟基位置的影响

MPA 与 1-AP 是同分异构体, 它们之间的区别在于羟基位置的不同. 从图 7 中可以看出, 在 313.15 K 和 393.15 K 两个温度下, CO₂ 在 MPA 中的溶解度比在 1-AP 中要大. 这是由于羟基的位置不同导致羟基与氨基的位置不同, 在 MPA 中羟基在主链上距离氨基较远, 使得氨基中氮原子的电负性较高, 从而使得 MPA 与 CO₂ 有较高的反应活性, 增加了 CO₂ 在其中的溶解度.

图 5 CO₂ 在 2.5 mol L⁻¹ MEA, DEA 和 2.0 mol L⁻¹ TEA 溶液中的溶解度

图 6 CO₂ 在 2.5 mol L⁻¹ MMEA 和 2.0 mol L⁻¹ MDEA 溶液中的溶解度

图 7 CO₂ 在 2.5 mol L⁻¹ MPA 和 1-AP 溶液中的溶解度

4.6 两个羟基的影响

比较图 8 中 CO₂ 在 EAE 与 DEA 溶液中的溶解度曲线, 发现在吸收和再生阶段, DEA 的溶解度都要小于 EAE. 从 DEA 在 313.15 K 时的溶解度曲线形状可以看出, CO₂ 与 DEA 反应生成较多的氨基碳酸盐, 从而导致了吸收性能的降低. 图 8 中 DEA 的数据来源于文献[13,15].

比较图 9 中 CO₂ 在两种溶液的溶解度曲线, 发现 MDEA 在吸收与再生时的溶解度都不如 DMEA. 这说明添加一个羟基基团后, 使得氨基上的氮原子的电负性降低, 从而降低了吸收和再生时的溶解度. 图 9 中的 MDEA 的数据来源于文献[15].

比较 MAPD 与 MMEA 的分子结构, 发现 MAPD 比 MMEA 在主链上多一个 -CH₂- 和羟基. 从图 10 中可以看出在吸收与再生阶段, MAPD 的溶解度都要略

图 8 CO_2 在 2.5 mol L^{-1} EAE 和 DEA 溶液中的溶解度 图 10 CO_2 在 2.5 mol L^{-1} MMEA 和 MAPD 溶液中的溶解度 图 9 CO_2 在 2.5 mol L^{-1} DMEA 和 2.0 mol L^{-1} MDEA 溶液中的溶解度 图 11 CO_2 在 2.5 mol L^{-1} AMP 和 AMPD 溶液中的溶解度

小于 MMEA. 从前面的分析可以知道在主链上增加一个 $-\text{CH}_2-$ 将会增加溶液的溶解度. 而此时的溶解度减小说明在主链上增加一个羟基比增加一个 $-\text{CH}_2-$ 对溶液的溶解度影响更大.

AMPD 含有两个羟基, 比较 CO_2 在 AMPD 和 AMP 溶液中的溶解度, 从图 11 中可以发现, 在吸收与再生阶段, AMPD 比 AMP 的溶解度都要小. 并且与在 AMP 中的溶解度比较发现, AMPD 在吸收阶段的溶解度变化要大于再生阶段. 这也说明在吸收-再生循环中 AMPD 的性能较弱.

从溶解度结果分析可知, 对 CO_2 吸收循环溶解度较好的是叔胺类的 *N*-甲基二乙醇胺和二甲基乙醇胺以及位阻胺 2-氨基-2-甲基-1-丙醇. 但 CO_2 和叔胺的吸收反应热要低于 CO_2 和伯胺、仲胺及位阻胺的反应热, 所以从能耗的角度分析, 应尽量选择叔胺类溶

剂作为溶剂的主要组分. CO_2 吸收过程的成本中能耗占 60% 以上, 所以降低能耗成为捕集过程经济性需要考虑的主要因素.

5 结论

CO_2 在醇胺溶液中的溶解度与醇胺的分子结构有很大关系. 其中醇胺分子中氨基上氮原子的电负性是影响 CO_2 在溶液中溶解度的关键. 增加羟基与氨基的距离可以加强醇胺的吸收能力, 增加分子中羟基的数量会降低 CO_2 在溶液中的溶解度. 在 α 位发生取代时会产生空间位阻效应, 增强了吸收与再生时的性能. 结果表明, 溶剂的分子结构对其捕集 CO_2 的能力有明显影响, 通过分子结构的研究可合理选择 CO_2 的捕集溶剂.

致谢 本工作得到国家高技术研究发展计划(863 计划)(2008AA062301)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 费维扬, 艾宁, 陈健. 温室气体 CO₂ 的捕集和分离—分离技术面临的挑战与机遇. 化工进展, 2005, 24: 1–4
- 2 Bottoms RR(Girdler Corp.). Separating acid gases, US Patent 178390, 1930
- 3 U.S. DOE, NETL. Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan, 2006
- 4 郑碛, 董立户, 陈健, 高光华, 费维扬. CO₂ 捕集的吸收溶解度计算和过程模拟. 化工学报, 2010, 61: 1740–1746
- 5 Chakraborty AK, Bischoff KB, Astarita G, Damewood JR. Molecular orbital approach to substituent effects in amine-CO₂ interactions. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 6947–6954
- 6 Sartori G, Savage DW. Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases. *Ind Eng Chem Fundam*, 1983, 22: 239–249
- 7 Singh P, Niederer JPM, Versteeg GF. Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2007, 1: 5–10
- 8 Singh P, Versteeg GF. Structure and activity relationships for CO₂ regeneration from aqueous amine-based absorbents. *Process Saf Environ Prot*, 2008, 86: 347–359
- 9 Dong LH, Chen J, Gao GH. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 3-amino-1-propanol. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 1030–1034
- 10 Jostein G, Michael LM, Erling HS, Georgios MK. A model for estimating CO₂ solubility in aqueous alkanolamines. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 3348–3354
- 11 Kent RL, Eisenberg B. Better data for amine treating. *Hydrocarb Process*, 1976, 55: 87–90
- 12 Hu W, Chakma A. Modelling of equilibrium solubility of CO₂ and H₂S in aqueous methyl propanol (AMP) solutions. *Chem Eng Commun*, 1990, 94: 53–61
- 13 Lawson JD, Garst AW. Gas sweetening data: Equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine solutions. *J Chem Eng Data*, 1976, 21: 20–30
- 14 Jou FY, Otto FD, Mather AE. Equilibria of H₂S and CO₂ in triethanolamine solutions. *Can J Chem Eng*, 1985, 63: 122–125
- 15 Jou FY, Otto FD, Mather AE. Solubility of H₂S and CO₂ in aqueous methyldiethanol amine solutions. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1982, 21: 539–544

Study on molecular structure of alkanolamines and their CO₂ capture ability

LIU YanXin^{1,2}, DONG LiHu², MI JianGuo¹, CHEN Jian^{2*}

1 Laboratory of Computational Chemistry, Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2 State Key Laboratory of Chemical Engineering; Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: cj-dce@tsinghua.edu.cn)

Abstract: Carbon dioxide (CO₂) absorption by non-cyclic alkanolamines derived from monoethanolamine was studied to determine the relationship between their structure and CO₂ capture performance. The experiments for gas solubility of CO₂ in aqueous solutions of alkanolamines were conducted in stirred reactors at 313.15 K as the absorption temperature and at 393.15 K as the regeneration temperature, with CO₂ partial pressure from about 1 to 700 kPa. The effects of length of hydroxyl-alkyl chain, alkyl substituent on hydroxyl-alkyl chain, alkyl chain number on amino group, hydroxyl-alkyl chain number on amino group, hydroxyl group position and second hydroxyl group were discussed based on detailed experimental data. In summary, molecular structure of alkanolamines has strong effects on their CO₂ capture ability, and studies on their structures can lead to correct choice of CO₂ capture solvents.

Keywords: carbon dioxide, capture, absorption, alkanolamines