

文章编号:1674-2869(2013)10-0001-05

二氧化碳捕集中 2-氨基-2-甲基-1-丙醇溶剂的热降解

汪铁林^{1, 2, 3}, 延斯·克劳斯^{1, 2}

(1. 挪威泰勒马克大学学院工学部, 泰勒马克 波什格伦 3918;

2. 挪威泰勒马克科技研究院, 泰勒马克 波什格伦 3918;

3. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)水溶液及 AMP 与其他有机胺的混合溶液被认为是一类具有商业应用前景的二氧化碳捕集吸收剂. 在使用有机胺捕集二氧化碳的工艺中, 胺的降解性质是评价胺的重要因素之一. 在密闭间歇玻璃高压釜中研究了 AMP 的热降解, 利用阳离子色谱对降解样品中 AMP 的浓度进行了测定. 在温度低于 140 °C 及氮气氛围的实验条件下, 仅仅由温度引起的 AMP 热降解可以忽略. 实验结果表明, 二氧化碳的存在能导致 AMP 明显降解, 但 AMP 降解速率比相同条件下一乙醇胺(MEA)的降解速率要低. AMP 的热降解速率随二氧化碳装载量的增大而增大. 通过气相色谱-质谱联用仪对 AMP 主要热降解产物进行了表征, 并对二氧化碳引起的 AMP 热降解的可能机理进行了讨论.

关键词: 二氧化碳捕集; 2-氨基-2-甲基-1-丙醇; 热降解; 机理

中图分类号: TQ 028.1

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.10.001

0 引 言

基于有机胺水溶液化学吸收的燃烧后二氧化碳捕集(post-combustion CO₂ capture, PCC)是一项至今研究最为深入并最具希望工业化的 CO₂ 捕集技术^[1]. 烟气和胺液于 40~70 °C 在吸收塔中逆流接触, CO₂ 被吸收. 富液在解吸塔中达到 100~150 °C 解吸并释放 CO₂. CO₂ 经过压缩至 15 MPa 后送至地质封存, 或用于其它工业过程.

一乙醇胺(monoethanolamine, MEA)溶液应用最为广泛, 尤其是从低压或常压的烟气中吸收 CO₂. 以 MEA 溶液(质量浓度 30%)为吸收剂的吸收过程也常被用做评价其他 CO₂ 捕集过程的比较基准^[2-3]. 然而, MEA 溶剂具有能耗高、易降解等缺点. 溶剂降解会导致溶剂吸收能力下降、设备腐蚀、起泡、结垢等一系列操作问题^[4]. 据估算, 在以 MEA 溶液为吸收剂的 CO₂ 捕集工艺中, 由于溶剂降解产生的费用约占总成本的 10%^[5]. 溶剂降解包括热降解和氧化降解. 在 PCC 工艺中, 溶剂有超过 1/3 的时间处于温度在 100 °C 以上的环境下, 因而有关溶剂热降解特性的研究对于溶剂选择是很有必要的.

为了降低从烟气中捕集 CO₂ 的成本, 很多公

司和科研机构都在研发新的吸收溶剂. 其中, 空间位阻胺被认为是一类具有商业应用前景的溶剂, 如 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(2-amino-2-methyl-1-propanol, AMP)水溶液及 AMP 与其他胺的混合溶液^[6-10]. 尽管有关 AMP 热降解已有报道^[11-12], 但都没有考察 CO₂ 装载量对 AMP 热降解的影响, 也没有探讨可能的降解机理. 本工作研究了 CO₂ 装载量对 AMP 热降解的影响并在分析主要降解产物的基础上对可能的降解机理进行了讨论.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

AMP(质量分数大于 99%)购自 Acros Organics; 其它试剂均购自 Sigma-Aldrich; 氮气和 CO₂(质量分数大于 99.99%)由 AGA(Oslo, Norway)提供; 实验用水均为 Milli-Q 纯化水(18.2 MΩ·cm).

反应器为带金属套头的玻璃高压釜(“miniclave steel” type 1, 200 mL), 瑞士 Büchi Glas Ulster 公司; 离子色谱仪(DX_500), 美国 Dionex 公司; 气相色谱(7890A)-质谱仪(5975C), 美国 Agilent 公司; 自动滴定仪(T50), 瑞士

收稿日期: 2013-09-24

基金项目: 挪威国家研究基金委资助项目(186944/I30; 182732/V10)

作者简介: 汪铁林(1972-), 男, 安徽怀宁人, 副教授, 博士. 研究方向: 能源与环境化工.

Mettler Toledo 公司。

1.2 AMP 热降解实验

在洗气瓶中经气体分布器向 AMP 溶液缓慢充入 CO_2 ，准确的 AMP 溶液 CO_2 装载量由滴定法^[13]测定。将 140 mL 装载了一定量 CO_2 的 AMP 溶液引入事先用氮气吹扫的反应器中。将反应器置于油浴中加热至设定温度，并将磁力转子搅拌速度定为 200 r/min。定期从液体取样口取样，样品经 Milli-Q 纯水稀释 2 000 到 3 000 倍后用离子交换色谱分析 AMP 浓度，所用分析柱为 IonPac SCS1(4 mm×250 mm)。

1.3 AMP 降解产物分析

AMP 热降解产物由 GC-MS 分析，所用色谱柱为 Agilent J&W DB-5MS 非极性柱。样品经 Milli-Q 纯水稀释 5 到 10 倍后进样分析。具体的色谱和质谱条件见参考文献[14]。

2 结果与讨论

2.1 降解速率

用于 CO_2 捕集的有机胺溶液热降解可分为仅由高温引起的降解和高温下 CO_2 引起的降解。没有装载 CO_2 ，起始浓度为 5 mol/kg 的 AMP 溶液在氮气氛围及 140 °C 的条件下，经过 4 个星期未发现 AMP 浓度有明显变化，也未检测到任何降解产物。这一结果表明至少在温度低于 140 °C 时，仅仅由高温引起的 AMP 降解可以忽略，因此后续实验都不考虑仅仅由高温引起的热降解。然而在 CO_2 存在的条件下，AMP 溶液能发生明显的降解反应。图 1 比较了两种具有不同初始 CO_2 装载量的 4.75 mol/kg AMP 水溶液分别在 135 °C 下的热降解速率。由图 1 可知，当 CO_2 初始装载量为 0.15 mol CO_2 每 mol AMP 时，经过 5 个星期，AMP 减少了 3.8%。当初始装载量提高到 0.3 mol CO_2 每 mol AMP 时，经过 5 个星期，AMP 降解了 5.5%。正与所预期的一样，AMP 降解速率随 CO_2 装载量提高而增大，但 CO_2 装载量的大小对 AMP 热降解速率的影响没有其对 MEA 的热降解速率影响大。对于 MEA 的热降解， CO_2 的装载量提高一倍，降解速率随之增高一倍^[15]。

由图 1 中的数据可知，在一定的 CO_2 装载量下，AMP 热降解呈表观一级反应。根据图 1 中的数据估算，初始 CO_2 装载量为 0.15 mol 以及 0.3 mol CO_2 每 mol AMP 热降解反应的表现一级速率常数分别为 13.1×10^{-9} 和 $18.6 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 。Freeman 等^[12]研究了初始浓度为 4.3 mol/kg AMP 水溶液在 135 °C 下的热降解，当初始装载量

为 0.4 mol CO_2 每 mol AMP 时的表现一级速率常数大约为 21×10^{-9} 。如果忽略实验中 AMP 溶液初始浓度的细小差异，这些结果表明 AMP 热降解的反应速率常数随初始 CO_2 装载量呈线性增大。高温下 CO_2 的存在能导致 AMP 溶液降解，但 AMP 溶液热降解速率比质量浓度为 30% 的 MEA 低将近 7 倍^[10]。由于反应器所允许的压力限制，本工作未能考察 AMP 溶液在高 CO_2 装载量下的热降解。

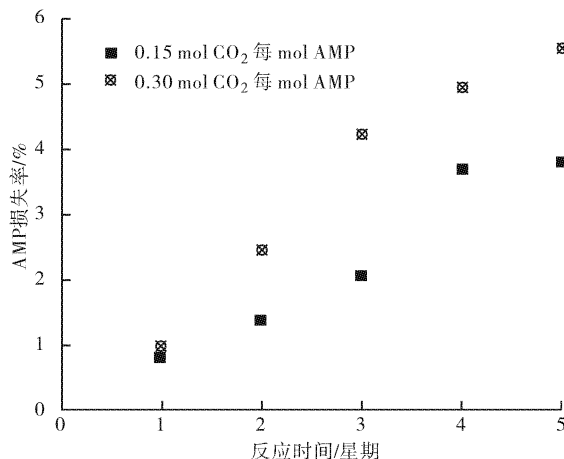


图 1 AMP 损失率随时间的变化

Fig. 1 AMP loss percent versus reaction time

注：AMP 起始浓度为 4.75 mol/kg，反应温度为 135 °C。

2.2 降解产物

AMP 溶液主要的降解产物由 GC-MS 分析。具体方法是首先通过 NIST MS Search 2.0 软件将所得降解产物质谱图与 NIST 数据库中标准质谱图进行比对以确定可能的产物，然后用标准品去鉴定这些可能的产物与标准品的停留时间以及质谱是否一致。图 2 为 AMP 热降解样品的总离子流色谱图。尽管在实验色谱条件下，峰 2 和峰 3 并没有完全分开，但这并不影响对 AMP 热降解产物的定性分析。

通过与 NIST 数据库质谱比对，峰 1 可能是 4, 4-二甲基-2-恶唑烷酮 (4, 4-dimethyl-2-oxazolidinone, DMOZD)。经 DMOZD 标准品证实，峰 2 的质谱与标样的质谱一致 (见图 3)，并且标样的停留时间与峰 2 相同。因此可以确定峰 1 是 DMOZD。

对于图 2 中的峰 2~4，未能从 NIST 质谱库中找到相匹配的物质。最高相似度均低于 20%。可能是与这些 AMP 热降解产物对应的质谱还没有录入该质谱库中。实验中所用质谱仪的离子源是电子轰击电离源(EI)。对于 EIMS，如果被分析物质分子量相对较大、极性较高，或者热稳定性低，质谱图中一般不出现分子离子峰。但是，通过对质

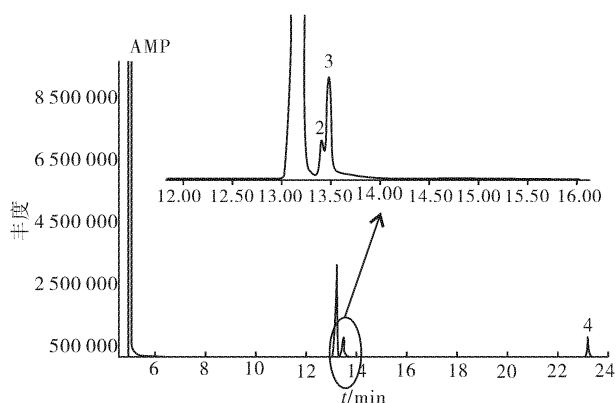


图 2 AMP 溶液在 135 °C 下降解 5 个星期的气相色谱图

Fig. 2 Chromatogram of a 4.75 mol/kg AMP aqueous solution with a loading of 0.3 mol of CO₂ per mol AMP held at 135 °C for 5 weeks

注:初始 CO₂ 装载量为 0.3 mol CO₂ 每 mol AMP,浓度为 4.75 mol/kg;DMOZD(峰 1),AMPAMP(峰 2),DMHTBI(峰 4).

谱图中碎片离子峰的分析并结合已知的关于醇胺(如 MEA)热降解的知识,还是能推测一些可能的产物.如停留时间为 13.4 min 的峰 2 可能是 N1-(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2-甲基-1,2-丙二胺(AMPAMP).将少许标准品 AMPAMP 加入到降解的 AMP 样品中,峰 2 增高且没有新峰产生. AMPAMP 标准品的停留时间也为 13.4 min,且 AMP 降解产物峰 2 的质谱与 AMPAMP 标样的质谱也吻合(见图 4).因此可以确定,峰 2 是 AMPAMP.

图 2 中峰 4 的停留时间为 23.2 min.根据对质谱图中碎片离子的分析,此降解产物可能是 4,4-二甲基-1-羟基叔丁基-2-咪唑烷酮(DMHTBI).遗憾的是,没有市售的 DMHTBI 标准品,因此无法用标准品去验证该推测.然而,Davis^[16]用离子

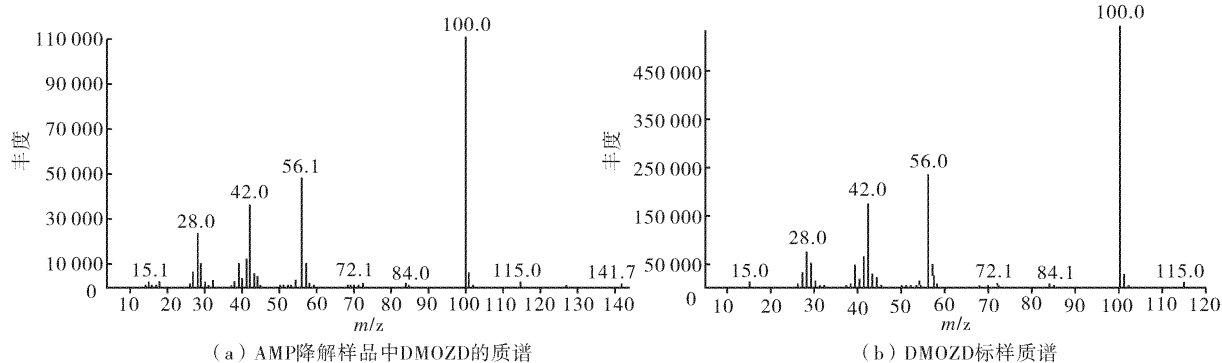


图 3 DMOZD 质谱图

Fig. 3 Mass spectra of DMOZD

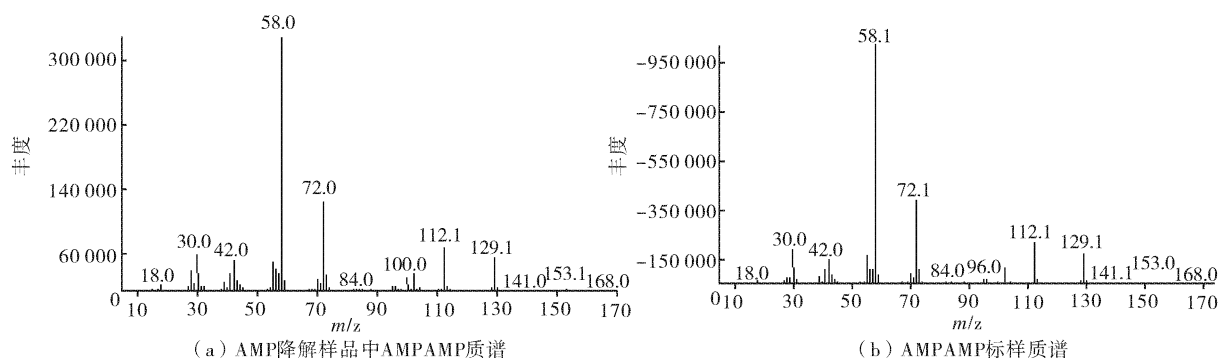


图 4 AMPAMP 质谱图

Fig. 4 Mass spectra of AMPAMP

色谱-质谱(IC-MS)在 AMP 热降解样品中检测到了质荷比(m/z)为 187 的离子峰.这是 AMP 热降解样品中存在 DMHTBI 的一个直接证据.另外,其他文献^[11,16]也报道了 AMP 热降解产物包括 DMHTBI,但都没有提供相关实验检测数据.图 3 中的峰 3 依然未知.

2.3 可能的降解机理

CO₂ 引起 MEA 热降解的主要机理是氨基甲

酸盐的聚合反应,主要中间产物是 2-恶唑烷酮(2-oxazolidinone, OZD)^[15, 17].对于 AMP 热降解,由于 N 原子邻位两个甲基的空间位阻作用,AMP 不能像 MEA 一样生成稳定的氨基甲酸盐^[18].经过氨基甲酸盐闭环生成的恶唑烷酮 DMOZD 的反应性也较低. Lepaumier 等^[19]推测 N 原子邻位两个甲基会阻碍对其邻位碳原子的亲核进攻而导致恶唑烷酮开环生成进一步加成产物.然而,本实验中

确定的降解产物和文献报道的产物表明 AMP 热降解的途径与 MEA 热降解相似. 可能的 AMP 降解途径如图 5 所示. AMP 与 CO_2 反应生成的氨基甲酸盐经过闭环生成 DMOZD. AMP 分子中的氮

原子亲核进攻导致恶唑烷酮开环生成加成产物 AMPAMP. AMPAMP 再与 CO_2 反应, 最终生成 DMHTBI.

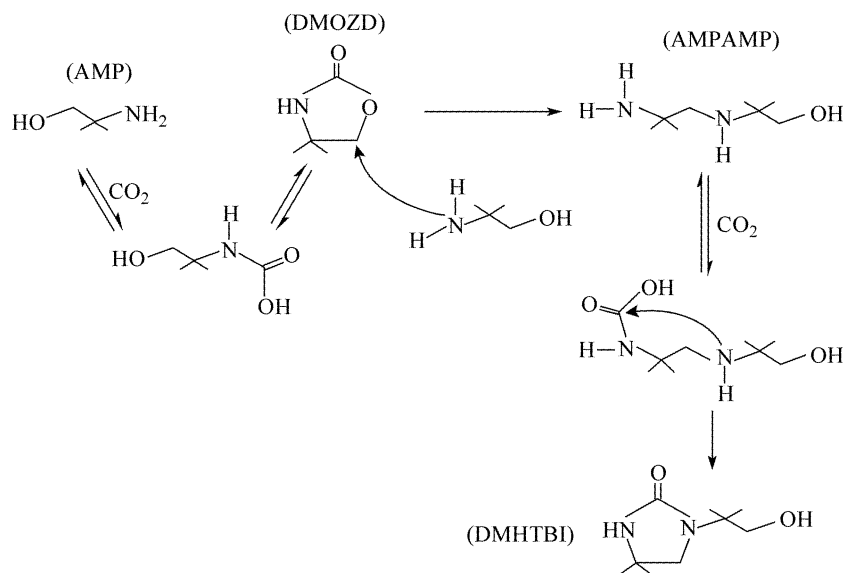


图 5 CO_2 引起 AMP 降解的可能机理

Fig. 5 Possible degradation pathway of AMP in the presence of CO_2

由于 N 原子邻位的两个甲基空间位阻作用, 在 AMP 热降解过程中生成的中间产物 DMOZD 比 MEA 热降解的中间产物 OZD 稳定, 因此很容易在 AMP 降解液中检测到 DMOZD. 同样可能由于空间位阻作用, 在 AMP 降解样品中未能观察到 AMP 三聚物和更高级的低聚物. 这些实验结果表明, 与 MEA 相比, AMP 分子中 N 原子邻位的两个甲基空间位阻作用似乎能降低 CO_2 引起的热降解反应. 但是, 这一轻度位阻作用并不能完全阻止恶唑烷酮的生成和恶唑烷酮开环反应继续生成进一步的降解产物.

3 结 语

AMP 与其他胺的混合水溶液被认为是一类具有商业前景的从烟气中捕集 CO_2 的吸收剂. 在密闭间歇反应器中研究了 AMP 热降解反应. 在实验条件下, 仅仅由温度引起的热降解可以忽略, 但 CO_2 能催化 AMP 热降解. AMP 热降解的速率随 CO_2 装载量的提高而加快. 利用 GC-MS 对降解产物进行了分析, 结果表明 AMP 的热降解途径与 MEA 相似. AMP 分子中 N 原子邻位两个甲基的空间位阻作用并不能完全阻止恶唑烷酮的生成与进一步降解. 但与 MEA 相比, AMP 通过氨基甲酸盐聚合途径的热降解明显减慢.

致 谢

感谢挪威国家研究基金委 (the Research Council of Norway) 对本工作的资助.

参考文献:

- [1] Rochelle G T. Amine scrubbing for CO_2 capture [J]. Science, 2009, 325: 1652-1654.
- [2] The IEA Greenhouse Gas R&D Programme. Emissions of substances other than CO_2 from power plants with CCS [R]. Gloucestershire: IEAGHG, 2012.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change. Special report on carbon dioxide capture and storage [R]. Geneva: IPCC, 2005.
- [4] Strazisar B R, Anderson R R, White C M. Degradation pathways for monoethanolamine in a CO_2 capture facility [J]. Energy & Fuels, 2003, 17: 1034-1039.
- [5] Rao A B, Rubin E S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO_2 capture technology for power plant greenhouse gas control [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 4467-4475.
- [6] Sartori G, Savage D W. Sterically hindered amines for CO_2 removal from flue gases [J]. Ind Eng Chem Funda, 1983, 22: 239-249.
- [7] Zhang P, Shi Y, Wei J W, et al. Regeneration of 2-

- amino-2-methyl-1-propanol used for carbon dioxide absorption [J]. *J Environ Sci*, 2008, 20: 39-44.
- [8] Mandal B P, Bandyopadhyay S S. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine [J]. *Chem Eng Sci*, 2006, 61: 5440-5447.
- [9] Aroonwilas A, Veawab A. Integration of CO₂ capture unit using blended MEA-AMP solution into coal-fired power plants [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1: 4315-4321.
- [10] Br  der P, Grimstvedt A, Mejdell T, et al. CO₂ capture into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol [J]. *Chem Eng Sci*, 2011, 66: 6193-6198.
- [11] Lepaumier H, Picq D, Carrette P-L. New amines for CO₂ capture. II. Mechanisms of amine degradation in the presence of CO₂ [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 9061-9067.
- [12] Freeman S A, Davis J, Rochelle G T. Degradation of aqueous piperazine for carbon dioxide capture [J]. *Int J Greenh Gas Con*, 2010, 4: 756-761.
- [13] Ma'mum S, Jackobsen 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]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2505-2512.
- [14] Wang T, Jens K-J. Oxidative degradation of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent for CO₂ capture [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 6529-6536.
- [15] Davis J D. Thermal degradation of aqueous amines used for carbon dioxide capture [D]. Austin: The University of Texas at Austin, 2009.
- [16] Eide-Haugmo I, Lepaumier H, Da Silva E F, et al. A study of thermal degradation of different amines and their resulting degradation products. Presented at the 1st Post Combustion Capture Conference [C]. Abu Dhabi, IEAGHG, 2011.
- [17] Gouedarda C, Picq D, Launay F, et al. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review [J]. *Int J Greenh Gas Con*, 2012, 10: 2100-2110.
- [18] Veawab A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A. Corrosion behaviour in sterically-hindered amine for CO₂ separation. Proceedings of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies [C]. Interlaken: IEAGHG, 1998: 77-84.
- [19] Lepaumier H, Picq D, Carrette P-L. Study on the degradation mechanisms of new amines in the presence of CO₂ or O₂. Proceedings of the 5th Trondheim CCS Conference [C]. Trondheim: SINTEF, 2009.

Thermal degradation of 2-Amino-2-methyl-1-propanol solvent for carbon dioxide capture

WANG Tie-lin^{1,2,3}, JENS Klaus-J^{1,2}

(1. Faculty of Technology, Telemark University College, 3918 Porsgrunn, Norway;

2. Telemark Technological R&D Institute, Porsgrunn 3918, Norway;

3. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) solution and the blends of AMP with other amines appear to be commercially attractive solvents for post-combustion carbon dioxide capture. Thermal degradation of AMP in the presence of carbon dioxide was investigated in a closed-batch reactor. Concentration of AMP in the degraded samples was measured by cation chromatography. The thermal degradation of AMP without carbon dioxide loading can be disregarded under nitrogen at temperatures less than 140 °C. However, carbon dioxide is a strong catalyst for thermal degradation of AMP. The results show the thermal degradation rate of AMP is smaller than that of monoethanolamine (MEA) at the identical conditions; the thermal degradation rate of AMP increases with increasing carbon dioxide loadings. The major degradation products including 4, 4-dimethyl-2-oxazolidinone, were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A possible degradation pathway was proposed to account for the identified products.

Key words: carbon dioxide capture; aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol; thermal degradation; mechanism

本文编辑: 张 瑞