

# 二乙二醇二甲醚对胺类少水吸收剂 CO<sub>2</sub> 捕集性能及分相机理影响的研究

侯大伟

(中国大唐集团科学技术研究总院有限公司华东电力试验研究院, 安徽 合肥 230011)

**摘要:** 化学吸收法是重要的 CO<sub>2</sub> 捕集技术, 其中少水吸收剂因具有捕集速率较快、CO<sub>2</sub> 吸收负荷较高和再生能耗较低等优点而被广泛研究。以 1,3-丙二胺(DAP)/四甲基乙二胺(TMEDA)/H<sub>2</sub>O 为基础的化学吸收剂具有良好的 CO<sub>2</sub> 捕集性能, 而利用物理溶剂替换部分 H<sub>2</sub>O 所得胺类少水吸收剂可进一步降低再生能耗。在 DAP/TEMEA/H<sub>2</sub>O 中加入二乙二醇二甲醚(DMEDEG), 制得胺类少水吸收剂 DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O。研究了  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  对 DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub> 吸收、解吸性能的影响, 采用核磁共振技术和量子化学计算分析了 DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 的反应和分相机理, 并研究了 DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 的腐蚀性和再生能耗。结果表明, 将 DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 中 DAP + TEMEDA 质量分数固定为 50%, 当  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  为 1:9 时, DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 具有最大 CO<sub>2</sub> 循环负荷 (3.549 mol/kg); DAP 与 CO<sub>2</sub> 反应主要生成氨基甲酸酯 (DAPCOO<sup>-</sup>), 并且中间产物 (DAP<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>) 更容易使 TEMEDA 质子化; 一定条件下腐蚀 20# 碳钢试片 7 d, DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 的缓蚀率为 -1.035; 相同条件下, DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 的再生能耗 (4.13 GJ/t 左右) 略低于质量分数为 30% 的单乙醇胺的再生能耗 (4.20 GJ/t 左右)。

**关键词:** 胺类少水吸收剂; CO<sub>2</sub> 捕集; 二乙二醇二甲醚; 分相机理; 再生能耗

中图分类号: TQ413

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2025)04-131-09

## Study on effect of diethylene glycol dimethyl ether on CO<sub>2</sub> capture performance and phase separation mechanism of amine water-lean absorbent

HOU Dawei

(China Datang Corporation Science and Technology General Research Institute Co., Ltd., East China Electric Power Test & Research Institute, Hefei 230011, Anhui, China)

**Abstract:** Chemical absorption is an important CO<sub>2</sub> capture technology, among which water-lean absorbent has been widely studied due to their advantages of fast capture rate, high CO<sub>2</sub> absorption capacity and low regeneration energy consumption, etc. Chemical absorbent based on 1,3-diaminopropane (DAP)/tetramethylethylenediamine (TMEDA)/H<sub>2</sub>O exhibits excellent CO<sub>2</sub> capture performance, while the amine water-lean absorbent prepared by replacing part of H<sub>2</sub>O with physical solvent can further reduce regeneration energy consumption. Amine water-lean absorbent DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O was prepared by the addition of diethylene glycol dimethyl ether (DMEDEG) to DAP/TEMEA/H<sub>2</sub>O. Effect of  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  on the CO<sub>2</sub> absorption and desorption performance of DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O was investigated. Nuclear magnetic resonance (NMR) and quantum chemical calculation were used to analyze the reaction and phase-separation mechanisms of DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O. Additionally, the corrosiveness and regeneration energy consumption of DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O were studied. The results show that by fixing the DAP + TEMEDA mass fraction in DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O at 50%, DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O exhibits the maximum CO<sub>2</sub> cyclic load (3.549 mol/kg) with  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  of 1:9. The reaction between DAP and CO<sub>2</sub> mainly produces carbamate (DAPCOO<sup>-</sup>), and the intermediate product (DAP<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>) facilitates the protonation of TEMEDA. After 7 d of corrosion of 20# carbon steel sample under certain conditions, the corrosion rate of DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O is -1.035. Under certain conditions, the regeneration energy consumption of DAP/TEMEA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O (approximately 4.13 GJ/t) is slightly lower than the regeneration energy consumption (approximately 4.20 GJ/t) of monoethanolamine with mass fraction of 30%.

**Keywords:** water-lean amine absorbent; CO<sub>2</sub> capture; diethylene glycol dimethyl ether; phase separation mechanism; regeneration energy

收稿日期: 2024-08-20; 修回日期: 2024-10-13。

基金项目: 中国大唐集团科学技术研究总院有限公司华东电力试验研究院研发项目 (KY-2022-05)。

第一作者: 侯大伟 (1990—), 硕士, 工程师, 研究方向为 CO<sub>2</sub> 捕集和大气污染物治理, E-mail: houdawei17@163.com。

燃煤电厂是我国重要的电力供应源,其排放的烟气中CO<sub>2</sub>含量较高,对环境有不利影响。针对大规模燃烧后CO<sub>2</sub>捕集,工业领域通常采用物理吸附和化学吸收等方法<sup>[1-3]</sup>。其中,物理吸附主要采用活性炭<sup>[4]</sup>或钙循环技术<sup>[5]</sup>,而化学吸收主要指有机胺吸收技术<sup>[6]</sup>。有机胺(如单乙醇胺(MEA))是最成熟的化学吸收剂之一,具有CO<sub>2</sub>处理量较大、吸收率较高等优点<sup>[7-9]</sup>。然而,传统有机胺吸收剂仍然存在腐蚀性较强、传质性能较差以及解吸能耗较高等缺点<sup>[10-11]</sup>。

两相吸收剂是以复配吸收剂为基础开发的一类吸收剂,在降低再生能耗方面具有较大潜力<sup>[12-13]</sup>。张欢等<sup>[14]</sup>研究了二乙烯三胺(DETA)/三乙醇胺(TEA)两相吸收剂的吸收性能。结果表明,20%DETA/10%TEA(百分数均为质量分数,下同)的饱和CO<sub>2</sub>吸收量为3.71 mol/L,最大解吸速率为1.94 mmol/(L·min),较30%MEA分别提高了34%和170%左右<sup>[14]</sup>。然而,两相吸收剂仍存在亲脂胺损失较大等问题。少水吸收剂、无水吸收剂和离子液体吸收剂等新型两相吸收剂逐渐成为研究热点<sup>[15-16]</sup>。吕超等<sup>[17]</sup>通过添加离子液体构建了一种新型两相吸收剂,其饱和CO<sub>2</sub>吸收量为1.62 mol/kg。梁怀勇等<sup>[18]</sup>开发了羟乙基乙二胺(AEEA)/二甲基亚砜(DMSO)无水吸收剂,其CO<sub>2</sub>吸收负荷为1.40 mol/mol,并且在5次吸收-解吸循环后仍具有0.85 mol/mol CO<sub>2</sub>吸收负荷。然而,离子液体吸收剂较高的黏度阻碍了CO<sub>2</sub>在体系中传质,无水吸收剂在分相过程中易产生固体沉淀而导致管道堵塞。少水吸收剂将部分水替换为蒸发潜热较低的有机溶剂,少水吸收剂的水含量(体积分数)一般小于20%<sup>[19]</sup>。使用非水溶剂替换部分水可大幅降低少水吸收剂的再生能耗,对于改善两相吸收剂的应用性能具有重要价值<sup>[20-23]</sup>。

疏水性是影响两相吸收剂分相的重要因素,一、二级胺的疏水性越低对分相越有利。一级胺1,3-丙二胺(DAP)的log *P*值(表征物质在油水两相中分配情况的参数)为-1.42,易与其他溶剂配制成两相吸收剂。本团队曾以DAP/四甲基乙二胺(TMEDA)/二乙二醇二甲醚(DMEDEG)/H<sub>2</sub>O作为少水吸收剂用于CO<sub>2</sub>捕集<sup>[24]</sup>。然而,胺类少水吸收剂中非水溶剂与H<sub>2</sub>O质量比对吸收/解吸性能的影响,以及胺类少水吸收剂分相机理均有待深入研究。本文采用鼓泡反应装置测定DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O胺类少水吸收剂(下文简称“少水吸收剂”)的吸收、解吸性能以及分相比,利用核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C NMR)分析反应产物及反应机理,并通过量子化学计算方

法研究少水吸收剂分相机理。此外,本文还采用挂片法分析少水吸收剂的腐蚀性,并对其再生能耗进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

DAP,质量分数为98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;TMEDA,质量分数为99.9%,上海麦克林生化科技股份有限公司;DMEDEG,质量分数为99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>,体积分数均大于99.9%,南京特种气体厂有限公司。

### 1.2 少水吸收剂制备

将少水吸收剂中DAP和TMEDA的质量均固定为10 g,并按照*m*(DMEDEG):*m*(H<sub>2</sub>O)为0:10~4:6制备,即DMEDEG质量分别为0 g、2 g、4 g、6 g和8 g,对应H<sub>2</sub>O质量分别为20 g、18 g、16 g、14 g和12 g。

### 1.3 实验装置与方法

#### 1.3.1 CO<sub>2</sub>吸收与解吸实验

采用鼓泡反应装置(图1)进行CO<sub>2</sub>吸收实验。通过流量计,将流量分别为36 mL/min和264 mL/min的CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>混合成总流量为300 mL/min、CO<sub>2</sub>体积分数为12%的混合气。将混合气通入40 g少水吸收剂(40 °C)中,未被吸收的气体通过冷凝管出口依次流经水洗瓶和干燥管,以除去挥发性有机胺和水蒸气。少水吸收剂的CO<sub>2</sub>吸收负荷可通过式(1)和式(2)计算,吸收速率可通过式(3)计算。

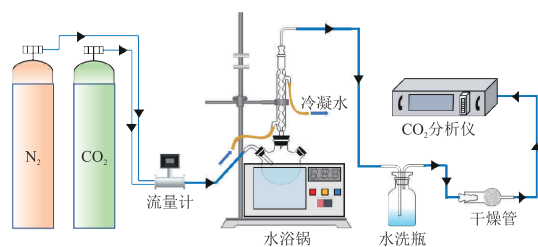


图1 鼓泡反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of bubbling reaction device

$$Q_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}} \quad (1)$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \int_0^t Q_{\text{CO}_2} dt \quad (2)$$

$$v_a = \frac{1000}{m + M_{\text{CO}_2} n_{\text{CO}_2, s}} \frac{\partial n_{\text{CO}_2, s}}{\partial t} \quad (3)$$

式中, $Q_{\text{CO}_2}$ 为单位时间内少水吸收剂CO<sub>2</sub>吸收量, mol/s;  $F_{\text{CO}_2, \text{in}}$ 为入口处CO<sub>2</sub>流量, mol/s;  $F_{\text{CO}_2, \text{out}}$ 为出口处CO<sub>2</sub>流量, mol/s;  $Y_{\text{CO}_2}$ 为CO<sub>2</sub>吸收负荷, mol/mol;  $t$ 为实验时间, s;  $v_a$ 为CO<sub>2</sub>吸收速率, mol/(kg·s);  $m$ 为少水吸收剂质量, g;  $M_{\text{CO}_2}$ 为CO<sub>2</sub>摩尔质量, 44 g/mol;

$n_{\text{CO}_2, \text{s}}$  为 CO<sub>2</sub> 瞬时吸收量, mol。

采用鼓泡反应装置(无 CO<sub>2</sub> 气瓶)进行 CO<sub>2</sub> 解吸(热解吸)实验。将吸收后的富相溶液置于 90 °C 水浴锅中进行解吸, 并启动磁力搅拌装置, 转速设为 200 r/min。向系统内通入 300 mL/min 的 N<sub>2</sub> 吹扫解吸出的 CO<sub>2</sub>。少水吸收剂的 CO<sub>2</sub> 解吸速率( $v_d$ , mol/(kg·s)) 和 CO<sub>2</sub> 循环负荷( $Z_{\text{CO}_2}$ , mol/kg) 可根据 GXH-3011 N 型红外分析仪(北京市华云分析仪器研究所)的分析结果, 分别结合式(4)和(5)进行计算。

$$v_d = \frac{1}{m} \frac{\partial n_{\text{CO}_2, \text{s}}}{\partial t} \quad (4)$$

$$Z_{\text{CO}_2} = \int_0^t v_d t dt \quad (5)$$

### 1.3.2 <sup>13</sup>C NMR 测试

取吸收饱和的吸收剂贫液和富液各 3 mL 进行 <sup>13</sup>C NMR 测试。在所取样品中加入适量氘水(质量分数为 99%)锁场。使用 400 MHz/Avance III 型核磁共振仪(Bruker 公司)测定 <sup>13</sup>C NMR 谱图, 谱图采用 MestReNova 软件进行分析。

### 1.3.3 量子化学计算

使用 ORCA 5.0 软件包进行密度泛函理论(DFT)计算<sup>[25]</sup>。在 B3LYP(BJ)/6-311++G(d, p)/SMD 水平上, 计算反应水相中中间体和过渡态的能量和几何结构, 并得到偶极矩数据。为确定连接两种过渡态所需的最小能量值, 采用本征反应坐标分析并构建最小能量路径。同时, 根据几何优化结果, 使用 Multiwfn 软件包计算独立梯度模型和静电势<sup>[26-27]</sup>。

### 1.3.4 腐蚀性测试

腐蚀性通过挂片失重法进行测试。先用砂纸打磨 20# 碳钢试片(试片), 再浸入饱和吸收液中, 恒定温度为 40 °C, 腐蚀周期为 7 d<sup>[28-29]</sup>。试片腐蚀速率( $v_c$ , mm/a)计算方法见式(6), 缓蚀率( $\eta$ )计算方法见式(7)。

$$v_c = \frac{f_1 f_2 (m_{\text{sl}} - m_{\text{bl}})}{S \rho t_c} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{v_{\text{bc}} - v_c}{v_{\text{bc}}} \quad (7)$$

式中,  $f_1$  为腐蚀时间换算因子, 8760 h/a;  $f_2$  为腐蚀深度换算因子, 10 mm/cm;  $m_{\text{sl}}$  为试片损失质量, g;  $m_{\text{bl}}$  为试片酸洗空白实验损失质量平均值, g;  $S$  为试片表面积, cm<sup>2</sup>;  $\rho$  为试片密度, g/cm<sup>3</sup>;  $t_c$  为腐蚀实验时间, h;  $v_{\text{bc}}$  为试片空白实验腐蚀速率, mm/a。

### 1.3.5 再生能耗计算

采用式(8)~式(12)计算少水吸收剂的再生能耗( $Q_{\text{reg}}$ , GJ/t)。再生能耗包括反应热  $Q_r$  (GJ/t)、显热  $Q_s$

(GJ/t) 和汽化热  $Q_v$  (GJ/t)。

$$Q_{\text{reg}} = Q_r + Q_s + Q_v \quad (8)$$

$$Q_r = \frac{\Delta H_{\text{abs}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (9)$$

$$Q_s = \frac{C_p m_{\text{rich}} \Delta T}{m_{\text{CO}_2, \text{d}}} \quad (10)$$

$$Q_v = \Delta H_{\text{vap, H}_2\text{O}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2}} \frac{1}{M_{\text{CO}_2}} \quad (11)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{s, H}_2\text{O}} \quad (12)$$

$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}} = f_3 - [f_4 / (t_d + f_5)] \quad (13)$$

式中,  $\Delta H_{\text{abs}}$  为吸收 CO<sub>2</sub> 的反应热, kJ/mol;  $C_p$  为少水吸收剂比热容, kJ/(kg·K);  $m_{\text{rich}}$  为富相质量, g;  $\Delta T$  为贫相与富相温差, 10 K;  $m_{\text{CO}_2, \text{d}}$  为解吸 CO<sub>2</sub> 质量, g;  $\Delta H_{\text{vap, H}_2\text{O}}$  为 363.15 K 下水蒸发焓, 41 kJ/mol;  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  为水蒸气分压, kPa;  $p_{\text{CO}_2}$  为 CO<sub>2</sub> 分压, kPa;  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  为富相中水物质的量分数, %;  $p_{\text{s, H}_2\text{O}}$  为水饱和蒸气压, kPa;  $t_d$  为解吸温度, °C;  $f_3$ 、 $f_4$  和  $f_5$  为安托尼方程特性常数, 分别为 7.074、1657.46 和 227.02。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$ 对少水吸收剂 CO<sub>2</sub> 捕集性能的影响

将少水吸收剂中 DAP + TMEDA 含量(质量分数)固定为 50%,  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  设置为 0:10~4:6, 研究了  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  对少水吸收剂 CO<sub>2</sub> 捕集性能的影响, 结果见图 2。由图 2 可知, 随着  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  升高, 少水吸收剂从吸收到开始发生相分离的 CO<sub>2</sub> 吸收负荷(分相负荷)逐渐降低, 而富相黏度逐渐升高。当  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  从 0:10 增大到 4:6 时, CO<sub>2</sub> 吸收负荷从 4.015 mol/kg 降至 3.570 mol/kg。这是由于  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  升高使 H<sub>2</sub>O 含量相应降低, 导致饱和少水吸收剂富相黏度升高。较高的黏度阻碍了 CO<sub>2</sub> 分子的传质过程, 因此少水吸收剂的 CO<sub>2</sub> 吸收负荷逐渐降低。CO<sub>2</sub> 循环负荷随  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  升高表现出先升高后降低的趋势, 当  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  为 1:9 时, 少水吸收剂的最大 CO<sub>2</sub> 循环负荷为 3.549 mol/kg。这是由于 DMEDEG 含量较低时, 少水吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 前后黏度变化不大, 对 CO<sub>2</sub> 分子的传质过程影响较小。随着  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  升高, 少水吸收剂分相质量比( $m$ (富相): $m$ (少水吸收剂))逐渐降低, 这说明进入贫富液换热器和再生塔的少水吸收剂富相流量越小, 越有利于降低再生能耗<sup>[30]</sup>。

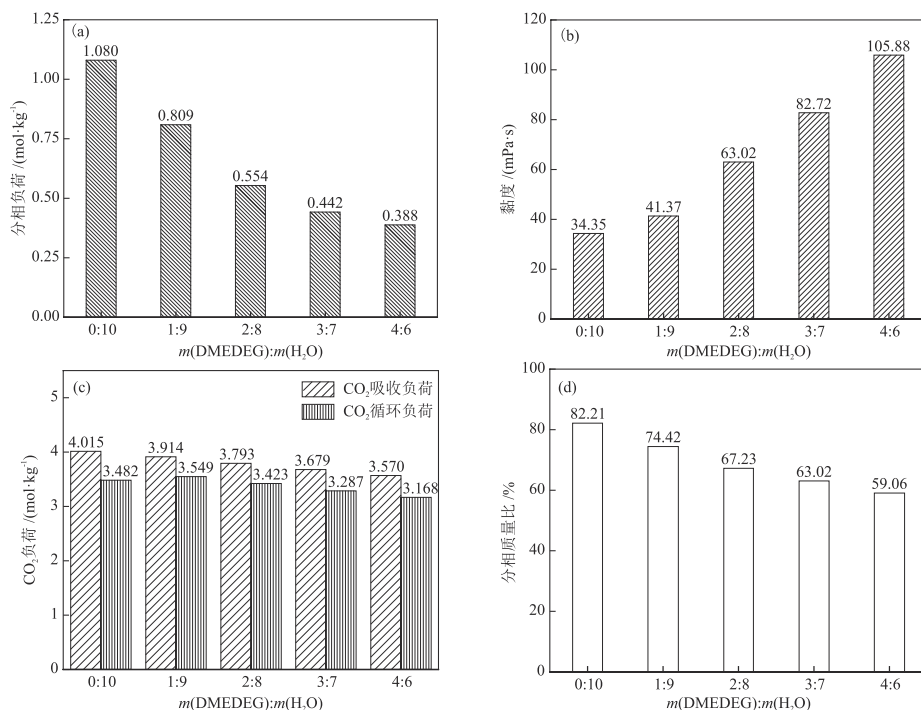


图2  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$ 对少水吸收剂  $\text{CO}_2$ 捕集性能的影响

Fig. 2 Effects of  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  on  $\text{CO}_2$  capture performances of water-lean absorbents

当少水吸收剂中当  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  超过 4:6 时,体系中会产生白色絮状沉淀进而形成固-液两相。由于固相解吸能耗较高,不适用于工业应用<sup>[31]</sup>,因此本研究只分析  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  为 0:10~4:6 时少水吸收剂的  $\text{CO}_2$  吸收、解吸性能,结果见图3。由图3(a)可知,随着  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  升高,少水吸收剂的  $\text{CO}_2$  吸收速率逐渐减慢,这是由于 DMEDEG 的加入会破坏水分子间氢键。解吸性能也是评价少水吸收剂的关键指标。由图3(b)可知,在加入 DMEDEG 前,  $\text{CO}_2$  解吸速率在初始时持续加快,这是由于富

相溶液内部温度不断升高。当大部分  $\text{CO}_2$  产物解吸完成,  $\text{CO}_2$  解吸速率逐渐减慢。随着吸收剂中  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  升高,少水吸收剂的  $\text{CO}_2$  解吸速率开始显著减慢。这是由于  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  升高使富相黏度升高,增大了分子的传质阻力;此外,循环容量的降低也间接导致了  $\text{CO}_2$  解吸速率减慢。综上可知,  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  升高会导致富相黏度升高,并降低少水吸收剂的  $\text{CO}_2$  解吸速率,因此需选择合适的  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  以提高少水吸收剂的  $\text{CO}_2$  循环负荷并降低富相体积。

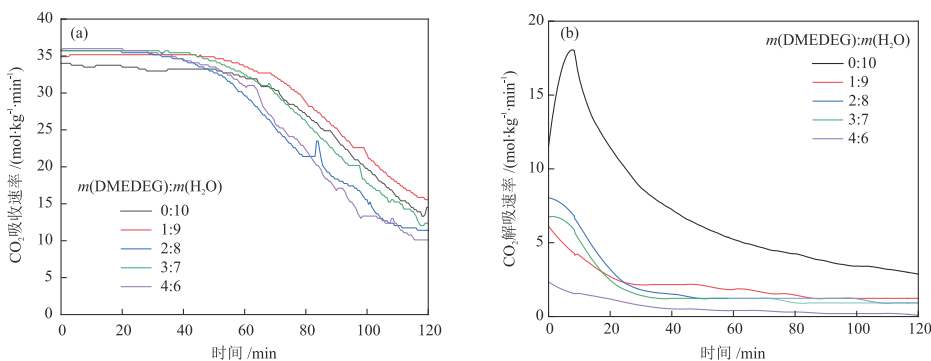


图3  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$ 对少水吸收剂  $\text{CO}_2$  吸收速率(a)和  $\text{CO}_2$  解吸速率(b)的影响

Fig. 3 Effects of  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  on absorption rates (a) and desorption rates (b) of water-lean absorbents

## 2.2 少水吸收剂的反应和分相机理分析

### 2.2.1 反应机理

为研究少水吸收剂的反应机理,分析了

$m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  为 0:10 和 1:9 的少水吸收剂反应后上、下相产物(分别记作“I 贫相、I 富相、II 贫相和 II 富相”)的  $^{13}\text{C}$  NMR 表征结果,结果见图4。一

一般而言,DAP的特征峰通常位于 $\delta = 36.7$ 和 $\delta = 39.1$ 处, TMEDA的特征峰通常位于 $\delta = 46.7$ 和 $\delta = 60.2$ 处, DMEDEG的特征峰通常位于 $\delta = 59.3$ 、 $70.1$ 和 $71.6$ 处<sup>[24]</sup>。而在图4中,反应后少水吸收剂贫相中4-C和5-C的特征峰位置有所偏移,这是由于生成了质子化胺。其中I贫相和I富相中均存在TMEDA,而DAP与CO<sub>2</sub>反应的产物则主要富集在I富相。同时,I富相中未能检测出HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的信号峰,这是由于TMEDA与质子结合生成TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>,从而促进DAP与更多CO<sub>2</sub>发生反应生成氨基甲酸酯;对于II贫相和II富相,II富相中TMEDA特征峰减弱,此时TMEDA和DMEDEG主要分布在II贫相中。

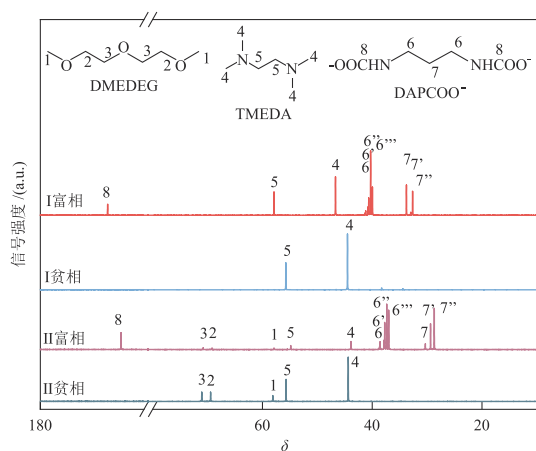
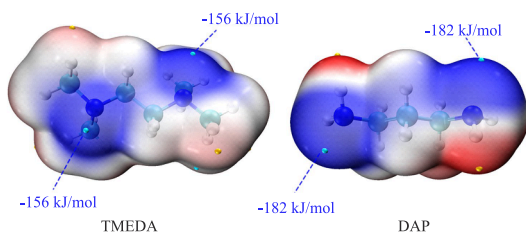


图4 少水吸收剂反应后上、下相产物的<sup>13</sup>C NMR谱图

Fig. 4 <sup>13</sup>C NMR spectra of products in up and down phases of water-lean absorbents after reaction

由<sup>13</sup>C NMR分析可知,少水吸收剂反应后主要产物为氨基甲酸酯和质子化胺,氨基甲酸酯以DAPCOO<sup>-</sup>为主,质子化胺主要是DAPH<sup>+</sup>和少量质子化叔胺TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>。TMEDA和DAP的分子表面静电势分析结果见图5。



蓝色区域代表负电荷区域;红色区域代表正电荷区域;金色和蓝色小球分别代表表面静电势最大值和最小值,本文使用最小值进行分析。

图5 TMEDA和DAP分子表面静电势分析结果

Fig. 5 Analysis results of molecular surface electrostatic potential of TMEDA and DAP

由图5可知, TMEDA中对称氮原子表面静电势为 $-156$  kJ/mol; DAP中对称氮原子表面值为 $-182$  kJ/mol。由于DAP电负性更低,因此更容易与

CO<sub>2</sub>发生反应。而TMEDA在反应过程中会接受质子形成TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>,同时TMEDA极性较弱,在相分离时多处于上相,与极性物质接触概率较低,因此产物中TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>含量较少。

为进一步分析DAP和TMEDA的反应产物,采用DFT计算研究了多种反应途径的能垒和产物能<sup>[32-33]</sup>。由图6可知,DAP先与CO<sub>2</sub>结合生成DAP<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>,所得DAP<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>有3条反应路径:(1)与TMEDA发生质子化反应生成DAPCOO<sup>-</sup>和TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>; (2)与另一个DAP发生质子化反应生成DAPCOO<sup>-</sup>和DAPH<sup>+</sup>; (3)接受质子转化为DAPCOOH。从质子转移能垒来看,DAP<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>与TMEDA形成过渡态需要 $0.46$  kJ/mol,低于质子化DAP的能垒 $1.59$  kJ/mol,因此溶液中可能出现质子化TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>和DAPH<sup>+</sup>。GAO等<sup>[34]</sup>也证实叔胺比伯胺具有更强的质子接受性能。

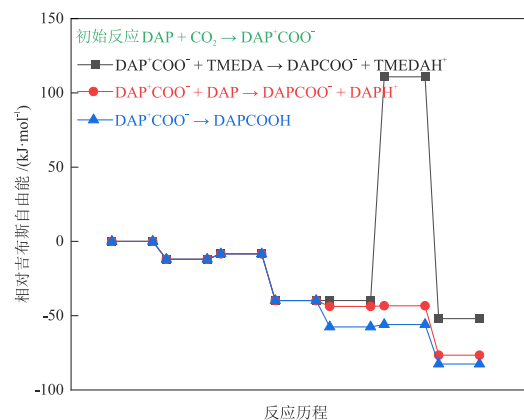


图6 DFT计算分析结果

Fig. 6 Analysis results of DFT calculation

## 2.2.2 分相机理

吸收剂的分相情况与各组分的极性差异有关<sup>[35-36]</sup>。不同物质的偶极矩见图7。

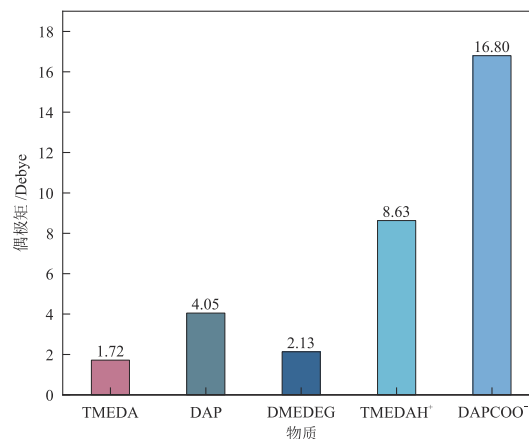


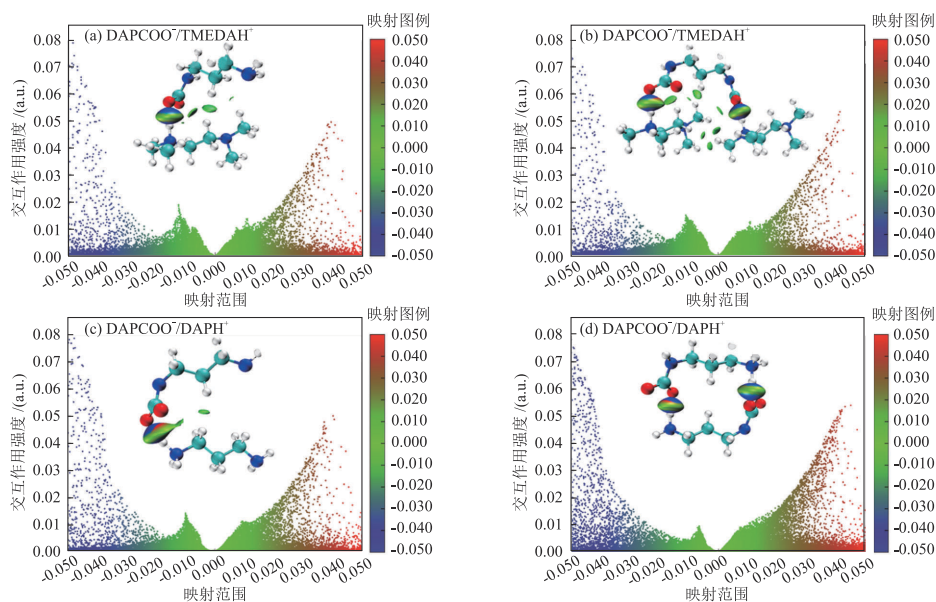
图7 不同物质的偶极矩

Fig. 7 Dipole moments of different substances

由图7可知,DAP、TMEDA和DMEDEG极性差异较小,因此3种物质可以形成互溶体系。少水吸收剂反应后生成的DAPCOO<sup>-</sup>和TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>的偶极矩分别为16.80 Debye和8.63 Debye。由于氨基甲酸酯和质子化胺等极性较高,叔胺极性较低,叔胺因组分间极性差异被排出体系另成一相。

独立梯度模型可用于分析产物间相互作用<sup>[37]</sup>。采用独立梯度模型研究了产物之间的弱相互作用,结果见图8。由图8可知,DAPCOO<sup>-</sup>/TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>和DAPCOO<sup>-</sup>/DAPH<sup>+</sup>的CO<sub>2</sub>吸收负荷为0.5 mol/mol,DAPCOO<sup>-</sup>/TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>和DAPCOO<sup>-</sup>/DAPCOO<sup>-</sup>的CO<sub>2</sub>吸收负荷为1.0 mol/mol。对于图8(a)和图8(b)的蓝色区域,随着TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>含量升高,散射密度并未发现明显变化,说明CO<sub>2</sub>吸收负荷升高对分子间作用力

影响不大;对于图8(c)和图8(d)的蓝色区域,后者的散射密度更大,说明DAPCOO<sup>-</sup>/DAPCOO<sup>-</sup>之间的相互作用中存在作用力更强的氢键。图8(a)中绿色区域散射密度高于图8(c)绿色区域,蓝色区域和红色区域散射密度接近,说明DAPCOO<sup>-</sup>/TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>和DAPCOO<sup>-</sup>/DAPH<sup>+</sup>的氢键和空间位阻效应相似,但前者的范德华力高于后者。对于图8(c)和图8(d)的绿色区域,图8(d)中散射密度较小,说明作用力从范德华力偏向于氢键,CO<sub>2</sub>吸收负荷为1.0 mol/mol时,DAPCOO<sup>-</sup>/DAPH<sup>+</sup>的氢键作用力高于DAPCOO<sup>-</sup>/TMEDA<sup>H</sup><sup>+</sup>。氢键和范德华力的共同作用使吸收产物聚集在一起,并且随着CO<sub>2</sub>吸收负荷升高,吸收产物之间的结合力无明显变化。



蓝色区域代表具有相对高电子云密度的氢键;绿色区域代表具有相对低电子云密度的范德华力;红色区域代表具有正电子云密度的空间位阻效应。

图8 产物之间弱相互作用分析结果

Fig. 8 Analysis results of weak interactions between products

### 2.3 腐蚀性分析

以质量分数为30%的MEA作为对照组,研究了DAP/TMEDA/H<sub>2</sub>O、DAP/DMEDEG/H<sub>2</sub>O和DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O ( $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})=1:9$ ,下同)吸收CO<sub>2</sub>前、后对试片的腐蚀情况,结果见图9。由图9(a)可知,吸收CO<sub>2</sub>前所有样品对试片的腐蚀都不明显,溶液仍然保持清澈状态,试片表面未见明显腐蚀痕迹。由图9(b)可知,吸收CO<sub>2</sub>后部分样品对试片产生了明显腐蚀,其中DAP/TMEDA/H<sub>2</sub>O由透明色变成红褐色,溶液变浑浊,碳钢表面出现黄色锈迹;DAP/DMEDEG/H<sub>2</sub>O变成黄色,腐蚀情况较轻,底部沉降的固体较少;DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O

腐蚀性比DAP/DMEDEG/H<sub>2</sub>O强,但弱于其他样品,溶液为红棕色;30% MEA造成的腐蚀情况较严重,溶液呈现棕色并且浑浊,底部沉降的固体较多。

不同吸收剂对应的腐蚀速率和缓蚀率见表1。由表1可知,与吸收CO<sub>2</sub>前相比,吸收剂对试片的腐蚀速率均更快,如DAP/TMEDA/H<sub>2</sub>O在吸收CO<sub>2</sub>前对试片的腐蚀速率为0.070 mm/a,吸收CO<sub>2</sub>后对试片的腐蚀速率为0.153 mm/a;吸收CO<sub>2</sub>后30% MEA的腐蚀速率高于其他3种吸收剂,但吸收CO<sub>2</sub>前30% MEA的腐蚀速率低于DAP/DMEDEG/H<sub>2</sub>O。此外,DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O的缓蚀率高于DAP/TMEDA/H<sub>2</sub>O、DAP/DMEDEG/H<sub>2</sub>O和30% MEA。

总体而言, 本文研究的少水吸收剂腐蚀性较低, 其原因在于该类型吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 后生成的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sup>+</sup> 较少, 而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sup>+</sup> 的存在会促进腐蚀反应发生, 少水吸收剂中 H<sub>2</sub>O 含量降低导致氨基甲酸酯的水解, 以及 CO<sub>2</sub> 水合反应速率减慢<sup>[38]</sup>。

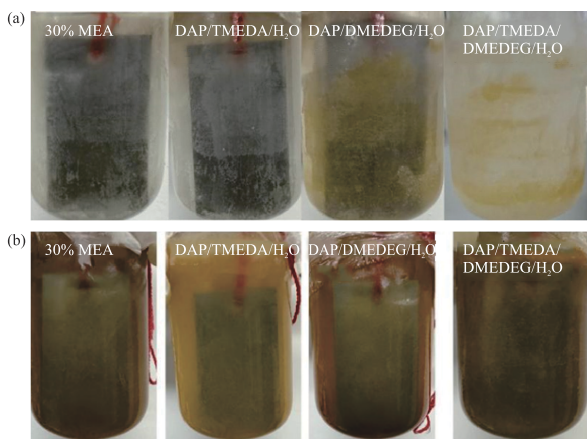


图 9 吸收 CO<sub>2</sub> 前(a)、后(b) 20#碳钢试片腐蚀情况对比

Fig. 9 Corrosion comparison of 20# carbon steel test samples before (a) and after (b) CO<sub>2</sub> absorption

表 1 不同吸收剂对应的腐蚀速率和缓蚀率

Table 1 Corrosion rates and inhibition rates corresponding to different absorbents

吸收剂	腐蚀速率 / (mm·a <sup>-1</sup> )		缓蚀率
	吸收 CO <sub>2</sub> 前	吸收 CO <sub>2</sub> 后	
DAP/TMEDA/H <sub>2</sub> O	0.153	0.070	-0.900
DAP/DMEDEG/H <sub>2</sub> O	0.164	0.117	-0.397
DAP/TMEDA/DMEDEG/H <sub>2</sub> O	0.134	0.080	-1.035
30% MEA	0.185	0.097	-0.914

### 2.4 再生能耗分析

结合文献<sup>[39-42]</sup>报道, 在相同条件下分析了少水吸收剂的再生能耗, 结果见图 10。

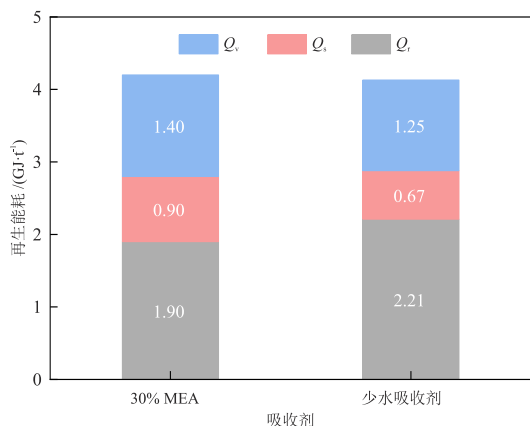


图 10 30% MEA 与少水吸收剂的再生能耗

Fig. 10 Regeneration energies of 30% MEA and water-lean absorbent

由图 10 可知, 少水吸收剂的再生能耗为 4.13 GJ/t 左右, 略低于 30% MEA 的再生能耗 (4.20 GJ/t 左右), 再生能耗的降低与少水吸收剂较低的  $Q_1$  和  $Q_2$  有关。

### 3 结论

本文以 DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 作为少水吸收剂捕集 CO<sub>2</sub>, 采用鼓泡反应器考察了  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  对该少水吸收剂 CO<sub>2</sub> 吸收、解吸以及分相性能的影响, 并对 DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 的反应、分相机理、腐蚀性和再生能耗等进行了研究, 得出如下结论。

(1) 将少水吸收剂中 DAP + TMEDA 质量分数固定为 50%, 当  $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O})$  为 1:9 时, DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 的最大 CO<sub>2</sub> 循环负荷为 3.549 mol/kg。

(2) DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O 与 CO<sub>2</sub> 反应主要生成 DAPCOO<sup>-</sup>, 并且中间产物 DAP<sup>+</sup>COO<sup>-</sup> 更容易使 TMEDA 质子化。

(3) DAP/TMEDA/DMEDEG/H<sub>2</sub>O ( $m(\text{DMEDEG}):m(\text{H}_2\text{O}) = 1:9$ ) 在一定条件下腐蚀 20# 碳钢试片 7 d, 其缓蚀率为 -1.035。

(4) 相同条件下, 少水吸收剂的再生能耗为 4.13 GJ/t 左右, 略低于 30% MEA 的再生能耗 (4.20 GJ/t 左右)。

### 参考文献

[1] YU H, LI T Y, YANG X D, et al. Hydrophobic carbon-based coating on metal tube with efficient and stable adsorption-desorption of CO<sub>2</sub> from wet flue gas [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122798.

[2] 林海周, 吴大卫, 范永春, 等. 燃煤电厂烟气 CO<sub>2</sub> 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.

LIN H Z, WU D W, FAN Y C, et al. Development progress of liquid-liquid biphasic solvents for carbon dioxide chemical absorption capture from flue gas of coal-fired power plants [J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(4): 21-30.

[3] 杨菲, 刘苗苗, 陆诗建, 等. 适用于烟气 CO<sub>2</sub> 捕集的相变吸收剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(2): 113-120.

YANG F, LIU M M, LU S J, et al. Research progress of phase change absorbents for CO<sub>2</sub> capture in flue gas [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(2): 113-120.

[4] 于航, 孟洪, 杨祥富, 等. 碳基二氧化碳吸附材料研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(11): 35-48.

YU H, MENG H, YANG X F, et al. Research progress of

- carbon dioxide adsorption by carbon-based materials [J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(11): 35-48.
- [5] 高李帆, 郑雅文, 何松, 等. 新型钙铜-联合循环燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术的工艺模拟与分析 [J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(1): 127-136.  
GAO L F, ZHENG Y W, HE S, et al. Process simulation and analysis of novel Ca and Cu-combined looping post-combustion CO<sub>2</sub> capture technology [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(1): 127-136.
- [6] ZHANG S H, SHEN Y, WANG L D, et al. Phase change solvents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: Principle, advances, and challenges [J]. *Applied Energy*, 2019, 239: 876-897.
- [7] 李德强, 张琦, 淦思瑄, 等. 化学吸收法直接空气碳捕集技术研究进展 [J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(1): 113-126.  
LI D Q, ZHANG Q, GAN S X, et al. Research progress on chemical absorption direct air carbon capture technology [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(1): 113-126.
- [8] FANG M X, YI N T, DI W T, et al. Emission and control of flue gas pollutants in CO<sub>2</sub> chemical absorption system—A review [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 93: 102904.
- [9] 汪明喜, 方梦祥, 汪楨, 等. 相变吸收剂对 CO<sub>2</sub> 吸收与再生特性 [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2013, 47(4): 662-668.  
WANG M X, FANG M X, WANG Z, et al. CO<sub>2</sub> absorption and desorption by phase transition lipophilic amine solvents [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2013, 47(4): 662-668.
- [10] 徐志成, 王淑娟, 陈昌和. 液液两相吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 的实验研究 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2013, 53(3): 336-341+352.  
XU Z C, WANG S J, CHEN C H, et al. Experimental study of CO<sub>2</sub> absorption by liquid-liquid biphasic solvents [J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2013, 53(3): 336-341+352.
- [11] 张艺峰, 王茹洁, 邱明英, 等. CO<sub>2</sub> 捕集技术的研究现状 [J]. *应用化工*, 2021, 50(4): 1082-1086.  
ZHANG Y F, WANG R J, QIU M Y, et al. CO<sub>2</sub> capture technology research status [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(4): 1082-1086.
- [12] 陆诗建, 王凤, 刘玲, 等. 烟道气 CO<sub>2</sub> 捕集用醇胺溶液降解研究进展 [J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(7): 13-22.  
LU S J, WANG F, LIU L, et al. Research progress on degradation of alcoholamine solution for CO<sub>2</sub> capture in flue gas [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(7): 13-22.
- [13] 杨静怡, 高姣丽, 曹丽琼, 等. CO<sub>2</sub> 液相吸收设备的应用现状与进展 [J]. *应用化工*, 2021, 50(11): 3095-3098.  
YANG J Y, GAO J L, CAO L Q, et al. Equipment for the liquid absorption of CO<sub>2</sub>: State of arts [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(11): 3095-3098.
- [14] 张欢, 汪丽, 叶叙, 等. 乙二烯三胺与三乙醇胺混合胺溶液 CO<sub>2</sub> 吸收剂研究 [J]. *发电技术*, 2022, 43(4): 609-617.  
ZHANG H, WANG L, YE Y, et al. Study on CO<sub>2</sub> absorbent of DETA and TEA mixed amine solution [J]. *Power Generation Technology*, 2022, 43(4): 609-617.
- [15] WANG R J, JIANG L, LI Q W, et al. Energy-saving CO<sub>2</sub> capture using sulfolane-regulated biphasic solvent [J]. *Energy*, 2020, 211: 118667.
- [16] 涂智芳, 魏建文, 周小斌. 固-液相变二氧化碳吸收剂的研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(9): 122-132.  
TU Z F, WEI J W, ZHOU X B, et al. Research progress on carbon dioxide capture using solid-liquid phase-change absorbents [J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(9): 122-132.
- [17] 吕超, 张习文, 金理健, 等. 新型两相吸收剂-离子液体系统高效捕获 CO<sub>2</sub> [J]. *化工进展*, 2023, 22(5): 1-10.  
LV C, ZHANG X W, JIN L J, et al. Efficient capture of CO<sub>2</sub> by a new biphasic solvent-ionic liquid system [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 22(5): 1-10.
- [18] 梁怀勇, 周小斌, 姚靖, 等. 羟乙基乙二胺/二甲基亚砷溶液高效捕集二氧化碳的性能及机理 [J]. *环境化学*, 2021, 40(6): 1895-1902.  
LIANG H Y, ZHOU X B, YAO J, et al. 2-(2-aminoethylamino) ethanol/dimethyl sulfoxide solution for highly-efficient carbon dioxide capture: Performance and mechanism [J]. *Environmental chemistry*, 2021, 40(6): 1895-1902.
- [19] 徐令君, 王淑娟. [Bmim][BF<sub>4</sub>]/MEA 混合水溶液吸收 CO<sub>2</sub> 的吸收性能与液液分相机理 [J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 5112-5119.  
XU L J, WANG S J. Absorption performance and stratification mechanism of biphasic CO<sub>2</sub> absorbent [Bmim][BF<sub>4</sub>]/MEA aqueous mixtures [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 5112-5119.
- [20] ZHOU X B, JING G H, LV B H, et al. Low-viscosity and efficient regeneration of carbon dioxide capture using a biphasic solvent-regulated by 2-amino-2-methyl-1-propanol [J]. *Applied Energy*, 2019, 235: 379-390.
- [21] 王凤池, 刘飞, 赵瑞, 等. 基于 DEEA/MEA 两相吸收剂的 15 万 t/年烟气 CO<sub>2</sub> 捕集工艺模拟和技术经济分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(23): 8088-8097.  
WANG F C, LIU F, ZHAO R, et al. Process simulation and techno-economic analysis on 150000 t/year CO<sub>2</sub> chemical absorption process from flue gas based on DEEA/MEA biphasic solvent [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(23): 8088-8097.
- [22] JIANG C K, CHEN H, WANG J L, et al. Phase splitting agent regulated biphasic solvent for efficient CO<sub>2</sub> capture with a low heat duty [J]. *Environment Science Technology*, 2020, 54(12): 7601-7610.
- [23] 王茹洁, 齐彩娆, 赵华君, 等. 离子液体吸收 CO<sub>2</sub> 研究进展 [J]. *应用化工*, 2022, 51(6): 1709-1712+1723.  
WANG R J, QI C R, ZHAO H J, et al. Research progress of

- ionic liquid absorbing CO<sub>2</sub> [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(6): 1709-1712+1723.
- [24] 钱新风, 李大才, 汪鑫, 等. 基于1,3-丙二胺的少水吸收剂制备及CO<sub>2</sub>吸收特性研究[J/OL]. 洁净煤技术: 1-9[2024-08-20]. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23112203.
- QIAN X F, LI D C, WANG X, et al. Study on preparation and CO<sub>2</sub> absorption characteristics of less water absorbent based on 1,3-propylenediamine [J/OL]. Clean Coal Technology: 1-9[2024-08-20]. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23112203.
- [25] PERDOMO F A, KHALIT S H, GRAHAM E J, et al. A predictive group-contribution framework for the thermodynamic modelling of CO<sub>2</sub> absorption in cyclic amines, alkyl polyamines, alkanolamines and phase-change amines: New data and SAFT- $\gamma$  Mie parameters [J]. Fluid Phase Equilibria, 2023, 566: 113635.
- [26] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33: 580-592.
- [27] MANZETTI S, LU T. The geometry and electronic structure of Aristolochic acid: Possible implications for a frozen resonance [J]. Journal Physical Organic Chemistry, 2013, 26: 473-483.
- [28] YU L C Y, CAMPBELL K L S, WILLIAMS D R. Carbon steel corrosion in piperazine-promoted blends under CO<sub>2</sub> capture conditions [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 55: 144-152.
- [29] ZHENG L F, MATIN N S, LANDON J, et al. CO<sub>2</sub> loading-dependent corrosion of carbon steel and formation of corrosion products in anoxic 30 wt.% monoethanol amine-based solutions [J]. Corrosion Science, 2016, 102: 44-54.
- [30] 刘飞. 胺基两相吸收剂捕集二氧化碳机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- LIU F. Study on mechanism of amine based biphasic solvents for CO<sub>2</sub> capture [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [31] LU T, CHEN Q X. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems[J]. Journal Computational Chemistry, 2022, 43: 539-555.
- [32] JIN L J, HOU X Y, ZHAN L X, et al. Tuning and optimization of two-phase absorbents (DEEA/AEEA/H<sub>2</sub>O) with hybrid phase splitter (*n*-butanol/DEEA) for several properties: Carbon capture, phase separation, physical properties [J]. Energy, 2024, 288: 5360-5442.
- [33] CAO F, GAO H X, XIONG Q, et al. Experimental studies on mass transfer performance for CO<sub>2</sub> absorption into aqueous N,N-dimethylethanolamine (DMEA) based solutions in a PTFE hollow fiber membrane contactor [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 82: 210-217.
- [34] GAO X Y, LI X, CHENG S Y, et al. A novel solid-liquid 'phase controllable' biphasic amine absorbent for CO<sub>2</sub> capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132932.
- [35] JIN L J, HOU X Y, ZHAN L X, et al. Capturing CO<sub>2</sub> using novel nonaqueous biphasic solvent TMEDA/MEA/DMSO: Absorption and phase splitting mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 484: 1385-8947.
- [36] WANG R J, ZHAO H J, WANG Y C, et al. Development of biphasic solvent for CO<sub>2</sub> capture by tailoring the polarity of amine solution [J]. Fuel, 2022, 325: 124885.
- [37] JIN L J, ZHAN L X, HOU X Y, et al. Solubilizer reconstructs the influences of the hydrogen-bond network of nonaqueous biphasic solvent on the absorption, phase splitting and desorption [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 1383-5866.
- [38] WU K X, ZHOU X B, WU X M, et al. Understanding the corrosion behavior of carbon steel in amino-functionalized ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture assisted by weight loss and electrochemical techniques [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 83: 216-227.
- [39] KIM H, HWANG S J, LEE K S. Novel shortcut estimation method for regeneration energy of amine solvents in an absorption-based carbon capture process [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 1478-1485.
- [40] JIANG C K, CHEN H, WANG J L, et al. Phase splitting agent regulated biphasic solvent for efficient CO<sub>2</sub> capture with a low heat duty [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54: 7601-7610.
- [41] HADRI N E, QUANG D V, GOETHEER E L V, et al. Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO<sub>2</sub> capture process [J]. Applied Energy, 2017, 185: 1433-1449.
- [42] LIANG K L, LIN Y F, LERON R B, et al. Molar heat capacity of aqueous solutions of 1,3-diaminopropane and 1,4-diaminobutane and their piperazine blends [J]. Thermochemica Acta, 2015, 616: 42-48.