

β -环糊精包合物抑制 AEEA 烟气碳捕集降解研究

夏颖^{1,2}, 陆诗建^{1,2*}, 康国俊^{1,2}, 刘玲^{1,2}, 华凯敏^{1,2}, 马艳辉³, 杨菲^{1,2}, 侯婷^{1,2}, 于畅^{1,2}

(¹ 中国矿业大学江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室, 江苏 徐州 221008; ² 中国矿业大学碳中和研究院, 江苏 徐州 221008; ³ 河南心连心化学工业集团股份有限公司, 河南 新乡 453700)

摘要: 化学吸收法是目前最具规模化应用的 CO₂ 捕集技术之一, 但胺吸收剂在捕集过程中易降解, 导致捕集成本增加。相比于传统单乙醇胺 (MEA), N-(2-羟乙基) 乙二胺 (AEEA) 具有 CO₂ 吸收量高和反应速率快等优点。然而 AEEA 在含氧环境下易降解的问题限制了其进一步应用。针对 AEEA 开展了负载 CO₂、高温和高 O₂ 分压条件下的降解实验研究, 开发了采用 β -环糊精 (β -CD) 作为载体包合带有活性羟基的酚类作为 AEEA 体系的降解抑制剂, 分析添加降解抑制剂前后 AEEA 的性能变化, 提出了“物理包合-化学协同-自由基还原”抑制氧化降解的协同方法。研究发现, 随降解时间的延长, 空白 AEEA 的 CO₂ 吸收/解吸性能和降解率呈阶梯式下降趋势。而添加 0.1 wt% β -CD 包合物后, CO₂ 吸收量提高 131.03%, 解吸量提高 58.49%。

关键词: 二氧化碳捕集; AEEA; 降解; β -环糊精; 包合物; 吸收

中图分类号: TQ

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-16

Study on inhibition of AEEA degradation in flue gas carbon capture by β -cyclodextrin inclusion complexes

XIA Ying^{1,2}, LU Shijian^{1,2*}, KANG Guojun^{1,2}, LIU Ling^{1,2}, HUA Kaimin^{1,2}, MA Yanhui³, YANG Fei^{1,2}, HOU Ting^{1,2}, YU Chang^{1,2}

(¹ Jiangsu Key Laboratory of Coal-based Greenhouse Gas Control and Utilization, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu, China; ² Carbon Neutrality Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu China; ³ Henan Xinlianxin Chemical Industry Group Co., Ltd., Xinxiang 453700, Henan, China)

Abstract: Chemical absorption is one of the most scalable CO₂ capture technologies currently available, yet amine absorbents are prone to degradation during the capture process, leading to increased costs. Compared with conventional monoethanolamine (MEA), N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (AEEA) offers advantages such as higher CO₂ absorption capacity and faster reaction rate. However, its susceptibility to degradation in oxygen-containing environments limits further application. To address this, degradation experiments were conducted on AEEA under CO₂ loaded, high temperature, and high O₂ partial pressure conditions. A degradation inhibitor was developed using β -cyclodextrin (β -CD) as a carrier to encapsulate phenols containing active hydroxyl groups for the AEEA system. Performance changes of AEEA before and after adding the inhibitor were analyzed, and a

收稿日期: 2025-11-25 修回日期: 2026-01-07

通信作者: 陆诗建 (1984-), 男, 博士, 研究员, lushijian@cumt.edu.cn

第一作者: 夏颖 (2001-), 女, 硕士研究生, ts24040151p31@cumt.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划 (2025YFE0117000); 浙江省科技计划 (2023C03156); 中央高校基本业务费项目 (2023KYJD1004); 社会发展-碳达峰碳中和科技创新专项资金 (BE2023852)

引用本文: 夏颖, 陆诗建, 康国俊, 刘玲, 华凯敏, 马艳辉, 杨菲, 侯婷, 于畅. β -环糊精包合物抑制 AEEA 烟气碳捕集降解研究[J]. 化工学报, DOI: 10.11949/0438-1157.20251315

Citation: Xia Ying, Lu Shijian, Kang Guojun, Liu Ling, Hua Kaimin, Ma Yanhui, Yang Fei, Hou Ting, Yu Chang. Study on inhibition of AEEA degradation in flue gas carbon capture by β -cyclodextrin inclusion complexes[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438-1157.20251315

synergistic approach termed "physical encapsulation - chemical synergy - free radical reduction" was proposed to suppress oxidative degradation. The results showed that with prolonged degradation time, the CO₂ absorption/desorption performance and degradation rate of blank AEEA declined in a stepwise manner. In contrast, after adding 0.1 wt% of the β -CD inclusion complex, the CO₂ absorption capacity increased by 131.03%, and the desorption capacity increased by 58.49%.

Keywords: CO₂ capture; AEEA; degradation; β -cyclodextrin; inclusion complex; absorption

引 言

醇胺化学吸收法是当前主要的烟气碳捕集技术,其中吸收剂的选用是关键。相比于传统单乙醇胺(MEA)吸收剂,N-(2-羟乙基)乙二胺(AEEA)具有CO₂吸收量高和反应速率快等优点,作为主吸收剂在国内多个示范工程中获得应用^[1]。但由于烟气中含有氧,在CO₂捕集过程中,AEEA等有机胺吸收剂因长期暴露于高温、富氧及金属离子催化环境下,易发生氧化降解,导致吸收效率下降、运行成本增加^[2-4]。降解不仅极大消耗有机胺吸收剂,还会产生腐蚀性降解产物,影响系统稳定性^[5-6]。针对有机胺吸收剂的降解,一般采用加入降解抑制剂的方法增强溶液抗氧化降解性能^[7-8]。因此,开发高效的降解抑制剂以延缓有机胺降解、提高有机胺吸收剂使用寿命,已成为碳捕集技术优化的重要研究方向。

降解抑制剂可通过清除自由基(如链终止型抗氧化剂),钝化金属表面(如氧化膜型缓蚀剂),捕获溶解氧(如氧气捕获剂)和螯合金属离子(如金属离子捕获剂)等作用机理抑制降解反应的进行^[9-11]。如偏钒酸钠等氧化膜型缓蚀剂优先与溶液中O₂反应,在金属设备表面形成致密氧化膜,减少金属离子溶出及催化活性^[12]。如酒石酸盐等金属离子捕获剂通过螯合Fe²⁺、Cu²⁺等金属离子,阻断金属离子对自由基反应的催化作用^[7]。如甲醛、亚硫酸钠、碳酰肼和抗坏血酸(VC)等氧气捕获剂通过快速消耗溶解氧,抑制氧化降解^[13]。受阻酚类和芳胺类化合物是以捕获聚合物过氧自由基为主要功能的链终止型抗氧化剂,又称“过氧自由基($\cdot$ OOH)捕获剂”。其中受阻酚类由于毒性低、颜色污染小、相容性强等显著特点正不断取代芳胺作为抗氧化剂,如双酚A(BPA)和百里酚等链终止型抗氧化剂通过提供H原子捕获过氧自由基($\cdot$ OOH),终止氧化链反应^[14]。顾光临等^[12]研究发现,添加1.0 wt%偏钒酸钠可使20 wt% MEA在120℃、0.4 MPa O₂下降解4 h后降解损失降低40%。黄宇辉等^[7]研究发现添加5 mmol/L EDTA可使MEA

在65℃、0.5 MPa气体(15% CO₂+85% O₂)压力下的降解率从12%降至5%。

环糊精(CD)衍生物作为重要的天然分子基抑制剂,在氧化降解抑制方面具有优势。其中 β -CD由于溶解度低、价格低廉和腔体尺寸合适等优点,比其他类型的CD受到更多关注^[15-17]。核心在于其独特的“外亲水、内疏水”的锥台状结构,这一结构使其能像“分子胶囊”一样,在不改变客体化学结构的前提下,将许多不溶于水、性质不稳定的疏水性功能分子包裹在空腔内形成包合物(IC)^[18-19]。这样不仅大幅提高难溶物质的溶解度和生物利用度,还能有效保护客体分子免受光、氧、热的破坏,提高稳定性,降低不良气味、刺激性与毒性。且 β -CD的空腔尺寸恰到好处,与众多常见功能分子匹配度极高,加之其本身具有良好的生物相容性且可通过化学修饰进一步优化性能,因此 β -CD在制药及环保等众多领域均成为了不可或缺的基础材料^[20-21]。Garnero等^[22]发现羟丙基- β -环糊精和三乙醇胺都能与抗坏血酸形成复合物,并不同程度地提高其水溶液稳定性。BPA可以通过与醇胺的协同作用,有效提升吸收剂的热稳定性。由于BPA分子中的酚羟基与醇胺分子末端的氨基或羟基之间可形成稳定的分子间氢键,从而显著提高其热分解的活化能,抑制了其在高温下的分子链断裂^[23]。抗坏血酸(VC)作为一种强还原剂,能够高效地清除溶解氧及其衍生物活性氧自由基,这些自由基是引发氧化降解链式反应的起始因子。VC通过牺牲自身,迅速向这些自由基提供电子,使其猝灭失活,从而在氧化反应初期就阻断了链式反应的传播与增长^[24-25]。

尽管降解抑制剂研究取得一定进展,但仍面临诸多问题:如抗降解机制不明确、多因素(温度、O₂分压、CO₂负载量)耦合下的抑制剂的剂性能需进一步量化、长期稳定性不足、部分抑制剂(如EDTA)易被热分解或氧化失效、经济性与环保性平衡和铬酸盐等高效但有毒,需开发绿色替代品^[26-27]。本文以30 wt% AEEA水溶液为胺吸收体系,采用带有酚羟基

的BPA、带有活性羟基的大分子多糖的 β -CD以及VC作为降解抑制剂组分,以 β -CD为基础物质利用重结晶、物理混合等方法制备多组分降解抑制剂,探究添加不同降解抑制剂在满负载 CO_2 、 120°C 和 1.0 MPa O_2 压力下的 CO_2 吸收/解吸量、 CO_2 饱和担载量、AEEA有效浓度、AEEA降解率、相对碱度和pH、密度和粘度变化规律,通过气质联用仪对主要降解产物进行精细解析,厘清降解途径,提出抑制降解方法。

1 实验材料和方法

1.1 材料

AEEA($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ON}_2$, 99%)、双酚A($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 99%)、 β 环糊精($\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$, 99%)、甲烷磺酸($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 98%)、硫酸(H_2SO_4 , 98%)和抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 98%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。所有溶液均使用去离子水配制。 CO_2 (99.99%)和 O_2 (99.99%)气体

由徐州特气厂提供。

1.2 β -环糊精复配型降解抑制剂的制备

β -CD可通过疏水空腔包合客体分子形成IC,显著提高其水溶性和化学稳定性。以 β -CD为基础物质采用重结晶法和物理混合法分别与BPA、VC以等摩尔比混合制备 β -CD-BPA、 β -CD-VC、 β -CD-BPA-VC、 β -CD+BPA+VC,采用物理混合法制备了BPA+VC。

重结晶法制备具体步骤如图1所示:先将 β -CD、VC分别溶于蒸馏水中,BPA溶于乙醇水溶液中($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:9$)。然后将 β -CD溶液分别和BPA、VC溶液在烧杯中逐渐混合(其它溶液加入到 β -CD中),在 60°C 下加热6 h放置冷却至室温,置于 4°C 下冷却结晶12 h,过滤所得结晶,在 55°C 的真空干燥箱中干燥10 h,并将收集到的固体白色结晶储存。形成的IC结晶率均在50%以上,其中 β -CD-BPA-VC的结晶率为57.3%。

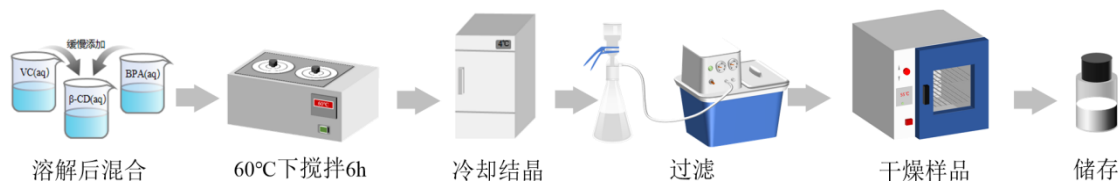


图1 β -CD-BPA-VC制备过程图

Fig.1 Preparation process diagram of β -CD-BPA-VC

1.3 表征仪器

(1)气质联用仪(Agilent8890/5977B,美国安捷伦仪器公司)分析降解产物种类。AEEA脱水后,使用甲醇稀释50倍,通过 $10\ \mu\text{L}$ 注射器将稀释液注入色谱中,采用带有 N_2 载气的J&W HP-5ms超高惰性气相色谱柱($30\text{ m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$)在初始柱温为 60°C ,反应时间为2 min,以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 180°C ,并保持2 min,后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 300°C 并保持10 min的升温程序下分离降解产物。

(2)阳离子色谱仪(CIC-D-100,青岛盛瀚色谱技术有限公司)分析AEEA降解率。使用去离子水将AEEA稀释5000倍,采用配备有SH-CS-17分析柱($4 \times 250\text{ mm}$)、SH-GP-17保护柱($4 \times 50\text{ mm}$)、电导检测器和SHY-C-5阳离子抑制器的Shine CIC-D100系统分析AEEA降解率。

(3)傅里叶变换红外光谱仪及显微红外系统(VERTEX80V,德国布鲁克公司)分析物质的化学成

分和分子结构。

(4)全数字化核磁共振谱仪(AVANCE III HD,德国布鲁克公司)鉴定化合物结构。 ^1H NMR使用AVANCE III HD波谱仪在600 MHz下进行鉴定。化合物纯组分的NMR波谱在二甲基亚砜- d_6 (DMSO- d_6)中配置。化学位移(δ)以ppm为单位(ppm指百万分之一,用以表示化学位移大小)。

(5)pH计(PHS-3E,上海仪电科仪)测量 20°C 下AEEA的pH。

(6)液体密度仪(AR-120Y,广东宏拓器科技有限公司)测量室温下AEEA密度。

(7)数字式粘度计(NDJ-5S,德卡精密量仪有限公司)测量在室温下AEEA粘度。

1.4 降解实验

(1)降解前处理:30 wt% AEEA在满负载 CO_2 条件下进行降解实验。AEEA在自行搭建的 CO_2 吸收装置中进行满负载 CO_2 实验。如图2所示,反应容器为500 mL三口烧瓶,油浴温度由油浴锅控制, CO_2

进气流量由质量流量计控制,秒表记录反应时间,湿式流量计记录出气累计流量,当CO₂进气累计流量=出气累计流量时,判定吸收剂达到CO₂饱和负载。取350 mL的30 wt% AEEA溶液于三口烧瓶中,在油浴锅温度为40℃,CO₂进气流量为450 mL/min的条件下吸收180 min,达到胺吸收剂满负载CO₂,负载量约为3.15 molCO₂/L溶液。

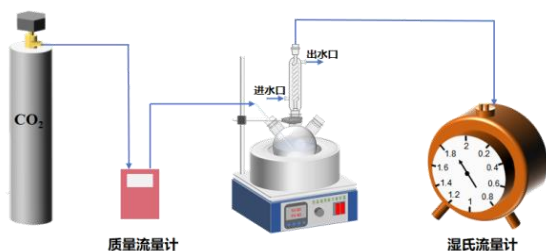


图2 CO₂吸收解吸装置

Fig.2 CO₂ absorption and desorption device

(2)降解:在降解实验前检查反应釜气密性。分别向350 mL上述CO₂满负载溶液中不添加/添加微量降解抑制剂后置于500 mL聚四氟乙烯内衬中,密封在Micro-Reactor反应釜(YZPR-500,上海岩征实验有限公司)中进行降解实验。向反应釜中冲入1.0 MPa O₂,维持釜内温度393.15 K,釜内磁力搅拌转速600 RPM。样品降解总试验周期为14天,分别在第3、6、10和14天等待反应釜内温度降至室温后再进行取样操作,且每次取样后重新向反应釜内冲入1.0 MPa O₂继续实验。

1.5 评价方法

1.5.1 CO₂吸收量 在AEEA的CO₂吸收性能评价前,将AEEA在上图2装置中进行预处理,在油浴锅温度为130℃,CO₂进气流量为0时进行CO₂解吸实验,当湿式流量计指针5 min不转动时,解吸结束,即预处理结束。待上述溶液密封放凉后在上图2装置中进行油浴锅温度为40℃,CO₂进气流量为200 mL/min的CO₂吸收实验,当CO₂进气累计流量等出气累计流量时,AEEA达到饱和状态。CO₂吸收量由式1计算

$$\beta_1 = (V_{\text{inlet}} \times t - V_{\text{outlet}}) / (1000 \times V_m \times V_{\text{solution}}) \quad (1)$$

式中, β_1 (molCO₂/Lsolution)为CO₂吸收量,t(min)为吸收时间, V_{outlet} (mL)为出口积累体积, $V_{\text{inlet/min}}$ (mL/min)为进气流量, V_m (L/mol)为实验温度下CO₂标准摩尔体积, V_{solution} (mL)为AEEA体积。

1.5.2 CO₂解吸量 AEEA结束CO₂吸收实验后关闭CO₂进气,设置油浴锅温度为130℃,在升温过程

中开始CO₂解吸实验,当湿式流量计指针5 min不转动时,解吸结束。CO₂解吸量由式2计算

$$\beta_2 = V_{\text{outlet}} / (1000 \times V_m \times V_{\text{solution}}) \quad (2)$$

式中, V_{outlet} (mL)为出口积累体积, β_2 (mol CO₂/Lsolution)为CO₂解吸量, V_m (L/mol)为实验温度下CO₂标准摩尔体积, V_{solution} (mL)为AEEA体积。

1.5.3 AEEA降解率 AEEA降解率采用阳离子色谱检测计算所得。AEEA浓度是在8 mmol·L⁻¹甲磺酸淋洗液浓度,0.6 mL/min淋洗液流量,30 mA抑制器电流及35℃池温和柱温的条件下定量测量。实验运行参数下AEEA浓度和峰面积的校正公式是通过浓度分别为5、10、25、50和100 mg·L⁻¹的AEEA标准品得到。降解一定时间的AEEA通过代入校正公式可得出相应峰面积对应的浓度大小。AEEA降解率由式3计算

$$DR = (C_0 - C) / C_0 \quad (3)$$

式中,DR(%)为AEEA降解率,C₀表示新鲜溶液AEEA浓度(ppm),C表示降解n天AEEA中AEEA浓度(ppm)。

1.5.4 相对碱度 AEEA碱度采用滴定法测量(如图3所示)。取0.5 mL AEEA于离心管中,在磁力搅拌下使用0.05 mol/L稀硫酸(H₂SO₄)进行滴定,滴定过程采用Seven compact pH计判断滴定终点,当pH = 8.2达到滴定终点,记录H₂SO₄溶液的消耗量。AEEA相对碱度由式5计算

$$A = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} / g_{\text{solution}} \quad (4)$$

$$AR = A_n / A_0 \quad (5)$$

式中,A(mol H₂SO₄/g solution)为碱度, $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为H₂SO₄物质的量(mol), g_{solution} 为AEEA质量,AR为相对碱度, A_n 为降解n天AEEA碱度(mol H₂SO₄/g solution), A_0 为新鲜溶液碱度(mol H₂SO₄/g solution)。

2 实验结果与讨论

2.1 AEEA降解性能变化

胺吸收剂在典型工业操作条件下降解是个很缓慢的现象。为了缩短实验周期,在不改变反应机制的情况下,可采用比工业应用更高的纯O₂压力,极大提高胺吸收剂降解速率。胺吸收剂降解会导致CO₂吸收/解吸量和CO₂饱和担载量下降、胺吸收剂损失和理化性质变化,本文针对满负载CO₂的30 wt% AEEA溶液在1.0 MPa O₂压力下开展降解实验研究,延续了先前做的部分工作^[28]。图4是不同降

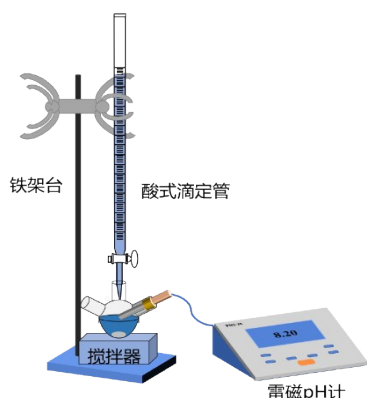


图3 相对碱度滴定装置图

Fig.3 Relative alkalinity titration device diagram

解时间下 AEEA 降解性能变化图。

图 4a 是不同降解时间下 AEEA 在 40℃ 的 CO₂ 吸收量变化图,随着降解时间的延长,AEEA 的 CO₂ 吸收量呈阶梯式趋势下降,相比于未降解时分别降低了 7.05%、38.59%、43.98% 和 87.97%。图 4b 是不同降解时间下 AEEA 在 130℃ 的 CO₂ 解吸量变化图,同样随着降解时间的延长,AEEA 的 CO₂ 解吸量也呈阶梯式趋势下降,相比于未降解时分别降低了 11.02%、41.34%、46.46% 和 79.13%。这可能是因为初始降解时间较短,降解产物较少,所以初始 CO₂ 吸收/解吸量降低率较小,而随着降解时间的延长,降解产物不断地增加,CO₂ 吸收/解吸量降低率会不断增大。图 4c 是不同降解时间下 AEEA 的 CO₂ 担载量,测得 AEEA 未降解时的 CO₂ 饱和吸收量为 3.15 molCO₂/L 溶液,利用滴定法测得 CO₂ 饱和担载量为 3.18 molCO₂/L 溶液,误差<1%。随着降解时间的延长,初始负载 3.18 molCO₂/L 溶液的 AEEA 溶液在降解过程中负载的 CO₂ 近似呈线性趋势减少。图 4d 是不同降解时间下 AEEA 浓度变化,利用阳离子色谱仪器测得稀释后 AEEA 初始浓度为 40.84×10⁴ ppm,随着降解时间的延长,AEEA 浓度近乎呈线性趋势减少。图 4e 是不同降解时间下 AEEA 的降解率变化曲线,第 3、6、10 和 14 天的 AEEA 降解率分别为 36.58%、58.92%、73.93% 和 94.47%,随着降解时间的延长,AEEA 降解率近乎呈线性趋势增大,说明 AEEA 含量在降解过程中近乎呈线性趋势减小。随着降解时间的延长,AEEA 降解严重。AEEA 含量近乎呈直线式趋势减少,CO₂ 吸收/解吸量呈阶梯式趋势下降,两者下降趋势不同可能是因为 AEEA 降解生成的一些降解产物也具有一定的 CO₂ 吸收解吸能力,因此降解过程中 AEEA 含量大幅减少时,AEEA

的 CO₂ 吸收/解吸量未必也大幅减少,但整体趋势相同,AEEA 的 CO₂ 吸收/解吸量随着降解时间的延长不断减少,降解 14 天后 AEEA 几乎完全降解。

图 4f 是不同降解时间下 AEEA 宏观图像颜色变化图,由最初 AEEA 满负载 CO₂ 后溶液的淡黄色加深成降解 14 天后的红黑色。图 4g 是不同降解时间下 AEEA 相对碱度/pH 变化曲线,随降解时间延长,AEEA 相对碱度和 pH 均几乎呈线性趋势减小,且两者下降程度基本保持一致。这可能是因为相对碱度和 pH 都用于描述溶液的碱性强弱,在一般情况下,相对碱度较高的溶液往往具有较高的 pH 值,因此两者变化趋势大致相同。而随着降解时间的延长,AEEA 相对碱度/pH 不断减小,可能是因为 AEEA 或碱性降解产物接受质子形成铵盐被消耗以及酸性降解产物释放质子等原因导致。图 4h 是不同降解时间下 AEEA 粘度/密度变化曲线,AEEA 粘度随降解时间近乎呈线性趋势减小,这可能是因为高温降解条件下加速了高分子量物质的分子链断裂、AEEA 含量的降低和低粘度降解产物的生成导致,而密度基本维持在 1 g/cm³,这可能是由于胺吸收剂中主要成分是水,且在降解过程中降解产物始终溶解在胺液中,未形成新相,因此密度变化很小。

2.2 AEEA 降解机理研究

2.2.1 主要降解产物 使用气质联用色谱仪定性分析降解产物种类和相对丰度,考察降解产物可能的形成路径。图 5 是不同降解时间下空白降解液气质色谱图,AEEA 和主要降解产物相对丰度变化图,先前研究已有详细结果^[28]。图 5a 是不同降解时间下气质色谱图,对于新鲜溶液可在 6.7 min 左右检测到 AEEA 特征峰,且无其它杂峰。而空白样的 AEEA 峰面积随降解时间的延长不断减少,并逐渐产生多类降解产物,降解 3 天后可在 13.2、13.5 和 14.4 min 左右检测到降解产物 1、2 和 3 的生成,降解 6 天后降解产物 1、2 和 3 的含量增加,且在 10.2 和 13.7 min 左右检测到新降解产物 4 和 5 的生成,降解 10 天后降解产物 1、2、3、4 和 5 的含量进一步增加,降解 14 天后未检测到 AEEA 出峰,降解产物 1 和 3 的含量增长到最大,且在 7.3、8.1、8.5、9.8 和 11.6 min 左右检测到新降解产物 6、7、8、9 和 10 的生成。

图 5b 是不同降解时间下 AEEA 和主要降解产物 1、3 的相对丰度变化图。空白样中 AEEA 含量在降解过程中不断减少,降解 14 天几乎完全降解,主

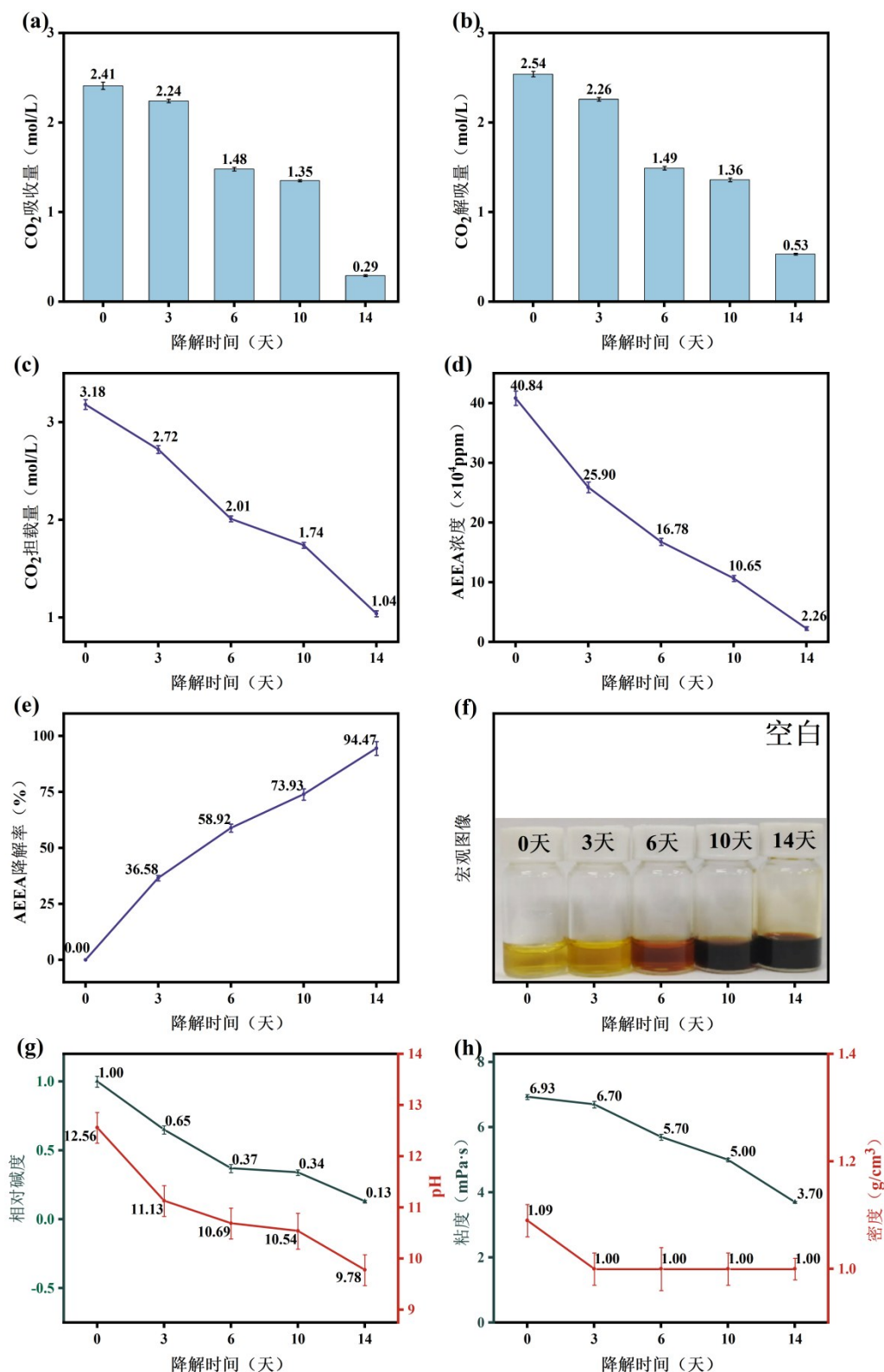


图4 AEEA的CO₂捕集性能和理化性质随降解时间变化图:(a) CO₂吸收量;(b) CO₂解吸量;(c) CO₂担载量;(d) AEEA浓度;(e) AEEA降解率;(f) 宏观图像;(g) 相对碱度和pH;(h) 粘度和密度

Fig.4 CO₂ capture performance and physicochemical properties of AEEA with degradation time: (a) CO₂ absorption capacity; (b) CO₂ desorption capacity; (c) CO₂ loading capacity; (d) AEEA concentration; (e) AEEA degradation rate; (f) Macroscopic images; (g) Relative alkalinity and pH; (h) Viscosity and density

要降解产物 1 和 3 的相对丰度随降解时间的延长不断增加。由对应气质色谱图可以初步用来区分降解产物,将降解产物峰的质谱图和 NIST 质谱图对比

可知主要降解产物 1 和 3 分别是 HEIA 和 2,5-二哌啶酮。表 1 为 AEEA 可能降解产物表^[28]。

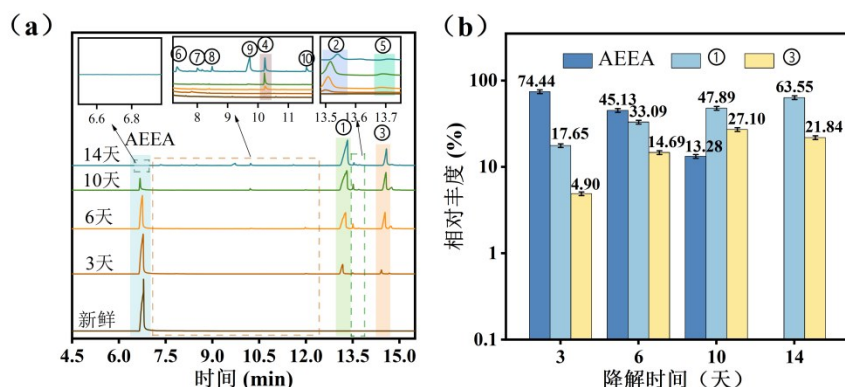


图5 (a)不同降解时间下降解液气质色谱图;(b) AEEA 和主要降解产物相对丰度变化图

Fig.5 (a) GC-MS chromatograms of the degradation solution at different degradation times; (b) Variation in relative abundance of AEEA and major degradation products

表 1 AEEA 可能降解产物表

Table 1 Possible degradation products of AEEA

序号	降解产物	结构式
①	N-羟乙基-2-咪唑啉酮(HEIA)	<chem>OCC1NC(=O)NC1</chem>
②	氨基乙基哌嗪(AEP)	<chem>NCC1CCNCC1</chem>
③	2,5-二哌啶酮	<chem>O=C1CCNC(=O)CC1=O</chem>
④	2-哌嗪酮(OPZ)	<chem>O=C1CCNCC1</chem>
⑤	1-甲基-2-咪唑啉酮	<chem>CN1C(=O)NC1=O</chem>
⑥	正丙胺	<chem>CCCN</chem>
⑦	N-乙酰乙醇胺(HEA)	<chem>CC(=O)NCCO</chem>
⑧	2-恶唑烷酮(OZD)	<chem>O=C1CCOC1</chem>
⑨	2-咪唑烷酮(HEI)	<chem>O=C1CCNC1</chem>
⑩	N-(2-羟乙基)丁二酰胺	<chem>OCCNC(=O)CCC(=O)N</chem>

2.2.2 降解机理 AEEA 中羟基和氨基在高温和 CO_2 高负载量下发生脱水等一系列反应生成 HEI、AEP 等环状化合物^[28]。在 O_2 高分压条件下, AEEA 会降解生成 HEA、1-甲基-2 咪唑啉酮等含有羰基或硝基的化合物。高温条件下, AEEA 与 O_2 作用生成

过氧自由基($\text{ROO}\cdot$), 引发自由基链式反应, $\text{ROO}\cdot$ 夺取 AEEA 上活性氢($\text{H}\cdot$)生成氢过氧化物(ROOH), ROOH 产生的氧化物自由基($\text{RO}\cdot$)和氢氧自由基($\text{HO}\cdot$)夺取 AEEA 上($\text{H}\cdot$), 生成氧化物(ROH)和水(如图 6 所示), 加速 AEEA 降解, 导致 AEEA 的 CO_2 吸收解吸能力降低。

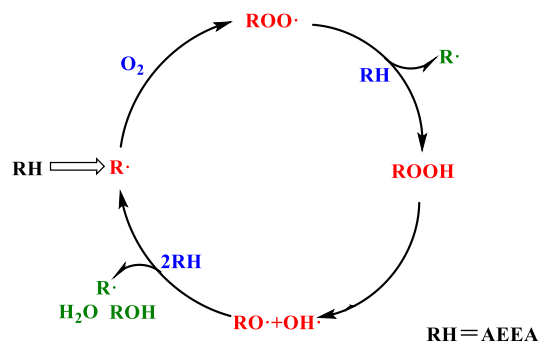


图6 AEEA 降解时自由基链反应过程

Fig.6 Free radical chain reaction process during AEEA degradation

2.3 β -环糊精的抗降解性能变化

CO_2 吸收/解吸量能直观反映胺吸收剂吸收/解吸能力, AEEA 浓度和 AEEA 降解率最能直观体现胺吸收剂降解程度, AEEA 宏观颜色、相对碱度和 pH、粘度和密度能间接反应降解抑制剂抗降解能力。

图 7 是不同降解时间下添加 0.1 wt% 降解抑制剂对 AEEA 的 CO_2 捕集性能和理化性质随降解时间变化图。由图 7a 和 7b 可知, AEEA 的 CO_2 吸收/解吸量

随降解时间的增加而明显减少。添加 β -CD-BPA、 β -CD-VC、BPA+VC后,在降解第6、10和14天的 CO_2 吸收/解吸量比 β -CD低,在降解第10天的 CO_2 吸收/解吸量比空白低。添加 β -CD-BPA-VC后,在降解第3和10天的 CO_2 吸收量比 β -CD低,在整个降解周期内的 CO_2 吸收/解吸量均比空白和 β -CD高。添加 β -CD+BPA+VC后,在降解第3、6和10天的 CO_2 吸收量比 β -CD低,在降解第10和14天的 CO_2 解吸量均比 β -CD高,在整个降解周期内的 CO_2 吸收/解吸量均比空白低。这可能是因为BPA在高温、高 O_2 压力下的自由基捕捉能力较弱,通过 β -CD包合BPA并不能明显增强其抗降解性能。VC是强降解抑制剂,但对高温敏感,易在高温下氧化分解(如生成脱氢抗坏血酸),导致快速失活。且高 O_2 压力环境加剧VC的氧化速率,即使通过 β -CD进行包合也难提供足够保护,使其无法持续发挥抗降解作用。BPA和VC之间可能具有协同增效的作用,稍微增强了整体抗降解性能, β -CD-BPA-VC相较于纯组分和等摩尔物理混合的 β -CD+BPA+VC的抗降解性能强可能是因为 β -CD的空腔将VC和BPA分子包裹起来,减少了其与 O_2 的直接接触,包合后 β -CD空腔可以稳定并分散VC和BPA分子,延缓VC和BPA的氧化过程, β -CD空腔增强VC和BPA在水中的溶解度,提高其抗降解效率,且 β -CD、VC和BPA三者形成包合物后可能发挥了协同作用,极大提高了 β -CD-BPA-VC的抗AEEA降解能力。因此单从 CO_2 吸收/解吸量进行分析可知, β -CD-BPA-VC在高温、满负载 CO_2 和高 O_2 压力下的抗降解效果明显高于空白、 β -CD和其它降解抑制剂,抗降解效果最好。

添加抑制剂后AEEA降解率变化情况由图7c可知, β -CD-BPA-VC的降解率相比于 β -CD-BPA、 β -CD-VC较低,在降解早期(第3-6天)的抑制降解效果最佳,在降解中期(第10天)的抑制效果较优。在降解后期(第14天)的AEEA降解率接近于空白组。这可能是因为 β -CD-BPA-VC通过 β -CD、BPA和VC三种组分的协同作用实现更全面的保护。 β -CD的疏水空腔结构可通过包合AEEA分子或氨基甲酸酯等关键中间体减少AEEA与 O_2 或高温环境的直接接触,从而延缓AEEA降解,且可通过氢键或范德华力稳定亚胺和烯胺等降解中间产物,防止其进一步分解为不可逆产物。BPA可通过羟基与AEEA形成氢键,增强分子间相互作用,提高AEEA的热稳

定性,且可通过空间位阻效应,抑制AEEA降解产物的聚合。VC作为一种强还原剂可高效清除 O_2 衍生的活性自由基,阻断AEEA的氧化降解链式反应。这种 β -CD-BPA-VC的多功能协同效应在早期抑制效果显著,但随时间快速衰减,其包合结构可能在后期解体,使得后期抑制效果不明显。

由图7d可知,添加 β -CD-BPA-VC、 β -CD-BPA、 β -CD-VC后降解液几乎都由最初的浅黄色→深红色→深红色→红黑色→红黑色。这可能是因为降解早期(浅黄色→深红色)形成共轭烯烃或醌式结构(如苯醌衍生物),吸光波长红,降解后期(深红→红黑色)生成积累较多高分子量聚合物(如多环芳烃、交联聚合物)。由图7e-7h可知,添加 β -CD-BPA-VC后降解液的相对碱度、pH、粘度和密度在整个降解周期内均明显高于空白。这可能是因为随着降解反应的发生,AEEA不断降解减少,产生大量酸性或中性降解产物,因此降解液的理化性质会不断发生变化,而降解液主要成分是水,因此密度变化不明显。

针对30 wt%AEEA体系进一步探究了不同含量 β -CD-BPA-VC对AEEA的 CO_2 吸收/解吸性能影响(如图8),发现当添加0.1 wt% β -CD-BPA-VC的抗降解效果最好。由图8a和8b可知,AEEA的 CO_2 吸收/解吸量随降解时间的增加而明显减少。添加0.1 wt% β -CD-BPA-VC后,在降解第3、6、10天的 CO_2 吸收量比其他配比高,第14天吸收量为0.67 mol/L,比0.15 wt%略低,相差较小,但在整个降解周期内的 CO_2 吸收量均比空白高。降解过程中,当抑制剂比例为0.1 wt%时, CO_2 解吸量始终高于其他配比,降解14天后 CO_2 解吸量达到0.84 mol/L。相比于空白,添加 β -CD-BPA-VC后,吸收量提高了131.03%,解吸量提高了58.49%。这是因为浓度较低如0.5 wt%时,包合物无法有效包合所有目标降解产物(如自由基、氧化产物),导致抗降解效果不充分,而AEEA降解反应仍以高速率进行, CO_2 吸收性能可能下降,表现为吸收容量降低或降解过程中降解产物积累。若浓度较高时,过量包合物可能导致分子间聚集或形成较大聚集体,减少有效表面积和分散性,降低 CO_2 吸收速率,同时过多包合物也可能与AEEA竞争 CO_2 或包合AEEA分子本身,从而减少AEEA可用于 CO_2 吸收的活性位点,这会降低吸收效率,甚至引入新的副反应。因此单从 CO_2 吸收/解吸量进行综合分析可知,0.1 wt% β -CD-BPA-VC在高温、满负载

CO₂和高O₂压力下的抗降解效果明显高于空白和其

它含量降解抑制剂,其抗降解效果最显著。

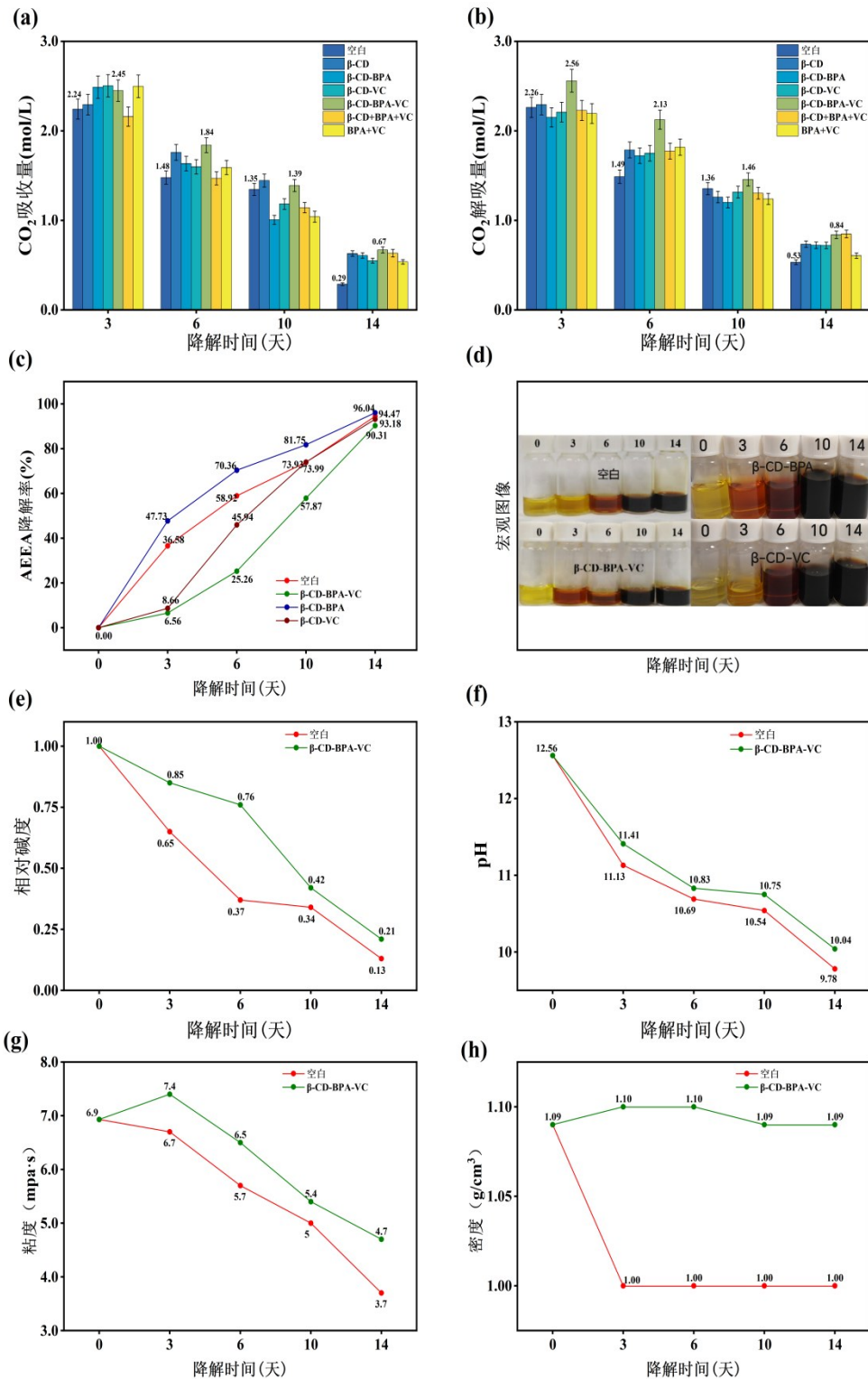


图7 添加降解抑制剂后 AEEA 的 CO₂ 捕集性能和理化性质随降解时间变化图: (a) CO₂ 吸收量; (b) CO₂ 解吸量; (c) AEEA 降解率; (d) 宏观图像; (e) 相对碱度; (f) pH; (g) 粘度; (h) 密度

Fig.7 Variations in CO₂ capture performance and physicochemical properties of AEEA with degradation time after adding degradation inhibitor: (a) CO₂ absorption capacity; (b) CO₂ desorption capacity; (c) AEEA degradation rate; (d) Macroscopic images; (e) Relative alkalinity; (f) pH; (g) Viscosity; (h) Density

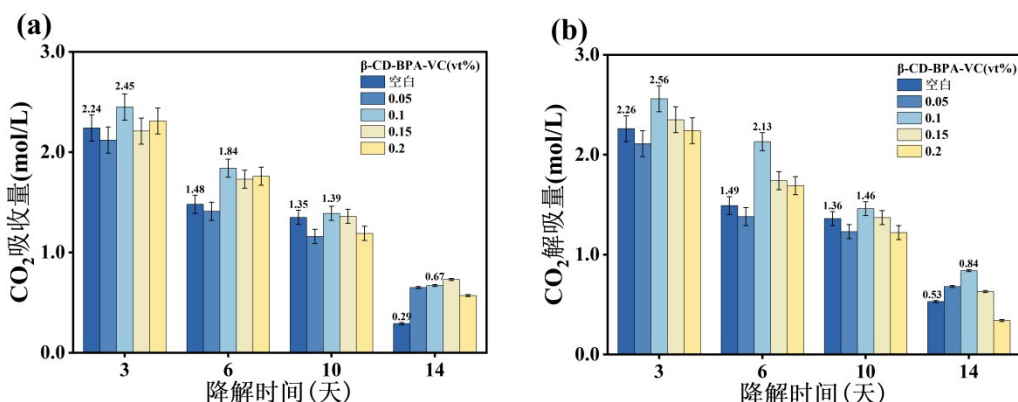


图8 添加不同含量 β -CD-BPA-VC后AEEA的CO₂吸收、解吸量:(a) CO₂吸收量;(b) CO₂解吸量

Fig.8 CO₂ absorption and desorption capacity of AEEA with the addition of varying contents of β -CD-BPA-VC : (a) CO₂ absorption capacity; (b) CO₂ desorption capacity

以上实验发现添加0.1 vt% β -CD-BPA-VC对AEEA体系抑制降解效果最佳,由此进一步探究抑制剂的持续稳定性(如图9),即在每次取样后加入剩余体积的0.1 vt%抑制剂。整个实验周期过程中,由图9a-9b可知多次添加抑制剂的吸收/解吸量都远高于单次添加,且由AEEA降解率更直接看出AEEA的降解被显著抑制。由图9d可知,单次/多次添加抑制剂后降解液都由最初的浅黄色→深红色→红黑色→红黑色,两者变化几乎相同,这可能是由于降解过程中产生的有色基团相同。由图9e-9h可知,多次补加0.1 vt% β -CD-BPA-VC后降解液的相对碱度、pH、粘度在整个降解过程中均明显高于单次添加。这可能是因为随着降解反应的发生,AEEA虽不断降解,产生酸性或中性降解产物,但持续补加0.1 vt%抑制剂一定程度上减缓降解,因此多次补加抑制剂时降解液的理化性质比单次高,AEEA降解前后主成分都是水,密度几乎不变。

由实验可知定期补加0.1 vt%抑制剂对AEEA的降解有效,但无法完全抑制其降解。AEEA降解率由90.31%降为82.63%,AEEA的降解显著降低,抑制剂在降解前期效果明显,但后期降解问题依然严重,分析原因可能是由于降解途径很多,而 β -CD-BPA-VC主要通过清除自由基的氧化降解,其它途径仍会导致严重降解。为缩短实验周期,AEEA降解是在满负载CO₂、高温情况下进行的,因此热降解也是AEEA降解的主要因素之一,抑制剂对此效果甚微。抑制剂本身在高温高压条件下容易失活,后期即使定期补加抑制剂,仍无法修复已经发生的降解。

2.4 β -CD-BPA-VC抑制降解机理研究

2.4.1 主要降解产物

使用气质联用色谱仪定性分析降解产物种类和相对丰度,考察可能降解产物。图10是添加0.1 vt% β -CD-BPA-VC降解14天后降解液和空白样气质色谱对比图,AEEA和主要降解产物相对丰度变化图。图10a是降解14天后气质色谱图,对于新鲜溶液可在6.7 min左右检测到AEEA特征峰,且无其它杂峰。空白样降解14天后未检测到AEEA出峰,说明AEEA被完全降解,主要降解产物为①和③,检测出降解产物种类共有10种。添加 β -CD-BPA-VC后降解液的气质色谱图与空白相比,降解14天后,能检测到AEEA的峰,且检测到添加抑制剂前后相同种类的降解产物有①、②、③、④、⑤和⑨,未检测到其它降解产物的生成,证明添加包合物 β -CD-BPA-VC后能有效减少AEEA含量降低,减少降解产物种类的生成。图10b是降解14天后AEEA和主要降解产物相对丰度变化图,对比可知相比较空白胺液,添加抑制剂后AEEA的含量有明显增加。其中降解产物①和③丰度最高,是主要降解产物,其它降解产物在降解过程中相对含量均低于5%。

2.4.2 主要降解产物形成路径

AEEA是一种含有两个胺的伯胺化合物,而类似这种乙二胺型的结构在与CO₂反应后应生成环状化合物。通过气质色谱分析得到AEEA加抑制剂前后相同的降解产物有六种,其中HEIA(1)和2,5-二哌啶酮(3)是最主要降解产物。假设HEIA的形成有两种路径。第一种路径是在CO₂存在的条件下,高温形成伯氨基甲酸酯,内部环化脱水生成HEIA;第二种路径是AEEA仲胺基甲酸酯内部环化,脱水生成HEIA或释放氨生成

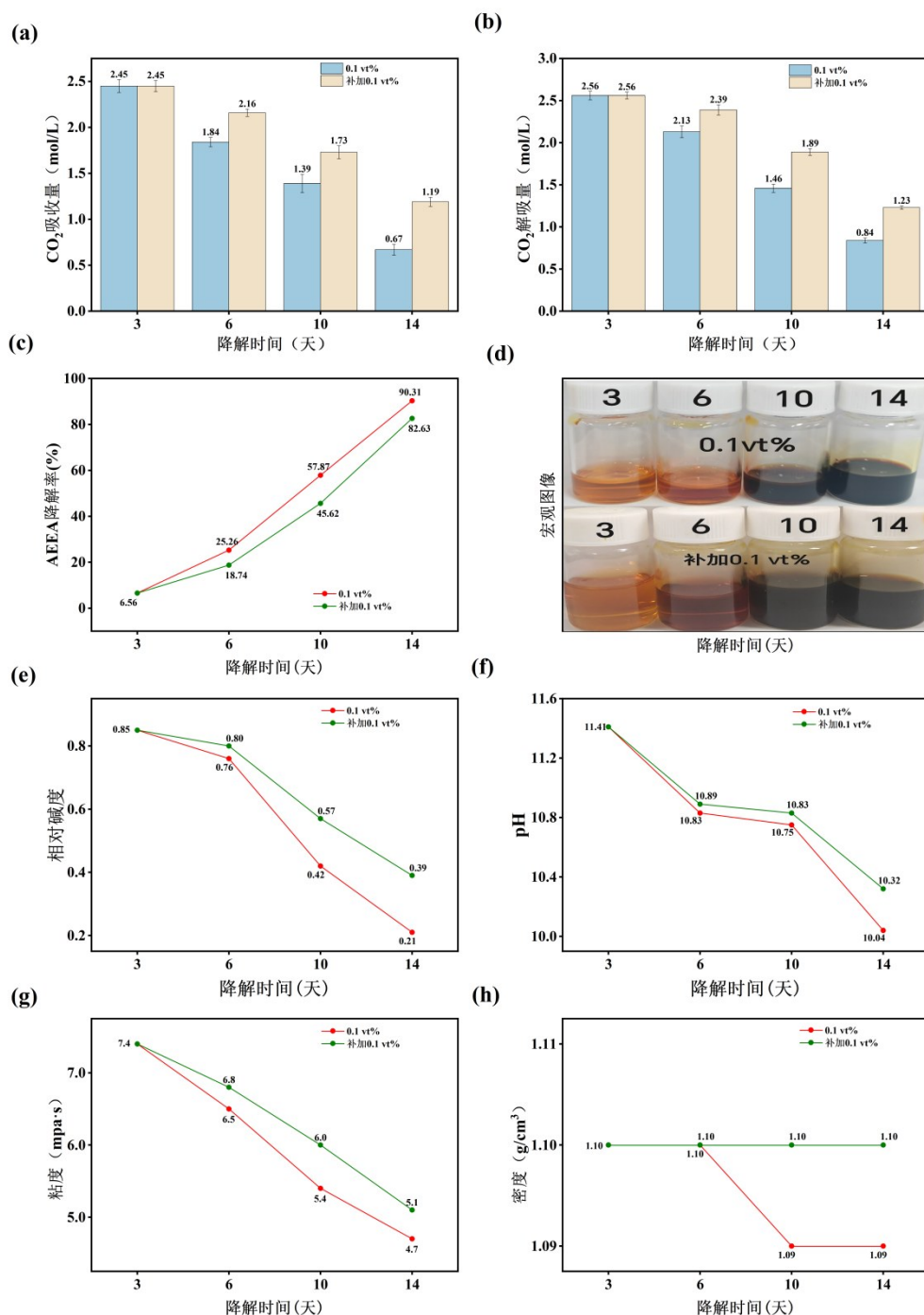


图9 定期添加0.1 wt% β-CD-BPA-VC后 AEEA 的CO₂捕集性能和理化性质随降解时间变化图: (a) CO₂吸收量; (b) CO₂解吸量; (c) AEEA降解率; (d) 宏观图像; (e) 相对碱度; (f) pH; (g) 粘度; (h) 密度

Fig.9 Variations in CO₂ capture performance and physicochemical properties of AEEA with degradation time after periodic adding 0.1 wt% β-CD-BPA-VC: (a) CO₂ absorption capacity; (b) CO₂ desorption capacity; (c) AEEA degradation rate; (d) Macroscopic images; (e) Relative alkalinity; (f) pH; (g) Viscosity; (h) Density

2-羟乙基-2-恶唑啉酮(HEOD)^[29]。降解产物 HEIA (1)和 HEI(9)可能生成路径如图 11 所示。

通过 AEEA 对 HEOD 的亲核攻击及内部环化释放氨并产生 BHEP。BHEP 发生去质子化并脱除 EO 产生哌嗪(PZ), PZ 上发生环氢抽取和自由基重组反

应生成氢过氧化物, 氢过氧化物可以热分解生成过氧自由基, 发生进一步的自由基抽取生成 OPZ^[29-30]。降解产物 OPZ(4)可能生成路径如图 12 所示。

AEEA 在高温高压下生成甲酸(HCOOH)、甲醛(HCOH), 进攻由 HEOD 消除质子化并去 EO 所形成

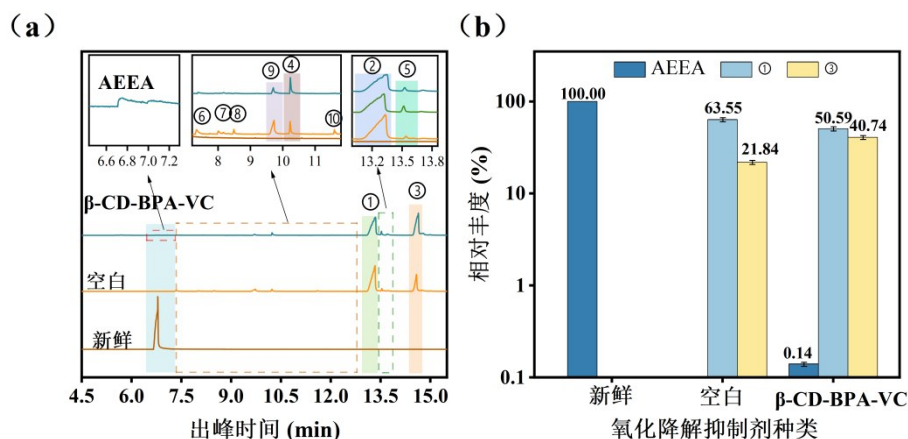


图 10 (a) 第 14 天降解液气相色谱图; (b) AEEA 和主要降解产物相对丰度变化图

Fig.10 (a) GC-MS chromatogram of the degradation solution on Day 14; (b) The plot of relative abundance changes of AEEA and major degradation products

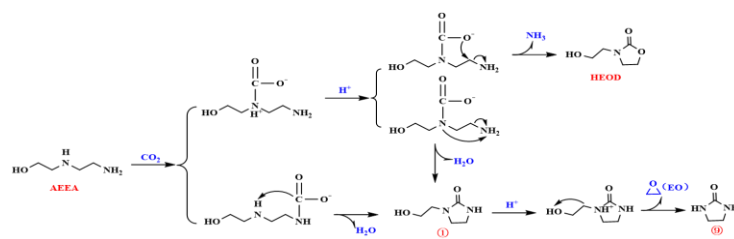


图 11 降解产物 HEIA 和 HEI 可能生成路径

Fig.11 Possible formation pathways of degradation products HEIA and HEI

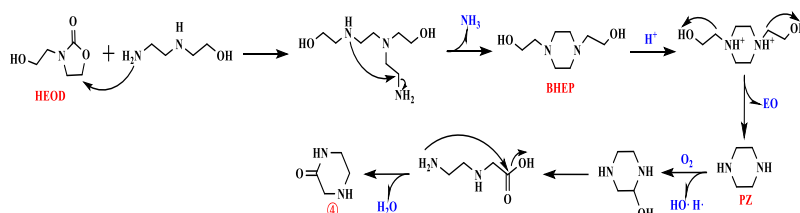


图 12 降解产物 OPZ 可能生成路径

Fig.12 Possible formation pathways of degradation products OPZ

的 OZD, OZD 的氮原子作为亲核试剂进攻甲醛的羰基碳, 形成一个过渡态, 该过渡态脱水形成亚胺离子中间体, 随后甲酸作为还原剂将亚胺离子还原为

甲基胺, 最终仲胺碳原子被甲基化生成稳定降解产物 1-甲基-2-咪唑啉酮^[31]。降解产物 1-甲基-2-咪唑啉酮(5)可能生成路径如图 13。

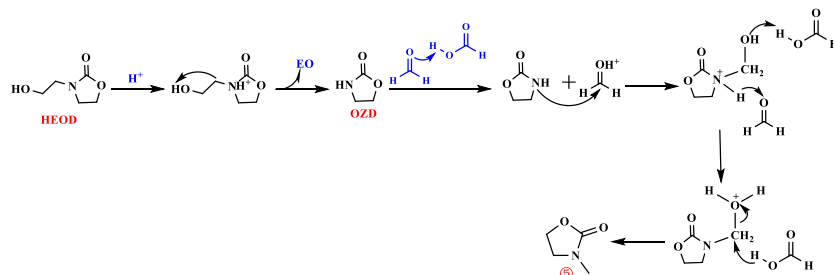


图 13 降解产物 1-甲基-2-咪唑啉酮可能生成路径

Fig.13 Possible formation pathway of the degradation product 1-methyl-2-imidazolidinone

AEAA降解生成的PZ可以与质子化PZ进一步反应。PZ的氮原子和质子化哌嗪的 α 氮发生亲电碳原子反应,使得质子化哌嗪环打开,在离环最远的质子化位点的 α 碳处发生AEAPZ的质子化反应生成AEP^[28]。降解产物AEP(2)可能生成路径如图14所示。

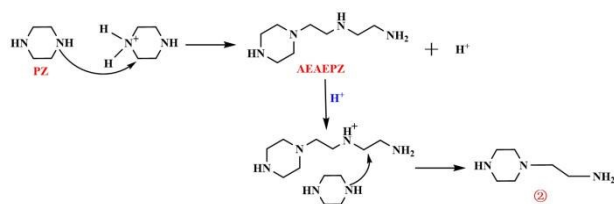


图14 降解产物AEP可能生成路径

Fig.14 Possible formation pathways of degradation products AEP

2.4.3 β -CD-BPA-VC 结构推测 图15是 β -CD-BPA-VC与纯组分的傅里叶红外光谱对比图。由图15可知,在3332 cm^{-1} (-OH振动),3029 cm^{-1} (苯环上C-H伸缩振动),2961 cm^{-1} (-CH₃伸缩振动),1612、1508和1445 cm^{-1} (苯环的骨架振动)处发现了BPA的特征带。在1754 cm^{-1} (C=O),1500 cm^{-1} (C=C)和1116 cm^{-1} (C-O-C)处发现了VC的特征带。在1643 cm^{-1} (H-O-H弯曲),2925 cm^{-1} (CH拉伸)和3405 cm^{-1} (OH拉伸)处发现了 β -CD的特征带。分析 β -CD-BPA-VC的红外光谱图发现BPA在1612、1508和1445 cm^{-1} 处的苯环特征峰强度明显减弱,1508 cm^{-1} 蓝移到1514 cm^{-1} ,VC在1754 cm^{-1} 的C=O特征峰消失,在1500 cm^{-1} 处的C=C特征峰蓝移至1508 cm^{-1} ,这可能说明BPA和VC进入 β -CD中形成IC。

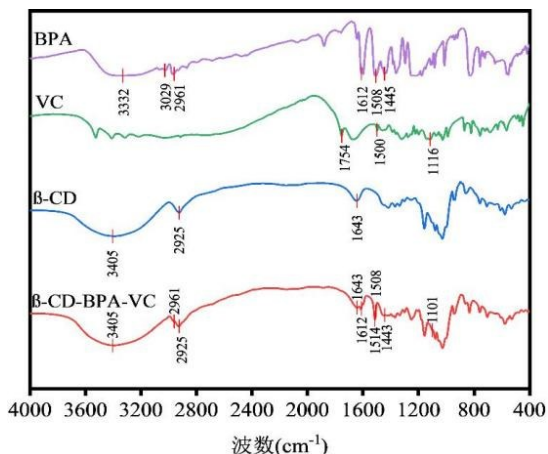


图15 BPA、VC、 β -CD和 β -CD-BPA-VC的傅里叶红外光谱对比图

Fig.15 Comparative FTIR spectra of BPA, VC, β -CD, and β -CD-BPA-VC

图16是 β -CD-BPA-VC与纯组分的核磁共振氢谱对比图。表2是BPA、VC与 β -CD形成包合物时的¹H核磁共振化学位移表。由表2可知, β -CD中质子H5和H6的化学位移向低场移动($\Delta\delta$ 为正值),变化较大($\Delta\delta$ 分别为+0.0042和+0.0044 ppm),表明客体分子从 β -CD的窄边(伯羟基边)进入空腔,并与H5和H6质子近距离相互作用。其他质子(H2、H3、H4)的轻微去屏蔽效应也表明宽边(次级羟基边)可能有较弱相互作用。BPA中所有质子(H1、H2、H3)的化学位移也向高场移动,但变化较小($\Delta\delta$ 绝对值均小于0.006 ppm),表明BPA与 β -CD的相互作用较弱,可能未被直接包含在空腔内,而是通过外部相互作用(如氢键或范德华力)与包合物结合。VC所有质子(H1、H2、H3)的化学位移均向高场移动($\Delta\delta$ 为负值),尤其是H2的变化最大($\Delta\delta = -0.1033$ ppm),表明VC被有效地包含在 β -CD的空腔内,并经历了显著的屏蔽效应,这说明VC的分子部分深入 β -CD的疏水空腔。

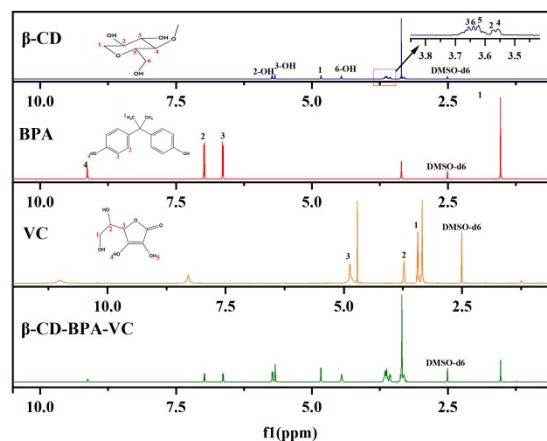


图16 BPA、VC、 β -CD和 β -CD-BPA-VC的核磁共振氢谱对比图

Fig.16 Comparative ¹H NMR spectra of BPA, VC, β -CD, and β -CD-BPA-VC

综合分析红外与核磁氢谱图数据,我们可以推断 β -CD包合物的结构如图17。 β -CD主要从窄边包含VC,VC的H2端深入空腔并靠近 β -CD的H5和H6质子。BPA则位于 β -CD的宽边附近,通过氢键与 β -CD的次级羟基相互作用,形成三元包合物。VC与 β -CD的包合是主要驱动力,而BPA的结合较弱,可能起到稳定包合物的作用。

2.4.4 β -CD-BPA-VC 抗降解机理 β -CD-BPA-VC复合包合物降解抑制剂的作用机理,源于其精巧的“主-客体”结构所带来的三重协同效应,如图18

表2 BPA、VC与 β -CD形成包合物时的 ^1H 核磁共振化学位移

Table 2 ^1H NMR chemical shifts during the formation of inclusion complexes among BPA, VC, and β -CD

归属	单物质化学位移/ ppm	化学位移变化量(包合物-单物质)/ppm
VC:BPA: β -CD		
VC		
H1	3.4359	-0.0623
H2	3.7287	-0.1033
H3	4.8688	-0.0318
BPA		
H1	1.5328	-0.0023
H2	6.9740	-0.0032
H3	6.6462	-0.0056
β -CD		
H1	4.8353	-0.0026
H2	3.5727	0.0026
H3	3.6557	0.0018
H4	3.5569	0.0027
H5	3.6212	0.0042
H6	3.6369	0.0044

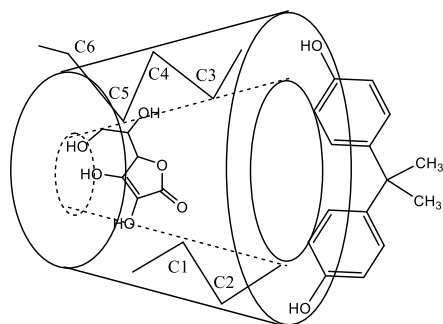


图17 包合物 β -CD-BPA-VC可能构象图

Fig.17 Possible conformation diagram of the β -CD-BPA-VC inclusion complex

所示。如前述表征所证实, β -CD凭借其独特的疏水空腔,将VC有效地包含其中,与此同时,BPA分子则在外部通过羟基与 β -CD宽边上的官能团形成稳定的氢键网络,共同构筑了一个完整的复合体系。该结构不仅显著提升了BPA与VC在AEEA溶液中的分散均匀性与化学稳定性,更重要的是, β -CD的空腔对VC产生了空间限域效应,这种微环境约束能有效富集并精准定位自由基,从而提升了VC对自由基的捕获效率^[32-33]。

BPA作为经典的酚类抗氧化剂,其抑制机理是提供酚羟基上的氢原子,与溶液中的过氧自由基、烷氧自由基等活性自由基结合,使其转变为稳定的分子,从而有效中断氧化链式反应的传递^[34]。而BPA与 β -CD之间的氢键作用,进一步稳定了BPA在捕获自由基后生成的酚氧自由基中间体,降低了其活性,延缓了其失活或转化为副产物的进程,这使得BPA能够持续、高效地发挥其自由基的清除能力。

VC在体系中扮演了多重角色。它除了能直接、高效地捕获多种活性氧自由基外,其强大的还原性赋予了BPA可再生的抗氧化能力^[35]。VC能将BPA反应后生成的酚氧自由基重新还原为原始的酚类形式,使其恢复活性。这一过程在BPA与VC之间构建了一个高效的抗氧循环再生体系,极大的延长了整个抑制剂的作用寿命,实现了抗氧化剂的循环利用。

综上所述, β -CD-BPA-VC包合物通过“物理包含保护-化学协同捕获-自由基还原”的多重机制协同作用,有效地抑制了AEEA的自动氧化链式反应,显著减少了降解产物的生成,从而为维持AEEA溶液 CO_2 吸收和解吸性能的长期稳定提供了坚实保障。

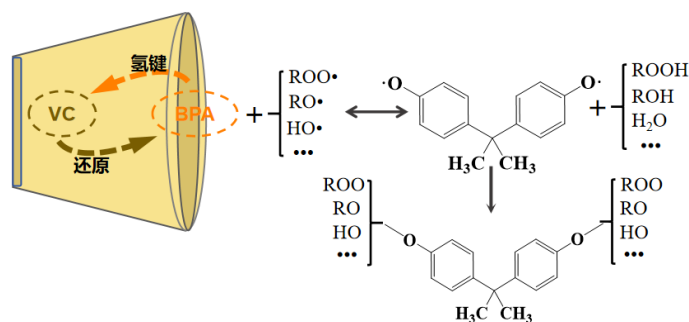


图18 β -CD-BPA-VC抗降解机理图

Fig.18 β -CD-BPA-VC anti-degradation mechanism diagram

3 结论

本研究系统评估了 β -环糊精-双酚A-抗坏血酸(β -CD-BPA-VC)复合包合物在高温、高压、富氧的条件下对AEEA降解的抑制性能与机理,主要结论如下:

(1) 实验结果表明,添加0.1 wt%的 β -CD-BPA-VC可使AEEA在14天强制降解后的 CO_2 吸收量增大了131.03%,解吸量增加58.49%,最终AEEA降解率为90.31%。这表明该抑制剂有效保护了AEEA的分子结构与活性位点,使其在降解后期仍能保持相对较高的 CO_2 负载与再生能力。

(2) GC-MS分析证实,与空白组相比,添加 β -CD-BPA-VC后,降解产物的种类从10种减少至6种。虽然HEIA和2,5-二哌啶酮仍是主要产物,但所有降解产物的相对丰度均显著降低。这一结果直接证明了该抑制剂有效拦截了AEEA的多条降解路径,尤其是抑制了那些导致杂环和聚合产物生成的次级反应。

(3) 本研究阐明的“物理包合-化学协同-自由基还原”三重协同机制,超越了单一抑制剂或简单物理混合物的作用。通过傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱表征,证实了 β -CD与VC形成了主-客体包合物,同时与BPA通过氢键构成稳定复合体系。该独特结构不仅通过 β -CD的空腔保护了VC免于快速氧化失活,还利用BPA高效捕获过氧自由基,并由VC再生BPA,从而构建了一个可持续的抗氧化循环。

本研究为解决胺液降解问题提供了新的思路与材料。如文献中报道的偏钒酸钠、亚硫酸盐等传统抗氧化剂^[12],功能相对单一,在复杂体系中可能被快速消耗,而 β -CD-BPA-VC中VC和BPA形成氧化还原对,VC可还原被消耗的BPA,增强抗氧化持久性;EDTA等传统金属螯合剂难生物降解^[7], β -CD-BPA-VC体系环境友好,且有研究证实 β -CD聚合物对 Cu^{2+} 等金属离子也有一定吸附能力^[36],可提供微弱辅助螯合作用,同时实现抗氧化与部分金属隔离,因此 β -CD-BPA-VC相比传统抑制剂作用机理更全面,为开发新一代绿色高效降解抑制剂奠定了基础。

符号说明

A——碱度, mol $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g solution}$

AR——相对碱度

A_n, A_0 ——分别为降解第n、0天AEEA碱度, mol $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g solution}$

C, C_0 ——分别为降解n天、0天的AEEA浓度, ppm

DR——AEEA降解率, %

g_{solution} ——AEEA质量, g

$n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ —— H_2SO_4 物质的量, mol

V_{outlet} ——出口累积体积, ml

$V_{\text{inlet/min}}$ ——进气流量, ml

V_m ——实验温度下 CO_2 标准摩尔体积

V_{solution} ——AEEA体积, ml

β_1, β_2 ——分别为 CO_2 吸收、解吸量, mol $\text{CO}_2/\text{Lsolution}$

参考文献

- [1] Krótki A, Więclaw-Solny L, Tatarczuk A, et al. A pilot study comparing MEA and AEEA solvents in carbon capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2023, **126**: 103891.
- [2] Clery D S, Mason P E, Barnes D C, et al. The effect of biomass ashes and potassium salts on MEA degradation for BECCS[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2021, **108**: 103305.
- [3] Vega F, Sanna A, Maroto-Valer M M, et al. Study of the MEA degradation in a CO_2 capture process based on partial oxy-combustion approach[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, **54**: 160–167.
- [4] Liu Q, Luo T, Yin Y Y, et al. Oxidative stability of structurally varied amines for post-combustion CO_2 capture[J]. Chemical Engineering Science, 2024, **299**: 120458.
- [5] Fytianos G, Ucar S, Grimstvedt A, et al. Corrosion and degradation in MEA based post-combustion CO_2 capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, **46**: 48–56.
- [6] Zhou S, Wang S J, Sun C C, et al. SO_2 effect on degradation of MEA and some other amines[J]. Energy Procedia, 2013, **37**: 896–904.
- [7] 黄宇辉, 方梦祥, 王涛, 等. 新型MEA-AMP混合胺吸收剂的抗降解剂研究[J]. 能源工程, 2021, **41**(5): 35–42.
Huang Y H, Fang M X, Wang T, et al. Inhibitor for new MEA-AMP blended amine absorbent[J]. Energy Engineering, 2021, **41**(5): 35–42.
- [8] 王洪山, 郭琛, 孙亚斌. 酚类抗氧化剂及结构优化[J]. 石油化工应用, 2010, **29**(7): 1–6.
Wang H S, Guo C, Sun Y B. Phenolic antioxidants and their structure modification[J]. Petrochemical Industry Application, 2010, **29**(7): 1–6.
- [9] 王正平, 杨淑华. 新型除氧剂研究[J]. 应用科技, 2001, **28**(3): 37–38.
Wang Z P, Yang S H. Research on new deoxidants[J]. Applied Science and Technology, 2001, **28**(3): 37–38.
- [10] 李乐天, 陆诗建, 刘含笑, 等. 有机胺富液解吸再生研究进展[J]. 化工进展, 2025, **44**(1): 490–499.
Li L T, Lu S J, Liu H X, et al. Progress of desorption and regeneration of organic amine-enriched liquids[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(1): 490–499.

- [11] Tocháček J. Effect of secondary structure on physical behaviour and performance of hindered phenolic antioxidants in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **86**(2): 385–389.
- [12] 顾光临. 二氧化碳化学吸收剂的复配研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
Gu G L. Research of compound chemical absorbent for carbon dioxide[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [13] 陈思铭. 基于乙基乙醇胺的非水溶液法捕集二氧化碳[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
Chen S M. Non-aqueous solution capture of carbon dioxide based on ethyl ethanolamine[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [14] Costa H E, Cairrao E. Effect of bisphenol A on the neurological system: a review update[J]. *Archives of Toxicology*, 2024, **98**(1): 1–73.
- [15] Alizadeh N, Nazari F. Thymol essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex into chitosan nanoparticles: Improvement of thymol properties in vitro studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, **346**: 118250.
- [16] Saha S, Roy A, Roy K, et al. Study to explore the mechanism to form inclusion complexes of β -cyclodextrin with vitamin molecules[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 35764.
- [17] Shi C, Zhou A Y, Fang D L, et al. Oregano essential oil/ β -cyclodextrin inclusion compound polylactic acid/polycaprolactone electrospun nanofibers for active food packaging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **445**: 136746.
- [18] Braithwaite M C, Kumar P, Choonara Y E, et al. A novel multi-tiered experimental approach unfolding the mechanisms behind cyclodextrin-vitamin inclusion complexes for enhanced vitamin solubility and stability[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, **532**(1): 90–104.
- [19] Dai J M, Hu W, Yang H Y, et al. Controlled release and antibacterial properties of PEO/casein nanofibers loaded with Thymol/ β -cyclodextrin inclusion complexes in beef preservation[J]. *Food Chemistry*, 2022, **382**: 132369.
- [20] Kono H, Onishi K, Nakamura T. Characterization and bisphenol A adsorption capacity of β -cyclodextrin-carboxymethylcellulose-based hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, **98**(1): 784–792.
- [21] Zhang R Y, Zhang Y, Deng X L, et al. A novel dual-signal electrochemical sensor for bisphenol A determination by coupling nanoporous gold leaf and self-assembled cyclodextrin[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, **271**: 417–424.
- [22] Garnero C, Longhi M. Study of ascorbic acid interaction with hydroxypropyl- β -cyclodextrin and triethanolamine, separately and in combination[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2007, **45**(4): 536–545.
- [23] Chin K Z, Chang S M. Insights into the imprinting and rebinding performance of molecularly imprinted hybrids for bisphenol A and bisphenol F[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(19): 28568–28584.
- [24] Yu Z L, Zikela L, Li Y Q, et al. Acerola cherry (*Malpighia emarginata*) concentrate: separation and purification of vitamin C components and research on immune-regulating synergy[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2024, **18**(7): 5254–5264.
- [25] Dabbagh H A, Azami F. Experimental and theoretical study of racemization, stability and tautomerism of vitamin C stereoisomers[J]. *Food Chemistry*, 2014, **164**: 355–362.
- [26] 孙大成, 刘保森, 王永磊, 等. 高级氧化技术降解水中双酚 A 研究进展[J]. *应用化工*, 2025, **54**(4): 1024–1030.
Sun D C, Liu B S, Wang Y L, et al. Research progress on the degradation of bisphenol A in source water by advanced oxidation technology[J]. *Applied Chemical Industry*, 2025, **54**(4): 1024–1030.
- [27] Hu Y, Mo G J, Wang Y, et al. Fabrication and characterization of TPP- β -cyclodextrin/chitosan supramolecular nanoparticles for delivery dual bioactive compounds[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **343**: 117650.
- [28] Lu S J, Ma Y H, Kang G J, et al. Forced degradation of AEEA under full CO₂ loading, high temperature and high O₂ partial pressure conditions: Degradation reaction pathway and degradation inhibitor studies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **363**: 132010.
- [29] Saeed I M, Lee V S, Ali Mazari S, et al. Thermal degradation of aqueous 2-aminoethylethanolamine in CO₂ capture; identification of degradation products, reaction mechanisms and computational studies[J]. *Chemistry Central Journal*, 2017, **11**(1): 10.
- [30] Lu S, Geng C, Zhao D, et al. Degradation performance of binary composite amine reagents based on AEEA for CO₂ absorption[J]. *Journal of Chemical Engineering in Higher Education*, 2017, **31**(6): 1442–1451.
- [31] Wu D W, Yin Y H, Fan Y C, et al. Hybrid behaviors of CO₂ absorption into blended DEEA-based solution for the improvement of capture performance[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2024, **99**(7): 1564–1575.
- [32] Sirach R, Dave P N. Thermal and bisphenol-a adsorption properties of a zinc ferrite/ β -cyclodextrin polymer nanocomposite[J]. *RSC Advances*, 2023, **13**(32): 21991–22006.
- [33] Zhou Y B, Gu X C, Zhang R Z, et al. Influences of various cyclodextrins on the photodegradation of phenol and bisphenol A under UV light[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(1): 426–433.
- [34] Liu M Y, Gao C P, Han R P, et al. Assessment of β -cyclodextrin-immobilizing hydrolyzed polyacrylonitrile membrane for enhanced remediation of bisphenol A and tetracyclines: Adsorption and antibacterial studies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, **387**: 135839.
- [35] Qu J H, Dong M, Wei S Q, et al. Microwave-assisted one pot synthesis of β -cyclodextrin modified biochar for concurrent removal of Pb(II) and bisphenol A in water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, **250**: 117003.
- [36] Chaurasiya A, Pande P P, Dey K K, et al. Synthesis and characterization of novel β -CD-Xanthate and its application in the treatment of heavy metal containing wastewater and lignin enriched paper industry wastewater[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2025, **105**(13): 3073–3095.