

引文格式:任泽霖,程琨,王慧珺,等. 13种负载CO₂醇胺水溶液体系的高温氧化降解特性[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3):456-466.

REN Zelin, CHENG Kun, WANG Huijun, et al. Oxidative degradation of 13 alkanolamine-CO₂ rich liquid systems at high temperatures[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3):456-466.

13种负载CO₂醇胺水溶液体系的高温氧化降解特性

任泽霖¹, 程琨¹, 王慧珺², 陈曦², 刘颖颖³, 唐思扬¹, 鲁厚芳^{1,3}

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都; 2. 中石化碳产业科技股份有限公司, 江苏 南京;

3. 四川大学 新能源与低碳技术研究院, 四川 成都)

摘 要:【目的】醇胺吸收剂的氧化降解所导致的胺损耗制约了醇胺法CO₂捕集工艺的经济性。深入分析不同结构醇胺的氧化降解行为特征, 对于高稳定性吸收剂的筛选开发、工艺参数优化以及醇胺氧化降解机理的阐明具有指导意义。【方法】系统探究了13种负载CO₂醇胺水溶液在120℃、1.0 MPa, 纯O₂条件下的氧化降解特性。【结果】实验结果表明, 醇胺结构中的空间位阻效应是影响其氧化稳定性的关键因素, 其中N,N-二甲基乙醇胺(DMAE)和2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)由于氨基周围较强的空间位阻作用, 表现出最优异的氧化稳定性(8 h胺损失率分别为9.5%和2%), 显著低于乙醇胺(MEA)26.2%的损失率。氧化降解过程降低了体系的碱度, 其碱度损失程度与胺损失程度基本一致; 溶液pH值普遍下降1%~7%, 黏度降低0.6%~16%, 电导率显著升高, 表面张力降低, 这些物化性质的变化主要归因于降解产物有机酸的积累和醇胺分子链的断裂。所有醇胺溶液氧化降解后均检测到甲酸盐和草酸盐的生成, 乙酸盐的生成与醇胺分子结构中乙基侧链的存在密切相关。此外发现, 伯醇胺在高温氧化降解过程中, 其初级氧化产物会进一步发生分子间缩合反应, 生成更复杂的次级降解产物。

关键词: CO₂捕集; 醇胺; 氧化降解; 结构; 物化性质

中图分类号: TQ413 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20250548 **文章编号:** 1007-9432(2026)03-0456-11

Oxidative Degradation of 13 Alkanolamine-CO₂ Rich Liquid Systems at High Temperatures

REN Zelin¹, CHENG Kun¹, WANG Huijun², CHEN Xi², LIU Yingying³,
TANG Siyang¹, LU Houfang^{1,3}

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China; 2. Sinopec Carbon Industry Technology Co., Ltd, Nanjing, Jiangsu, China; 3. Institute of New Energy and Low-Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: 【Purposes】 Oxidative degradation of alkanolamine absorbents significantly limits the economical viability of CO₂ capture process. A detailed investigation into oxidative degradation behavior of alkanolamines with different molecular structures is crucial for the screen of highly stable absorbents, the optimization of process parameter, and the elucidation of degradation mechanisms. 【Meth-

收稿日期: 2025-09-30; 修回日期: 2025-11-26

第一作者: 任泽霖, 硕士研究生, (E-mail) 18903528518@163.com

通信作者: 陈曦, 博士, 副研究员, 主要从事CCUS以及碳管理研究, (E-mail) chenx.scit@sinopec.com

ods】 In this study, the oxidative degradation characteristics of 13 CO₂-loading alkanolamines were systematically examined under conditions of 120 °C and 1.0 MPa with O₂. **【Results】** The experimental results reveal that the steric hindrance effect in the alkanolamine molecular structure is a key factor influencing oxidative stability. Notably, N, N-dimethylethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol exhibit superior oxidative stability (with amine loss ratios of 9.5% and 2% after 8 h degradation, respectively) owing to the strong steric hindrance around their amino groups, significantly lower than the 26.2% loss for monoethanolamine. The oxidation degradation process reduces the alkalinity of the system, and the degree of alkalinity loss is basically the same as that of amine loss. The pH of the solutions generally decreases by 1%–7%, viscosity decreases by 0.6%–16%, conductivity increases significantly, and surface tension declines. These physicochemical changes are primarily attributed to the accumulation of organic acids and the cleavage of alkanolamine molecular chains. Furthermore, formate and oxalate are detected in all degraded alkanolamine solutions, while acetate formation is strongly correlated with the presence of ethyl side chains in the molecular structure. In addition, during the oxidative degradation of primary alkanolamine at high temperatures, its primary oxidation products undergo further intermolecular condensation reactions to generate more complex secondary degradation products.

Keywords: CO₂ capture; alkanolamines; oxidative degradation; structure; physicochemical properties

经济快速发展与环境恶化之间的矛盾已成为人类面临的最严峻挑战之一,特别是工业过程与社会活动中伴随的高CO₂排放带来的极端气候问题使二氧化碳减排成为全球关注的重要任务。目前,在众多碳捕集技术中,醇胺化学吸收法因其技术成熟、捕集效率高,已成为工业应用中最广泛采用的碳捕集方法之一^[1,2]。然而,尽管醇胺化学吸收法在技术上取得了显著进展,其经济性仍面临许多挑战,其中吸收剂损耗是重要的一方面^[3,4]。

吸收剂损耗主要包括逃逸损耗和降解损耗两类^[5]。其中,降解损耗因其对吸收剂性能的多方面影响更需引起重视。醇胺溶液的降解过程通常可分为热降解和氧化降解两种机制^[6]:热降解发生在解吸塔、再沸器等高温区域,主要受温度的影响^[7];氧化降解则是醇胺溶液在O₂作用下发生的降解,主要发生于吸收塔和换热器单元,其反应机理涉及烟气中的O₂溶解与醇胺溶液吸收CO₂后的富液体系之间的相互作用,生成热稳定盐及其他副产物^[8]。需要特别指出的是,氧化降解并非仅发生于吸收塔和换热单元。在实际过程中,烟气进入吸收塔后,部分氧气会溶解于吸收剂,并随同其进入换热器和解吸塔,胺液在流经这些高温(通常>100 °C)设备时,溶解的O₂会导致有机吸收剂发生高温氧化降解^[9]。与吸收塔条件下(40~70 °C)的氧化降解相比,换热器和解吸塔中O₂的分压远低于吸收塔,但

是高温(>100 °C)环境可能会导致更复杂的副产物和更严重的溶剂性质劣化。因此,系统研究有机胺高温氧化降解对全面评估胺溶剂在碳捕集中的稳定性至关重要。吸收剂降解不仅会降低吸收剂吸收能力,同时也改变了溶剂的理化性质,进而引发设备腐蚀、溶液发泡等一系列运行问题,最终导致系统运行维护成本显著增加^[10,11]。ALHSEINAT等^[12]的研究证实,氧化降解产生的酸性物质会降低N-甲基二乙醇胺(MDEA)溶液的表面张力,增大泡沫体积,并显著改变溶液的其他物性参数。

目前,氧化降解研究主要集中于几种常用的醇胺体系。作为碳捕集技术中应用最成熟的吸收剂,乙醇胺(MEA)和哌嗪(PZ)的氧化降解研究最为深入^[13,14]。随着新的吸收剂的不断开发,对不同结构有机胺氧化降解行为进行对比分析研究,可为筛选、设计高氧化稳定性的醇胺吸收剂提供指导,对工程应用具有重要的价值。BUVIK等^[15]在60 °C纯O₂鼓泡条件下研究了18种结构各异的胺类化合物,其氧化稳定性呈现叔胺>环状胺>空间位阻胺>伯胺/仲胺的规律。然而,关于醇胺氧化降解的研究仍存在一些不足。首先,对不同结构醇胺氧化降解行为的对比研究还不够全面。其次,现有研究大多关注吸收段60~80 °C条件下的氧化降解,而对解吸段在100 °C以上高温环境中的氧化降解过程研究较少,不利于高氧化稳定性醇胺吸收剂的筛选和开

发。LEPAUMIER等人^[16]通过比较在140℃和2MPa空气条件下,12种胺15d后的降解率、氧化降解产物,分析了该实验条件下12种胺的氧化降解路径,并认为叔胺的稳定性略高于伯胺和仲胺,空间位阻胺(AMP)也能避免形成高挥发性化合物,从而降低降解率。尽管这些研究提供了有价值的信息,但其样本覆盖范围有限,且针对高温降解机制的研究仍需结合更多类型醇胺的氧化降解数据来完善。此外,现有研究对降解过程中醇胺溶液物性变化与氧化降解的关系认识不足,不利于对工业化应用中物性监测及工艺操作提出预判。

针对上述问题,基于模拟的解吸段强制氧化降解条件(120℃、1.0MPa,纯O₂),系统考察了13种结构各异的醇胺(涵盖伯、仲、叔及位阻醇胺),建立了四类醇胺氧化降解的结构-特性关系,并系统分析氧化降解前后溶液碱度、pH值、电导率、黏度及表面张力等关键物化性质参数的变化规律。结合高效液相色谱(HPLC)、气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术表征分析了氧化降解产物,提出了多种醇胺的潜在氧化降解机制。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

乙醇胺(MEA,≥99%)、3-氨基-1-丙醇(3AP,≥99%)、异丙醇胺(1A2P,≥98%)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP,≥95%)、2-(2-氨基乙氧基)乙醇(DGA,≥99%)、2-(甲氨基)乙醇(MAE,99%)、2-(乙胺基)乙基-1-醇(EAE,≥99%)、二乙醇胺(DEA,≥99%)、2-丁氨基乙醇(BAE,≥99%)、N-甲基二乙醇胺(MDEA,≥99%)、2-二乙基氨基乙醇(DEEA,≥99%)、N,N-二甲基乙醇胺(DMAE,≥99%)、3-二甲氨基-1-丙醇(3DMA1P,≥99%)、甲烷磺酸(≥99%)均购自Adamas公司,13种醇胺的结构如图1所示。硫酸(H₂SO₄,95%~98%)、硫酸钠(Na₂SO₄,≥99%)、甲醇(AR,99%)和乙酸乙酯(AR,99%)均购自成都市科隆试剂公司。二氧化碳(CO₂,纯度99.99%)、氧气(O₂,纯度99.9%)、氮气(N₂,纯度99.99%)和氦气(He,纯度99.99%)由成都和平气体有限公司提供。

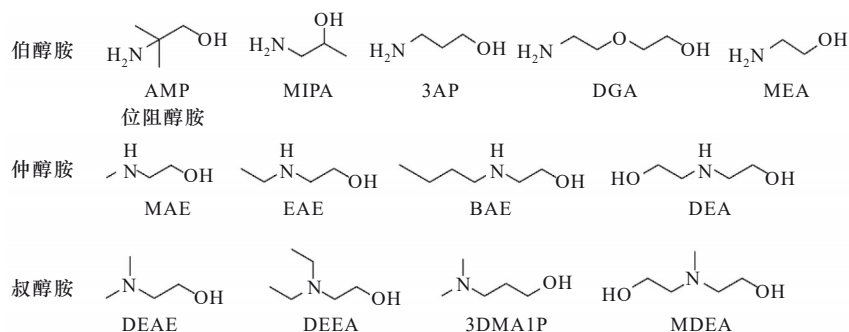


图1 13种醇胺结构图

Fig.1 Structures of 13 alkanolamines

1.2 氧化降解实验装置

氧化降解实验装置如图2所示。

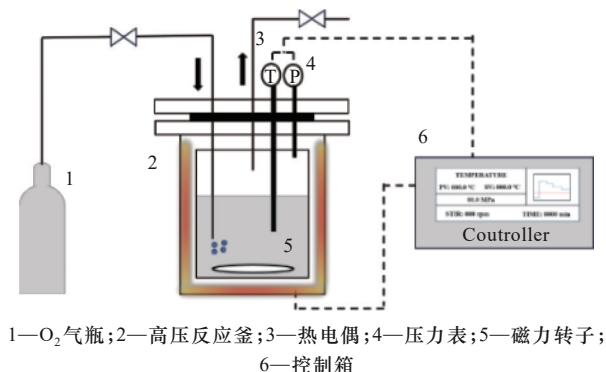


图2 氧化降解装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of oxidative degradation device

1.3 氧化降解实验流程

本研究在模拟解吸段严苛环境的加速条件下进行,设定的降解条件如下:120℃、胺浓度为2.5mol/L、初始CO₂负载量0.4molCO₂/mol amine,降解时间8h。该实验条件的确定依据如下:反应温度120℃基于工业解吸塔操作温度范围(100~145℃)设定,能在保证降解速率的同时避免考查时间内的过度降解;胺吸收剂浓度统一为2.5mol/L,以确保不同结构醇胺在相同摩尔浓度下进行公平对比;CO₂负载量设定为0.4molCO₂/mol amine,该值处于典型工业富液范围(0.3~0.5mol/mol),足以引发显著降解而又非极端条件;反应时间8h经预实验确定,可在上述加速条件下产生显著且可定量分析的降解

程度,同时兼顾实验效率。

具体的氧化降解实验流程如下:首先准确量取150 mL预负载CO₂ 0.4 mol/mol amine,胺浓度为2.5 mol/L的醇胺溶液加入高压反应釜内。随后向釜内通入1.0 MPa的纯O₂,保压10 min进行气密性检测,确认装置密封性能良好后开始正式实验。通过精密温控系统将反应体系在15 min内升温至120℃并保持恒温,同时将搅拌转速设定为400 rad/min,开始反应。反应持续时间为8 h。

1.4 醇胺溶液氧化降解评价指标测试及计算方法

1.4.1 醇胺溶液胺浓度测试及胺损失率计算方法

溶液中胺浓度定量采用配备FID检测器的Agilent 7890A气相色谱仪(CP-Sil 8 CB色谱柱),载气为高纯N₂(流速1.4 mL/min),进样量1 μL(分流比50:1,进样口温度260℃)。柱温程序:初始50℃保持2 min,15℃/min升至230℃并维持2 min。

胺损失率(α ,%)计算采用如下公式(1):

$$\alpha = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 为初始胺浓度, mol/L; c_i 为热降解后溶液中胺浓度, mol/L。

1.4.2 醇胺溶液碱度测试及碱度损失率计算方法

溶液中胺浓度定量采用配备FID检测器的Agilent 7890A气相色谱仪(CP-Sil 8 CB色谱柱),载气为高纯N₂(流速1.4 mL/min),进样量1 μL(分流比50:1,进样口温度260℃)。柱温程序:初始50℃保持2 min,15℃/min升至230℃并维持2 min。

碱度(A , mol/L)计算采用如下公式2:

$$A = \frac{2V_1 \times c_1}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_1 为稀硫酸溶液浓度, mol/L; V_1 为稀硫酸溶液消耗量, L; V_0 为胺溶液体积, L。

1.4.3 降解前后醇胺溶液pH、电导率、黏度、表面张力测定方法

pH测试采用上海雷磁PHS-3C型pH计测定。参照HJ 1147—2020标准执行。

电导率测试采用上海雷磁DDS-307A型电导率仪(量程0~200 mS/cm),参照GB 11007—89标准执行。

黏度测试采用内径为0.6 mm、黏度计常数为0.008 288 mm²/s²的乌氏黏度计进行。参照GB/T 10247—2008标准执行。

表面张力的测试方法参考国标GB/T 22237—2008,利用SFZL-A2型表面张力仪,采用铂金板法

测定样品的表面张力,该表面张力仪测量范围为0~200 mN/m,测量精度为0.01 mN/m。为确保测试准确性,整个测量过程需维持装置内部为N₂氛围。

上述所有指标均在(40.0±0.1)℃下进行测量,最终数据均取3次平行测量的算术平均值。

1.5 醇胺溶液氧化降解后评价指标测试及计算方法

1.5.1 降解后醇胺溶液中有机酸阴离子产物测试方法

溶液中有有机酸阴离子含量测试采用赛默飞U300高效液相色谱仪进行测试分析。仪器具体参数信息为:色谱柱选用Acclaim Organic Acid;流动相选择0.1 mol/L硫酸钠(Na₂SO₄),pH=2.65(甲烷磺酸调节);流速:1 mL/min;柱温:30℃;进样量为10 μL;色谱运行时间:12 min。

1.5.2 降解后醇胺溶液中产物GC-MS测试方法

溶液中降解产物定性分析主要采用Agilent 8860-5977气质联用仪(GC-MS)(HP-5 MS色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯He(流速1.2 mL/min),进样量0.2 μL(分流比10:1,进样口280℃)。质谱条件:离子源230℃。柱温程序:40℃保持2 min后以10℃/min升至220℃(1 min),最后以15℃/min升至280℃(5 min)。样品经萃取、浓缩及除水预处理后,以甲醇定容并进行GC-MS分析,所得质谱数据通过NIST标准谱库比对实现化合物定性。

2 结果与讨论

2.1 氧化降解胺损失及碱度损失分析

图3(a)为氧化降解实验8 h后13种醇胺溶液的胺损失率结果,图3(b)为13种醇胺溶液的胺损失率与碱度损失率的比对结果。

图3(a)结果表明,在120℃、1.0 MPa,纯O₂条件下,不同结构醇胺的氧化稳定性呈现出一定的差异性:叔醇胺和位阻醇胺AMP的整体稳定性优于伯醇胺与仲醇胺。除AMP和DMAE外,其余醇胺的胺损失率均超过15%,其中位阻醇胺AMP表现出最优的抗氧化性能(胺损失率仅2%)。这一差异主要源于氨基周围的空间位阻效应,其通过阻碍O₂对活性位点的攻击降低了氧化降解胺损失率^[17]。进一步分析表明,氮原子上取代基的数量和位置对氧化稳定性具有显著影响。以MEA、MAE和DMAE为例,随着氮原子上氢原子逐步被甲基取

代,氧化稳定性依次增强,DMAE的胺损失率(9.5%)显著低于MEA(26.2%)。类似地,DEA与MDEA的对比显示,氮原子上取代基增加可降低氧化降解损失率。此外,AMP(2%)的胺损失率显著低于1A2P(20.2%),说明 α -C双甲基取代结构(如AMP)比 β -C单甲基取代结构(如1A2P)具有更优的氧化稳定性。这种差异源于 α -C位点更大的空间位阻效应,其能更有效地屏蔽氨基免受 O_2 攻击^[18]。

图3(b)结果表明,氧化降解后醇胺溶液的碱度

损失率与胺损失率呈现较明显的线性关系,且两者的数值较为接近。例如,DGA溶液的胺损失率为22.0%,其碱度损失率为20.6%;DEA溶液的胺损失率为25.6%,碱度损失率为24.3%,而氧化稳定性较好的AMP和DMAE溶液,其碱度损失率均低于其各自的胺损失率。氧化降解过程中碱度损失与胺损失的高度吻合表明醇胺的氧化降解产物可能主要为酸性或中性。这一现象与醇胺热降解后产物的碱度保留形成鲜明对比^[19]。

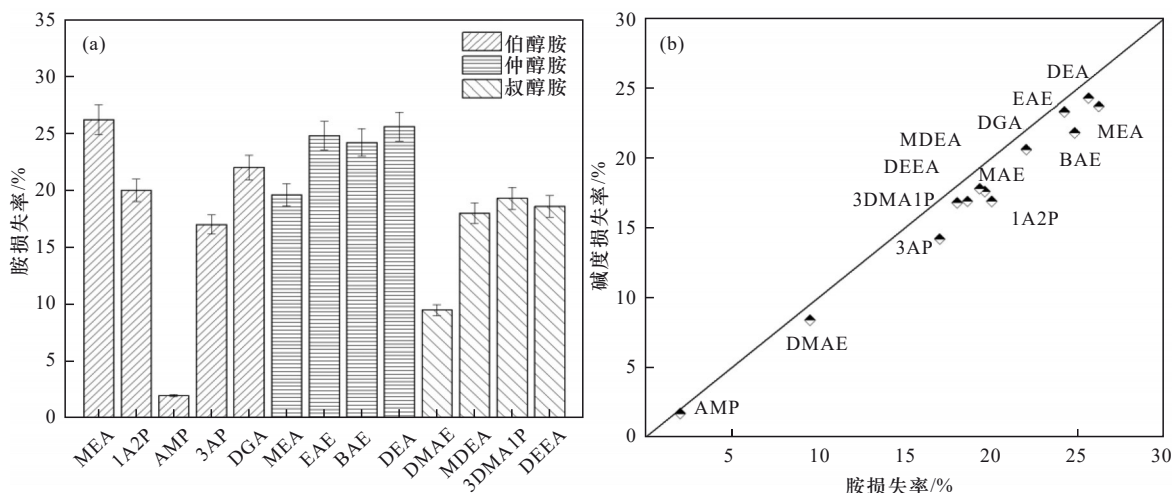


图3 13种醇胺溶液氧化降解后(a)胺损失率和(b)碱度损失率与胺损失率对比结果

Fig.3 (a)Amine loss ratio, and (b) alkalinity loss ratio and amine loss ratio comparison of 13 alkanolamine solutions after oxidative degradation

2.2 氧化降解胺损失及碱度损失分析

醇胺溶液的氧化降解不仅会造成胺成分以及碱度的损失,同时也会引起溶液其他物化性质的变化,如pH值、电导率、黏度、表面张力。在 CO_2 捕集工艺中,醇胺溶液的氧化降解会生成酸性产物并形成热稳定性盐(HSS),这一过程不仅会降低溶液的 CO_2 吸收效率,还会加速设备腐蚀^[20]。醇胺溶液氧化降解前后的pH值和电导率的变化,可以直接反映氧化降解过程中酸性物质的生成情况,进而评估溶液潜在的腐蚀风险。黏度作为工业应用中关键物性参数,对传递过程有着较大的影响。测试醇胺溶液氧化降解前后的黏度变化,对工艺优化具有重要意义。此外,醇胺溶液一旦发生降解变质,可能会导致溶液产生发泡现象,这一现象对工业运行可能带来不容忽视的影响^[21]。醇胺溶液氧化降解实验前后的表面张力变化,能够间接反映出溶液在降解前后的发泡倾向。图4显示了13种醇胺溶液氧化降解实验8 h前后,在40℃条件下测得的pH(a)、电导率(b)、黏度(c)与表面张力结果(d)。

图4(a)结果表明,所有醇胺溶液在氧化降解后均呈现不同程度的pH值下降,其中MEA、1A2P、

3AP、DGA、MAE和EAE溶液的pH值降幅超过5%。四种叔醇胺(DMAE、MDEA、3DMA1P和DEEA)溶液的pH值下降幅度较为一致,约为3%。值得注意的是,AMP溶液的pH值变化最为轻微,仅从10.47降至10.35。不同醇胺的pH值变化差异可能与其生成的有机酸种类和浓度相关。后续将通过高效液相色谱对降解产物中的有机酸进行定性和定量分析。图4(b)结果表明,所有醇胺溶液经氧化降解后电导率均呈现上升趋势,且电导率增幅与胺损失率的变化趋势基本一致。其中,胺损失率最高的MEA和DEA溶液电导率增幅最为明显,分别从初始的31.2和17.4 mS/cm上升至39.1和24.7 mS/cm。电导率上升的主要原因是氧化降解过程中产生的酸性物质在碱性条件下主要以阴离子形式存在,增加了溶液中的离子浓度。氧化降解过程中溶液电导率的升高及伴随的pH值降低现象,可能加剧醇胺吸收剂对金属设备的腐蚀倾向。研究表明,醇胺吸收剂对碳钢设备的腐蚀机理涉及析氢反应过程^[22],而溶液中氢离子浓度的增加将直接促进此类腐蚀反应的进行。实验测得13种醇胺氧化降解后pH值与电导率的变化规律进一步说明,氧化降解过

程会增强醇胺类吸收剂对塔设备的腐蚀风险。

图4(c)结果表明,所有醇胺溶液经氧化降解实验后黏度均出现不同程度下降,但黏度降幅与胺损失率之间未呈现明显相关性。其中,胺损失率最高的MEA溶液黏度从1.84 mPa·s降至1.66 mPa·s,降幅为8.1%;而胺损失率低于MEA的EAE溶液黏度却从3.59 mPa·s显著下降至2.97 mPa·s,降幅达16.2%。此外,氧化稳定性较好的AMP和DMAE溶液表现出较小的黏度变化,降幅分别为0.6%和3.3%。13种醇胺溶液氧化降解实验后黏度均呈现下降趋势,主要受以下两方面因素影响:一方面,结合电导率与pH测试结果,氧化降解产生的酸性小分子物质会质子化游离醇胺分子,占据氮原子孤对电子,从而削弱醇胺分子与水分子间的氢键作用,导致黏度降低。文献研究表明,甲酸的添加可使50% MDEA溶液黏度降低^[11]。另一方面,对醇胺溶液黏度有显著贡献的是溶液中的CO₂负载量,醇胺溶液随着CO₂负载的升高,黏度会随之增加。实

验测定了胺氧化降解率较高的MEA-H₂O-CO₂体系在氧化降解前后CO₂负载量变化,结果显示,降解后溶液的CO₂负载量由降解前的1.02 mol/L下降至0.96 mol/L,相对下降了5.9%,这可能是由于胺含量的损失导致其CO₂负载能力下降,这也是溶液黏度降低的因素之一。此外,在120℃、纯O₂环境可能使得醇胺分子C—N、C—C及C—O键断裂^[14],使得分子链缩短,同样可能会使溶液黏度有一定的下降趋势。

图4(d)结果表明,氧化降解后各醇胺溶液的表面张力未呈现一致的上升或下降趋势,且其变化与胺损失率之间无显著相关性。多数醇胺溶液在降解后表面张力出现不同程度降低,这一现象主要归因于氧化降解产生的酸性物质。这些有机酸会与醇胺分子结合,破坏原有的胺-水分子间氢键网络,削弱分子间作用力,导致表面张力降低和发泡倾向增加。此外,这类小分子物质具有强亲水性,能快速吸附至气液界面。其分子结构中羧酸基团

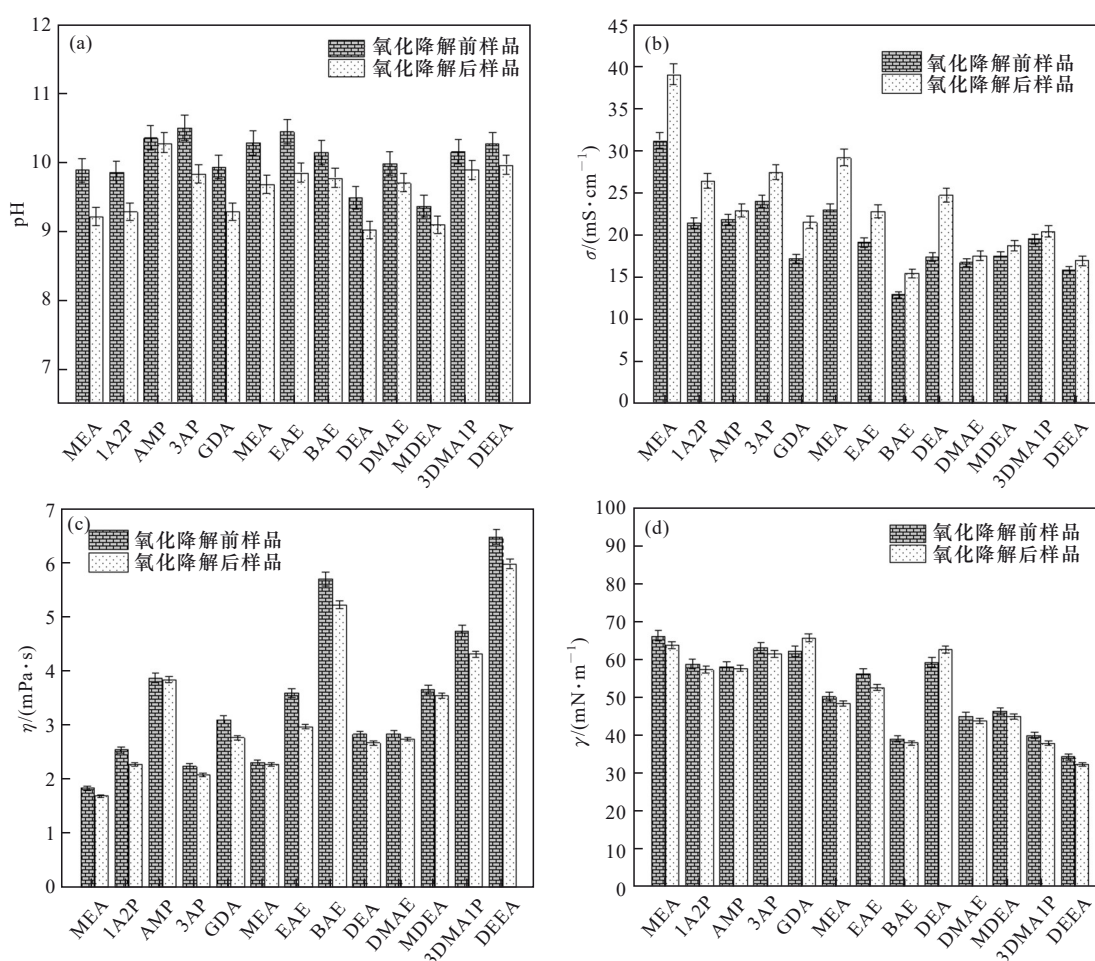


图4 13种醇胺溶液氧化降解实验8 h前后(40.0±0.1)℃下的(a)pH,(b)电导率,(c)黏度和(d)表面张力

Fig.4 Physical property data measured at (40.0±0.1)℃ before and after 8 h of oxidative degradation experiments with 13 alkanolamine solutions:

(a) pH, (b) conductivity, (c) viscosity, and (d) surface tension

($-\text{COOH}$)作为亲水头部与疏水烷基链共同构成两亲性结构,从而降低溶液表面张力^[23]。已有研究证实,有机酸的添加可使有机胺溶液表面张力降低^[12]。如图5所示,在10种氧化降解实验后表面张力降低的醇胺溶液中,具有明显发泡趋势的醇胺为EAE以及DEEA溶液。EAE、DEEA溶液在氧化降解实验后,表面张力分别较初始下降6.6%和5.9%。需要指出的是,溶液发泡性能受多种因素影响,表面张力降低是溶液发泡增强的必要条件。本文仅进行了8 h的强制氧化降解实验,在实际工业应用中,随着运行时间延长,降解产物中有机酸阴离子的持续积累可能导致溶液发泡性增强,进而引发液泛风险。

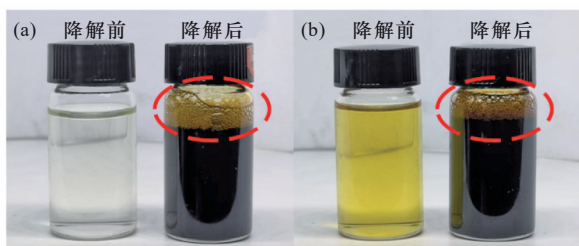


图5 氧化降解实验8 h后溶液发泡照片:(a) EAE和(b) DEEA
Fig.5 Photographs of (a)EAE and (b)DEEA solutions foaming after 8 h of oxidative degradation experiments

2.3 氧化降解后醇胺溶液热稳定性盐分析

对醇胺溶液氧化降解前后物化性质的分析表明,在碱性条件下以阴离子形式存在的有机酸会影响溶液的多种性质参数,并可能引发表泡、腐蚀等工艺问题。因此,准确测定不同醇胺氧化降解后溶液中有机酸的种类和含量,对筛选氧化稳定性优良的吸收剂具有重要价值。本文采用液相色谱,对氧化降解实验后的醇胺溶液中有机酸阴离子进行了定性和定量分析。

图6为13种醇胺溶液氧化降解实验后甲酸根(a)、乙酸根(b)以及草酸根(c)阴离子定量结果。图6结果表明,所有醇胺在历经8 h的氧化降解实验后,均生成了一定量的甲酸和草酸。除BAE和DMAE外,其余11种醇胺还生成了一定量的乙酸,乙酸、草酸的含量整体低于甲酸。其中,胺损失率最高的MEA溶液,其降解样品中的甲酸质量分数最高,达2.7%。其次是DEA溶液,甲酸质量分数为1.5%。叔醇胺和位阻醇胺AMP的甲酸质量分数相对较低,均小于0.3%。

甲酸的生成可能涉及以下途径:伯仲醇胺与 CO_2 反应形成的氨基甲酸盐结构在高温有氧条件下可能发生 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂,直接生成甲酸,如图7路径

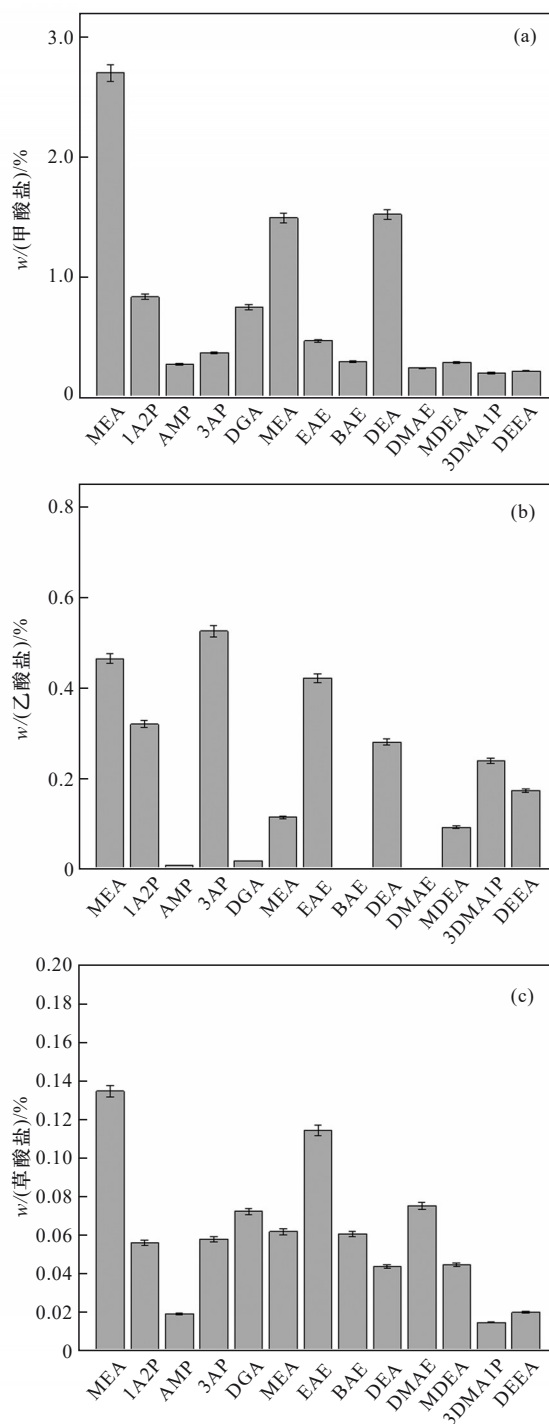


图6 13种醇胺溶液氧化降解实验8 h后溶液的(a)甲酸阴离子含量,(b)乙酸阴离子含量,(c)草酸阴离子含量
Fig.6 (a) Formate anion, (b) acetate anion and (c) oxalate anion contents of solutions after 8 h of oxidative degradation experiments with 13 alkanolamine solutions

1^[15]。醇胺分子中氨基侧链的氧化过程可能先形成醛类中间体,再经氧化或水解转化为甲酸和甲胺,如图7路径2。此外,甲酸还可能来源于醇胺氧化降解生成的乙二醇经氧化转化为草酸,再由草酸进一步氧化生成^[16,24]。对于叔醇胺,甲酸的生成源于脱烷基化后的氧化反应。虽然不同醇胺结构会导致降

吡嗪的生成主要通过以下反应路径:首先,醇胺被氧化为氨基乙醛;随后,两分子氨基乙醛通过缩合反应形成二氢吡嗪中间体;最后,二氢吡嗪经氧化脱氢生成稳定的吡嗪环结构^[28]。由于吡嗪环上氮原子的邻位和对位受氨基供电子效应影响而具有较高的电子云密度,这些位点容易受到醛类等亲电试剂的进攻,从而发生烷基化反应。反应路径如图8所

示。类似地,吡啶环的形成可能与不饱和醛类化合物的缩合反应及后续脱氢芳构化过程相关。而对于DGA溶液氧化降解生成的1,4-二氧六环,其形成机制可能是DGA分子中的醚键在120℃氧化条件下断裂,生成的乙二醇通过分子间环化反应所致。

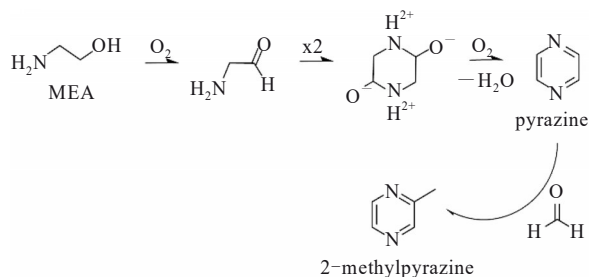


图8 吡嗪环生成路径

Fig.8 Pyrazine ring generation path

表2为4种仲醇胺MAE、EAE、BAE以及DEA,在120℃、1.0 MPa,纯O₂条件下氧化降解8 h后溶液经GC-MS分析结果。由表中产物结构特征可知,仲醇胺氧化降解后主要生成了哌啶衍生物以及腈类物质。此外,在高温环境下仲醇胺溶液吸收CO₂之后容易发生分子内缩合反应生成恶唑烷酮。哌啶衍生物的生成可能与EAE分子内缩合成环有关,醇胺分子中羟基被氧化生成酮,酮羰基与仲氨基在分子内发生亲核加成反应脱水形成哌啶环^[29]。BAE溶液氧化降解后检测到的腈类物质,可能源于C-N键断裂后氨基氧化形成氰基。

对四种叔醇胺(MDEA、DEEA、3DMA1P和DMAE)在120℃、1.0 MPa,纯O₂条件下氧化降解8 h后的溶液进行GC-MS分析时,发现谱图响应普遍较弱,产物组成复杂且匹配度较低,难以实现有效性。仅在DEEA溶液中明确鉴定出N-乙基-N-(2-羟乙基)乙酰胺,该产物可能源于氨基侧链乙基邻位碳的氧化反应。其他叔醇胺样品的GC-MS谱图因信噪比低而难以获得可靠的定性结果。这一现象可能与叔胺的特殊结构有关:由于缺少N-H键,叔胺可能会在高温氧化降解条件下生成热不稳定的物质,该类物质可能并不适用于GC-MS方法分析检测。

2.5 与文献研究的对比分析

为系统评估本工作与已有研究在醇胺氧化降解方面的异同,表3对比了不同文献中的实验条件、降解产物、物化性质变化及主要结论。由表可知,相较于已有研究,本工作首次在120℃条件下系统考察了13种结构各异的醇胺,并系统揭示了其氧化降解行为与物化性质变化规律,尤其明确了空间位

表2 仲醇胺氧化降解实验8 h后GC-MS产物检测结果

Table 2 GC-MS products after 8 h of secondary amine oxidative degradations

胺	保留时间/min	产物名称	结构式
MAE	10.877	3-甲基-2-恶唑烷酮	
	11.441	4-羟基哌啶	
	18.009	羟乙醛	
EAE	11.690	2-甲基-4-羟基哌啶	
	3.455	正丁腈	
	3.716	2-甲基-2-丁烯腈	
BAE	4.155	2-甲基丁腈	
	5.466	丁醛肟	
	8.893	1-丁基吡咯	
	8.943	2-乙基-2-己烯醛	
	14.408	3-丁基-2-恶唑烷酮	
DEA	4.654	(R)-3-吡咯烷醇	
	16.667	3-(2-羟乙基)-2-恶唑烷酮	

阻对氧化稳定性的关键影响。

3 结论

本文在120℃、1.0 MPa,纯O₂及0.4 mol CO₂/mol amine条件下,系统研究了13种不同结构醇胺(伯、仲、叔及位阻醇胺)的氧化降解行为,得到以下主要结论:

1)醇胺分子中,氮原子取代基数目的增加以及氨基周围空间位阻效应的增强均可显著提升抗氧化稳定性。从结构差异来看,伯/仲醇胺主要通过氨基甲酸酯C-N键断裂及侧链氧化生成有机酸,而叔醇胺则需经历脱烷基化反应才能形成羧酸。值得注意的是,甲酸和草酸是所有醇胺结构共有的降解产物,而分子结构中引入乙基侧链会促进乙酸的生成。GC-MS分析进一步揭示了伯醇胺在降解过程的另一路径:初级氧化产物通过分子间缩合形成杂环(如吡嗪、哌啶)的复杂反应过程。

2)氧化降解产物特征导致13种醇胺碱度损失

表 3 本研究与文献关于醇胺氧化降解研究的对比
Table 3 Comparison between this work and literature on oxidative degradation of alkanolamines

文献	温度/℃	吸收剂	主要降解产物	物化性质	主要研究结果
[12]	25	MDEA	乙酸, 辛酸等有机酸	密度、表面张力	辛酸使体系密度略增;有机酸降低了体系表面张力
[15]	60	18种结构多样的胺,如: MEA, MDEA, AMP, PZ, DEEA等	甲酸、乙酸、草酸、氨、挥发性胺类(如甲胺)	未研究	稳定性顺序:叔胺 > 环状胺 > 空间位阻胺 > 伯胺/仲胺
[16]	140	12种乙醇胺和乙二胺,如:MEA, MDEA, DEA, AMP, TMEDA等	甲酸、乙酸、乙二醇酸、草酸、哌嗪酮类、挥发性胺(氨、甲胺、二甲胺等)	未研究	氧化稳定性顺序叔胺 > 仲胺 > 伯胺,在 140℃下,MDEA(叔胺)降解率低于 MEA(伯胺)
[30]	理论计算 (未指定实验温度)	MEA	甲酸、乙酸、草酸、草酰胺、1-(2-羟乙基)咪唑(HEI)、N-(2-羟乙基)甲酰胺(HEF)、N-(2-羟乙基)乙酰胺(HEA)、哌嗪酮类(如羟乙基哌嗪酮)	未研究	主要产物类型:羧酸盐(甲酸盐、乙酸盐、草酸盐)、醛类、氨及热稳定性盐

率与胺损失率高度线性相关,说明醇胺氧化降解产物均失去碱性。氧化降解引起溶液物性变化:pH值降低源于酸性降解产物的解离;电导率升高由羧酸根浓度增加主导;黏度下降与分子链断裂及有机酸破坏醇胺-水氢键网络相关;表面张力降低归因于有机酸对胺-水分子间氢键作用的干扰及其对气液界面性质的显著影响。

本文通过系统分析不同结构醇胺的氧化降解行为共性及差异,以及降解后醇胺溶液物化性质的变化规律,不仅丰富了醇胺降解机制的理论框架,也为开发针对性的降解抑制策略和新型抑制剂设计提供了重要依据。同时,也为工业醇胺溶液体系的性能监测和运行状态评估提供了明确的指标依据。

参考文献:

[1] WU H,ZHANG X,WU Q.Research progress of carbon capture technology based on alcohol amine solution [J].Separation and Purification Technology,2024,333:125715.

[2] ELHADRI N,QUANG D V,GOETHEER E L V, et al.Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process [J].Applied Energy,2017,185:1433-1449.

[3] ASIF M,SULEMAN M,HAQ I, et al.Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption and hybrid system:current status and challenges [J].Greenhouse Gases:Science and Technology,2018,8(6):998-1031.

[4] REYNOLDS A J,VERHEYEN T V,ADELOJU S B, et al.Monoethanolamine degradation during pilot-scale post-combustion capture of CO₂ from a brown coal-fired power station [J].Energy & Fuels,2015,29(11):7441-7455.

[5] BUVIK V,HOISÆTER K K,VEVELSTAD S J, et al.A review of degradation and emissions in post-combustion CO₂ capture pilot plants[J].International Journal of Greenhouse Gas Control,2021,106:103246.

[6] 陆诗建,王凤,刘玲,等.烟道气CO₂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 CO₂ capture in flue gas [J].Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering,2024,49(7):13-22.

[7] FREEMAN S A.Thermal degradation and oxidation of aqueous piperazine for carbon dioxide capture [D].Austin:The University of Texas at Austin,2011.

[8] FYTIANOS G,UCAR S,GRIMSTVEDT A, et al.Corrosion and degradation in MEA based post-combustion CO₂ capture [J].International Journal of Greenhouse Gas Control,2016,46:48-56.

[9] CLOSMANN F,ROCHELLE G T.Degradation of aqueous methyldiethanolamine by temperature and oxygen cycling [J].Energy Procedia,2011,4:23-8.

[10] MORKEN A K,PEDERSEN S,KLEPPE E R, et al.Degradation and emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ technology centre mongstad [J].Energy Procedia,2017,114:1245-1262.

[11] GOUEDARD C,PICQ D,LAUNAY F, et al.Amine degradation in CO₂ capture.I.a review [J].International Journal of Greenhouse Gas Control,2012,10:244-270.

[12] ALHSEINAT E,PAL P,GANESAN A, et al.Effect of MDEA degradation products on foaming behavior and physical properties of aqueous MDEA solutions [J].International Journal of Greenhouse Gas Control,2015,37:280-286.

[13] WU Y,ROCHELLE G T.Effects of carbon treating on piperazine oxidation in pilot plant testing of PZAS™[J].International

- Journal of Greenhouse Gas Control, 2021, 112: 103502.
- [14] SUPAP T, SAIWAN C, IDEM R, et al. Part 2: Solvent management: solvent stability and amine degradation in CO₂ capture processes [J]. Carbon Management, 2011, 2(5): 551-566.
- [15] BUVIK V, VEVELSTAD S J, BRAKSTAD O G, et al. Stability of structurally varied aqueous amines for CO₂ capture [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(15): 5627-5638.
- [16] LEPAUMIER H, PICQ D, CARRETTE P L. New amines for CO₂ capture. II. oxidative degradation mechanisms [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(20): 9068-9075.
- [17] 沈超, 李瑶瑶, 刘颖颖, 等. DMBA-DEEA-水三元吸收剂的 CO₂ 吸收解吸特性 [J]. 现代化工, 2017, 37(6): 141-145.
SHEN C, LI Y Y, LIU Y Y, et al. Absorption and desorption performances of DMBA-DEEA-water against CO₂ [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(6): 141-145.
- [18] LIU Q, LUO T, YIN Y, et al. Oxidative stability of structurally varied amines for post-combustion CO₂ capture [J]. Chemical Engineering Science, 2024, 299: 120458.
- [19] OUYANG Y, LIU Q, LUO T, et al. Experimental and computational study of the thermal degradation of primary amines used in CO₂ capture [J]. Chemical Engineering Science, 2024, 288: 119786.
- [20] BAYATI B, MIRSEKARI M, VEISY A, et al. Removal of HSS from industrial amine solution by anionic resin (case study: Ilam gas refinery) [J]. Chemical Papers, 2018, 73(2): 491-500.
- [21] HERNANDEZ NARCISO C R, MARTINEZ C G, O'CONNELL B, et al. Thermophysical behavior of carbonated aqueous solutions containing monoethanolamine and degradation products [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2024, 69(10): 3435-3449.
- [22] 杜芳琼, 吴秋莹, 王渊, 等. 醇胺法脱碳系统腐蚀与防护研究进展 [J]. 精细石油化工, 2023, 40(4): 72-76.
DU F Q, WU Q Y, WANG Y, et al. Research progress on corrosion and protection of alkanolamine decarburization system [J]. Speciality Petrochemicals, 2023, 40(4): 72-76.
- [23] SHAHOUNI R, ABBASI M, AKRAMI M. A comprehensive review on control and mitigating the foam formation in amine-based solvents [J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2024, 19: 100618.
- [24] DUMÉL, SCHOLES C, STEVENS G, et al. Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 10: 443-455.
- [25] SUPAP T, IDEM R, TONTIWACHWUTHIKUL P. Mechanism of formation of heat stable salts (HSSs) and their roles in further degradation of monoethanolamine during CO₂ capture from flue gas streams [J]. Energy Procedia, 2011, 4: 591-598.
- [26] 李光要, 程正载, 王涵鼎, 等. 乙醛酸的氧气-硝酸联合氧化制备及快速分析 [J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2019, 40(2): 100-104.
LI G Y, CHENG Z Z, WANG H D, et al. Preparation and rapid analysis of oxygen-nitric acid combined oxidation of glyoxylic acid [J]. Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 40(2): 100-104.
- [27] DA S, E F, LEPAUMIER H, GRIMSTVEDT A, et al. Understanding 2-ethanolamine degradation in postcombustion CO₂ capture [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(41): 13329-13338.
- [28] REY A, GOUEDARD C, LEDIRAC N, et al. Amine degradation in CO₂ capture. 2. new degradation products of MEA. pyrazine and alkylpyrazines: Analysis, mechanism of formation and toxicity [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 19: 576-583.
- [29] NIPHAKIS M J, TURUNEN B J, GEORG G I. Synthesis of 6- and 7-membered cyclic enaminones: scope and mechanism [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2010, 75(20): 6793-6805.
- [30] VEVELSTAD S J, EIDE-HAUGMO I, SILVA E F D A, et al. Degradation of MEA: a theoretical study [J]. Energy Procedia, 2011, 4: 1608-1615.

(编辑:贾丽红)