

物理溶剂型相变吸收剂捕集 CO₂ 研究进展

金 宋¹, 尹少武^{1,2*}, 童莉葛¹, 刘传平¹, 王 立¹

(1. 北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 新疆工程学院 能源工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 近年来, 为进一步降低燃煤电厂产生 CO₂ 造成的碳捕集能耗, 基于传统有机胺化学吸收剂研发的相变吸收剂成为 CO₂ 捕集、利用与封存 (CCUS) 技术的研究热点, 相较于传统有机胺相变吸收剂, 物理溶剂型相变吸收剂具有更优异的性能。首先, 从传统相变吸收剂研究现状出发, 阐述了传统相变吸收剂存在的不足; 然后, 以此为切入点, 结合溶剂组成和相变机理, 重点综述了物理溶剂型相变吸收剂, 主要包括醇胺混合类、砜胺混合类和醚胺混合类溶剂的研究进展, 从分相情况和性能提升等方面对其进行介绍和分析, 比较其优缺点; 最后, 结合研究现状和工业应用需求, 指出物理溶剂型相变吸收剂的未來研究方向。

关键词: 燃煤电厂; CO₂ 捕集; 化学吸收法; 相变吸收; 物理溶剂型吸收剂

中图分类号: TQ028.8; X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 08-1625-12

Research progress in physical solvent type phase change adsorbents for CO₂ capture

JIN Song¹, YIN Shaowu^{1,2*}, TONG Lige¹, LIU Chuanping¹, WANG Li¹

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Energy Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830000, Xinjiang, China)

Abstract: In recent years, in order to further reduce the carbon capture energy consumption caused by CO₂ generation in coal-fired power plants, phase change adsorbents based on traditional organic amine chemical adsorbents have become a research hotspot in CO₂ capture, utilization, and storage (CCUS) technology, which show better performance in comparison to traditional organic amine phase change adsorbents. Here, the shortcomings of traditional phase change adsorbents were firstly described based on their research status quo. In combination with solvent composition and phase change mechanism, new phase change adsorbents, developed to address the shortcomings of traditional ones and represented by physical solvent type phase change adsorbents, such as alcohol amine mixed type, sulfone amine mixed type, and ether amine mixed type phase change adsorbents, were then specifically introduced, analyzed and compared from the aspects of phase separation, performance improvement as well as the advantages and disadvantages. Finally, the future research directions of physical solvent based phase change adsorbents were discussed based on the current research status and industrial application needs.

Key words: coal fired power plant; CO₂ capture; chemical absorption method; phase change absorption; physical solvent type adsorbents

20 世纪 80 年代后, 随着工业革命的进程继续推进, 全球气温逐渐升高引起了全世界的广泛关注。近年来, CO₂ 排放量居高不下。世界气象组织发布

的《2021 年全球气候状况》调查数据显示^[1], 2020 年全球温室气体浓度已达到新高, 甲烷和氧化亚氮的体积分数相较于工业化前高出 262% 和 123%, 而

收稿日期: 2023-08-13; 定用日期: 2023-09-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230659

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3800401)

作者简介: 金 宋 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: js18811051085@163.com。联系人: 尹少武 (1979—), 男, 副教授, E-mail: yinshw@ustb.edu.cn。

CO₂ 的体积分数则提高了近五成, 达到 4.132×10^{-4} 。因此, 如何改进中国碳捕集工艺设备, 优化碳捕集技术, 实现绿色低碳已成为研究热点之一。CO₂ 捕集、利用与封存技术 (CCUS) 被认为是减少 CO₂ 排放的重要手段^[2], 能够短期内实现 CO₂ 减排的关键成效的 70% 以上。

目前, 燃煤电厂烟气碳捕集技术根据捕集位置不同, 主要分为 3 种方式: 燃烧前捕集^[3]、燃烧后捕集^[4]和富氧燃烧^[5]。燃烧前捕集造价和建设成本过高^[6], 富氧燃烧仍在实验室实验阶段^[7], 所以目前中国大部分燃煤电厂的烟气碳捕集主要通过燃烧后捕集进行。燃烧后捕集技术主要分为固体吸附、低温分离、膜分离和化学吸收^[8], 其中化学吸收法已经占据燃烧后碳捕集市场的 60% 以上, 应用较为广泛, 但能耗过高仍较大程度地限制了其发展。

传统化学吸收法主要先通过碱性的胺类吸收剂与烟气中的 CO₂ 发生反应, 生成碳酸盐和氨基甲酸盐等, 然后将吸收富液进行解吸分离, 最后循环利用解吸生成的吸收贫液、封存分离的 CO₂。最早的胺类吸收剂脱碳可以追溯到 20 世纪 30 年代, 而经过多年研究发现, 相较于其他有机胺, 单乙醇胺 (MEA) 碱性最强, 与 CO₂ 反应速率快, 所以已经发展成目前最为成熟的 CO₂ 吸收剂。但是, 在工业应用中发现, 有水存在时, MEA 会与 CO₂ 和水反应产生较多的重碳酸盐, 导致再生能耗巨大; 同时, 少量氨基甲酸盐的存在也会对设备造成一定腐蚀^[9]。当前国外相关研究和工艺较为成熟, 以醇胺法作为脱碳工艺的美国 Fluor 公司的相关工艺已在全球 20 多个大型项目得到应用, 最高处理量可达到 320 t/d, 而中国近年来不断加强碳捕集研究力度, 以 MEA 为主吸收剂的相关碳捕集工艺陆续在华能北京热电厂、中国石化集团胜利石油管理局有限公司胜利发电厂等落地。2021 年, 作为中国首个百万吨级 CCUS 项目, 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司提高石油采收率技术 (EOR) 项目也启动建设, 预计 15 年内, 累计注入 1068 万 t CO₂, 实现增油 227 万 t。

在碳捕集技术中, 为了循环利用吸收剂和储存 CO₂, 通常会对吸收剂富液在解吸塔内进行再生处理, 而这部分 CO₂ 解吸热称为再生能耗。根据数据显示^[10], 传统 MEA 水溶液脱碳工艺再生能耗较高, 近 4 GJ/t(CO₂), 约占碳捕集总能耗的 80%。作为吸收技术的核心, 如何开发具有更低再生能耗和优良性能的吸收剂是热点方向。有机胺吸收剂, 作为典型的化学吸收法试剂, 经历了从单组分吸收剂到混合胺吸收剂, 再到通过减少再生富相降低能耗的相变吸收剂的发展历程^[11]。但是传统混合胺相变吸收剂黏度较高、吸收产物水解较为困难。因此, 近年

来, 原材料获取简单、成本低廉、相变产物黏度低、溶液体系稳定的物理溶剂型相变吸收剂被认为具有较大的应用潜力。

基于相变吸收剂的开发, 本文首先对传统相变胺吸收剂近年来的国内外研究进行综述, 随后主要针对新型物理溶剂型相变吸收剂在碳捕集领域的进展和研究进行总结, 重点从分相情况、捕集性能、再生能耗等方面综合评价其性能。最后, 针对新型物理溶剂型相变吸收剂的开发提出建议, 旨在为新型吸收剂的开发提供参考。

1 相变吸收工艺捕集 CO₂ 概述

1.1 相变吸收基本原理

相变吸收工艺是基于有机胺水溶液开发出来的一种具有较低再生能耗的 CO₂ 捕集工艺, 相关概念最早在 2009 年由汉普顿大学学者提出。相变吸收工艺使用的吸收剂是一种由有机溶剂和水组成的混合物, 区别于传统胺吸收剂, 它们通过反应可以形成两个不相溶的相, 从而达到降低能耗等作用^[12-13]。有机胺由于氮原子上被烷基取代的氢原子数目不同, 其吸收 CO₂ 的机理有所差异。伯胺 (一个氢原子被取代) 和仲胺 (两个氢原子被取代) 与 CO₂ 反应机理相似, 目前研究人员普遍认为是按照两性离子反应进行的, 该反应机理最早由 CAPLOW^[14]提出。

根据两性离子反应机理, 可以认为伯/仲胺与 CO₂ 反应式如下所述。

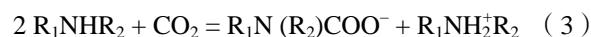
第 1 步反应: 有机胺与 CO₂ 发生反应, 生成两性离子的中间体。



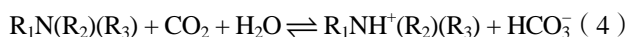
第 2 步反应: 两性离子中间体在有机胺、氢氧根离子等质子受体 (B) 的作用下发生脱质子反应, 成为碱性物质, 最终得到一种 B 的质子化产物 BH⁺ 和氨基甲酸盐离子。



总反应式为:



叔胺与 CO₂ 的反应机理则有明显差异, 由于叔胺不能够与 CO₂ 发生反应生成氨基甲酸根离子, 所以在实际反应中, 叔胺主要是通过促进 CO₂ 与水发生反应, 起类似催化剂的作用捕集 CO₂, 叔胺与 CO₂ 和水反应式如下^[15]:



常温下, 吸收剂中的有机胺分子表现出亲脂亲水性, 分子上的烷基和氨基存在水溶性差异。在低温时, 吸收剂中的氨基与水分子形成氢键, 亲脂性小于亲水性, 吸收剂溶于水, 表现为均一相。但

随着温度升高, 氢键断裂, 亲脂性强于亲水性, 此时具有疏水性的烷基将捕集了 CO₂ 的有机胺聚合, 从而产生较为明显的分相现象^[16]。

1.2 传统相变吸收工艺流程和分类

1.2.1 传统化学吸收工艺

相变吸收工艺流程是基于传统化学吸收工艺流程开发的。以质量分数为 30% 的 MEA 为吸附剂的传统化学吸收工艺为例, 有机胺水溶液捕集 CO₂ 工艺流程可以简述为捕集吸收和解吸再生两个环节, 工艺流程示意图如图 1 所示。主要设备为吸收塔和解吸塔, 在吸收塔中烟气和吸收剂对流相遇, 烟气中 CO₂ 在和吸收剂充分接触后被吸收。之后, 将充分吸收 CO₂ 的吸收液置入解吸塔中, 通过升温加热等方式促进反应逆向进行, 不稳定的吸收液解吸出的 CO₂ 通过解吸塔塔顶排出后储存利用, 贫液则可以循环置入吸收塔继续吸收捕集。不同于化学吸收工艺, 碳捕集过程中, 相变吸收工艺的吸收塔内的相变吸收剂在捕集 CO₂ 到达一定程度后, 发生分相现象, 富含 CO₂ 的一相称为富相或富液 (CO₂ 捕集 ≥ 95%), 另一相含 CO₂ 较少, 称为贫相或贫液^[17]。根据吸收产物 (相变产物) 的物态不同, 可以将相变吸收工艺分为液-液相变吸收剂捕集和固-液相变吸收剂捕集^[18]。

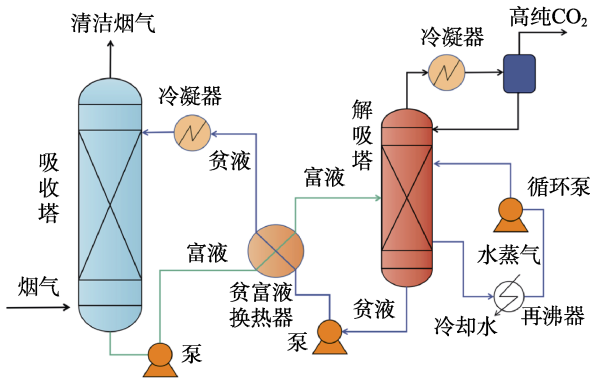


图 1 传统有机胺水溶液捕集 CO₂ 工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of process of CO₂ capture by traditional organic amine aqueous solution

1.2.2 液-液相变吸收工艺

图 2 是液-液相变吸收工艺流程示意图。

区别于图 1 的传统有机胺水溶液工艺, 相变吸收工艺在吸收塔后增加了相分离工艺环节, 当吸收塔内充分吸收 CO₂ 后, 吸收液经过富液泵进入相分离器内发生液-液分相, 由于溶液内部呈现出了密度和极性不同的液体相, 最终分层成为富液相和贫液相。在解吸再生过程中, 只需将富液置于解吸塔中解吸, 即可实现吸收剂再生循环, 由于分相后进入解吸塔的液体量下降, 所以需要加热再生的液体量减少, 再生能耗显著减少。

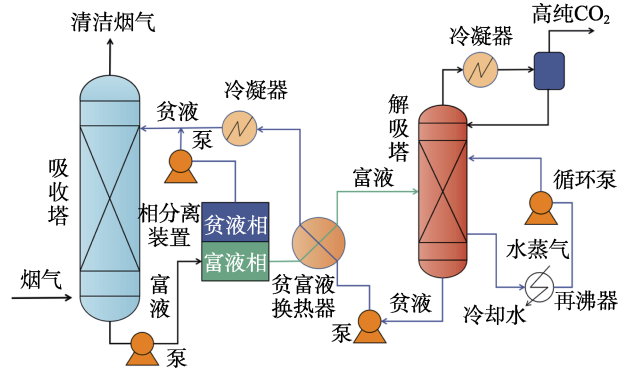


图 2 液-液相变吸收 CO₂ 工艺流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of process of CO₂ capture by liquid-liquid phase change absorbents

1.2.3 固-液相变吸收工艺

图 3 为固-液相变吸收工艺流程示意图。

不同于液-液相变吸收剂捕集法, 固-液相变吸收剂在捕集 CO₂ 后, 相分离器内吸收剂溶液不断析出固相沉淀, 发生固-液分相。通常情况下, CO₂ 被吸收富含在固相内, 固相产物大多为氨基甲酸盐或碳酸氢盐。再生时, 只需将固相升温加热后与贫液混合, 即可实现再生循环^[19]。

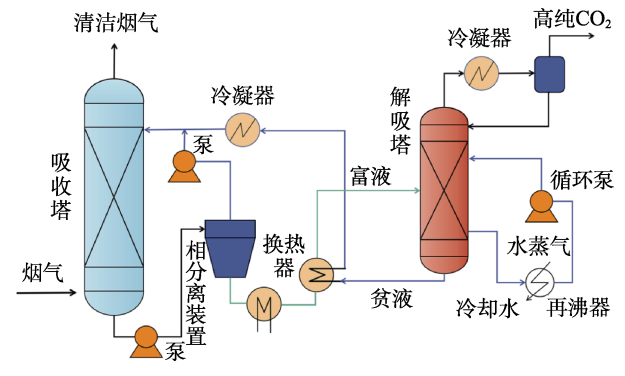


图 3 固-液相变吸收 CO₂ 工艺流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of process of CO₂ capture by solid-liquid phase change absorbents

固相产物在实际生产中运输难度较大, 需要在原有工艺基础上改良管道运输, 否则将会造成堵塞等问题, 所需设备成本较高^[20], 通常情况下无法直接再生, 需要对固相产物进行加热溶解, 相较于液-液相变吸收法, 再生流程过于复杂, 工业实用性不强。相较之下, 液-液相变吸收剂捕集法表现出了较好的捕集和再生性, 在工业应用上具有更大的发展前景。

1.3 传统相变吸收剂性能评价

吸收剂作为碳捕集中反应的基础, 很大程度影响了碳捕集的成本和性能, 所以吸收剂的筛选和开发一直是国内外学者的主攻方向。HU^[21]在 2007 年

提出了一种使用烷醇胺混合醇作为 CO₂ 吸收剂的相变吸收方法, 并于 2009 年提出相变吸收剂的概念, 将该吸收剂与质量分数为 30% 的 MEA 传统碳捕集吸收剂进行性能比较, 结果表明, 其相变吸收过程的成本降低了 20%。而随着降低碳捕集能耗的迫切需求, 相变吸收剂也在不断被开发和创新。

目前, 研究者主要以混合胺化学吸收剂为基础, 进行相变吸收剂的开发和研究。传统混合胺相变吸收剂通常是由两种类型的胺混合而成, 其中伯(仲)胺作为吸收剂, 与 CO₂ 发生反应, 而叔胺则主要作为分相剂, 促进溶液发生分相。在叔胺存在的条件

下, 溶液中的水性胺混合物只是质子受体, 最终仅形成氢键交叉缔合。在低温时, 形成的氢键交叉缔合会导致溶液呈现均一相, 而随着温度的升高, 氢键相互作用减小, 此时疏水相互作用更大, 均一相混合物分离成两个不混溶的相。

这种传统相变吸收剂结合了两种类型胺的特点, 相较于传统吸收剂具有反应速率较快、负载率高的特点, 并且由于相变后需要再生的富液体积减少, 能耗也得到有效降低。表 1 中对目前报道的混合胺液-液相变吸收剂的反应条件、吸收负载、富相占比及成分进行了总结。

表 1 传统相变吸收剂在 CO₂ 捕集中的相关研究

Table 1 Related research on traditional phase change absorbents for CO₂ capture

吸收剂 ^①	实验条件		CO ₂ 负载量/ [mol/mol(吸收剂)]	富相体积 占比/%	富相主要物质	参考文献
	吸收温度/°C	CO ₂ 体积 分数/%				
<i>n</i> (EEDA) : <i>n</i> (DEEA)=4 : 1.8	30	—	0.530	—	氨基甲酸酯, 碳酸氢盐	[22]
<i>n</i> (BDA) : <i>n</i> (DEEA)=2 : 4	40	12	0.505	78.2	氨基甲酸酯, 碳酸氢盐	[23]
<i>n</i> (DEEA) : <i>n</i> (AEEA)=4.3 : 2.4	40	12	0.640	60.0	氨基甲酸酯, 碳酸氢盐	[24]
<i>n</i> (MAPA) : <i>n</i> (DEEA)=2 : 5	40	10	—	64.9	氨基甲酸酯, 碳酸氢盐	[25]
<i>n</i> (MAPA) : <i>n</i> (DEEA)=2 : 5	80	100	0.438	50.0	氨基甲酸酯, 碳酸氢盐	[26]
<i>n</i> (TETA) : <i>n</i> (DEEA)=3 : 7	30	100	4.380 ^②	88.0	氨基甲酸酯, 碳酸氢盐	[27]
<i>n</i> (TETA) : <i>n</i> (DEEA)=1 : 4	30	12	0.950	86.7	氨基甲酸酯, 碳酸氢盐	[28]
<i>n</i> (DETA) : <i>n</i> (PMDETA)=1 : 4	50	100	0.613	57.0	氨基甲酸酯, 碳酸氢盐	[29]

①EEDA 为 *N*-乙基乙二胺; DEEA 为二乙氨基乙醇; BDA 为四亚甲基二胺; AEEA 为羟乙基乙二胺; MAPA 为 3-甲氨基丙胺; TETA 为三亚乙基四胺; DETA 为二亚乙基三胺; PMDETA 为五甲基二乙烯三胺; ②单位为 mol CO₂/L(吸收剂); “—”代表没有相关数据, 下同。

YE 等^[27]筛选了各种混合胺相变吸收剂, 研究了约 50 种吸收促进剂 A (单胺和多胺) 和再生促进剂 B (*N,N*-二甲基环己胺或 DEEA 的水性胺基相变吸收剂), 结果发现, CO₂ 相变吸收仅在含有多胺的吸收促进剂 A 中发生, 当 A 中含有 3~4 个 N 原子和 4~6 个 C 原子时, 相变吸收剂存在较高的吸收和解吸性能, 并且不会产生固体沉淀, 其中 TETA/DEEA 是最为理想的多组分胺相变吸收剂。LI 等^[28]进一步对“TETA/DEEA/H₂O”体系展开探索, 针对溶剂组成、总胺浓度和温度对该体系吸收行为进行研究, 结果表明, 在 *n*(DEEA) : *n*(TETA)=4 : 1 的配比下, 可以发生相变, 并且 CO₂ 负载量可达 0.950 mol/mol (吸收剂), 再生能耗为 2.46 GJ/t(CO₂)。ZHANG 等^[30-31]将 DEEA 分别和 AEEA、MEA 混合, 通过快速筛选装置进行对比实验, 开发出基于亲脂性胺的双相吸收剂-热态双向胺溶剂 (TBS) 工艺, 在 CO₂ 负载量为 2.9 mol/kg(吸收剂)、40 °C 的条件下, 其富相体积占比分别达到 95% 和 80%, 并通过 NMR 证实分相上层中主要为 DEEA, 而碳酸氢盐/碳酸盐、质子化胺等主要在下层富相。

然而, 目前研究发现的传统相变吸收剂虽然在实验室中已得到广泛应用, 但是对于投入到工业生产来说仍存在较大问题^[32]。首先, 大多数传统相变吸收剂的结构都较为复杂, 再生温度普遍在 100~120 °C, 再生能耗仍然较高^[33]; 其次, 多数试剂价格高昂, 吸收剂成本过高, 难以投入实际应用; 最后, 相变体系中由于吸收负载的不断增加, 富相占比发生变化的同时, 黏度也在不断提升, 而过高的黏度对于传质速率将会造成严重影响, 从而造成再生能耗升高, 再生循环能力也会受到影响^[34-35]。因此, 如何在价格较低的相变吸收剂的基础上, 保证较低富相占比并同时降低富相黏度, 是相变吸收剂研究的重要方向。

2 物理溶剂型相变吸收剂研究进展

传统混合胺吸收剂在吸收完成后, 富相占比仍然较大, 并且存在成本较高的问题。研究发现, 添加某些物理溶剂能够有效降低反应后的富相占比, 并且物理溶剂通常价格低廉, 适用于吸收剂开发。

物理溶剂型相变吸收剂本质上和传统混合胺相变吸收剂相差不多, 都是不同有机溶剂和水组成的混合物, 最终实现了捕集后分相, 从而实现降低能耗的目的。两者的区别在于, 物理溶剂型相变吸收剂的部分有机溶剂(物理溶剂)主要是通过盐析效应促进分相, 表现出更为优异的实验性能, 其原理是降低非电解质-电解质体系中非电解质的溶解度, 从而出现过饱和现象, 非电解质析出, 达到促进分相, 降低富相占比的目的^[36]。XU 等^[37]对 21 种物理溶剂型相变吸收剂进行了分相、吸收和解吸的实验后指出, 醇类、砜类、醚类等物理溶剂虽然对于吸收能力的提升较小, 但是对于降低吸收剂再生能耗具有

较大潜力。目前, 主要的物理溶剂为醇胺混合类、砜胺混合类、醚胺混合类等溶剂。

2.1 醇胺混合类溶剂

研究发现, 乙醇、正丙醇、丁醇、戊醇、己醇、异辛醇、癸醇、1,2-丙二醇等醇类化合物, 或者它们的混合物可作为增溶剂取代水, 促进分相, 而且成本较低, 具有较高的商业应用价值。BARBAROSSA 等^[38]通过 ¹³CNMR 分析发现, 醇类可以促进 CO₂ 的吸收, 在醇胺溶剂中, 醇可以参与到伯(仲)胺与 CO₂ 的反应中, 以产生烷基碳酸酯(ROCO₂), 一定程度上增强了吸收剂的吸收能力。表 2 对近年来醇胺混合类物理溶剂的筛选和分相情况进行了归纳。

表 2 醇胺混合类物理溶剂在 CO₂ 捕集中筛选及分相的相关研究

Table 2 Related research on screening and phase separation of alcohol amine physical solvents in CO₂ capture

吸收剂		实验条件			分相区间/%	富相体积占比/%	CO ₂ 循环负载量/[mol/kg(吸收剂)]	再生能耗/[GJ/t(CO ₂)]	参考文献
胺类 ^①	醇类	吸收温度/°C	CO ₂ 体积分数/%	再生温度/°C					
MEA ^②	1-丙醇	30	100	120	28~85	48.4	1.70	2.40	[39-40]
MEA	叔丁醇	30	100	100	20~60	34.7	2.84	—	[41]
MEA	聚乙二醇	40	15	80	—	—	0.648 ^③	2.55	[42]
MDEA	1-丁醇	30	100	80	14~71	40.5	2.48	—	[43]
	1-戊醇	30	100	80	71~86	—	—	—	
	1-己醇	30	100	80	86	—	—	—	
AEP	1-丙醇	40	100	120	—	58.0	0.90 ^③	2.74	[44]
DETA	1-丙醇	30	100	100	10~50	41.7	—	2.14	[45]

①MDEA 为甲基二乙醇胺; AEP 为 *N*-氨乙基哌嗪; ②MEA 吸收负荷为 0.5 mol CO₂/mol(胺)时, 再生能耗为 3.99 GJ/t CO₂; ③单位为 mol/mol(胺)。

ZHANG 等^[46]在传统 MEA 吸收剂基础上, 选取甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和叔丁醇 5 种水溶性醇, 并不断调整醇的浓度, 发现 1-丙醇、2-丙醇和叔丁醇在一定浓度下可以观察到明显的相分离, 随后经过 3 次循环实验, 筛选出 MEA/1-丙醇/H₂O 作为吸收剂配方, 经过测量发现, 贫富相体积比随着 1-丙醇浓度的增加而增加, 最大贫富相体积比达到了 2.17, 这代表只需要对反应完成后体积占比为 31.5% 的吸收液进行解吸, 即可实现再生利用, 从而减少再生能耗。在此基础上, ZHANG 等^[39]继续对 MEA/1-丙醇/H₂O 最优配比和性能进行研究, 在保持质量分数为 30% 的 MEA 的基础上, 调整 1-丙醇和水的质量比, 通过吸收、解吸实验和 NMR 表征等进行吸收剂筛选, 结果发现, 随着 MEACOO⁻ 和 MEAH⁺ 含量的升高, 上相体积不断增加, CO₂ 富集在下相, 最佳配比 $m(\text{MEA}) : m(1\text{-丙醇}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 3 : 4$ 体系的初始吸收速率是质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂的 5 倍, 在 6 次再生循环实验中, 循环 CO₂ 负载量达到 1.70 mol/kg(吸收剂), 并相对稳定, 是质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂的

1.3 倍。

涂巍巍等^[41]基于盐析理论, 探究了叔丁醇和 MEA 混合后的相关碳捕集性能, 并从贫富液相体积比、捕集效果和黏度等方面对吸收剂进行评价, 结果表明, 当叔丁醇质量分数为 20%~60% 时会发生液-液分相, 但是 CO₂ 溶解度随之下降, 当吸收剂配比为 $m(\text{MEA}) : m(\text{叔丁醇}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 6 : 1$ 时, 循环 CO₂ 负载量最高, 为 2.84 mol/kg(吸收剂), 相比于质量分数为 30% 的 MEA 水溶液提高了 40%, 进入解吸塔的吸收剂体积降低了 65.3%, 从而大幅降低了吸收剂的再生能耗。不同于前文易溶于水的低级醇, YANG 等^[43]选取了正丁醇、正戊醇、正己醇(C₄~C₆ 醇) 3 种不易溶于水的中高级醇作为分相剂与 MDEA 进行混合实验, 并绘制了标准大气压、303 K 下 MDEA/C₄~C₆ 醇/H₂O 的三元相图, 以及 MDEA/C₄ 醇/H₂O 不同温度下的三元相图, 如图 4 所示。

可以发现, 由于 MDEA 的存在, 互不相溶的水和 C₄~C₆ 醇可以形成均一相, 但是当 MDEA 质量分数低于 20% 或醇碳链增长后, 均相区域也随之减少。

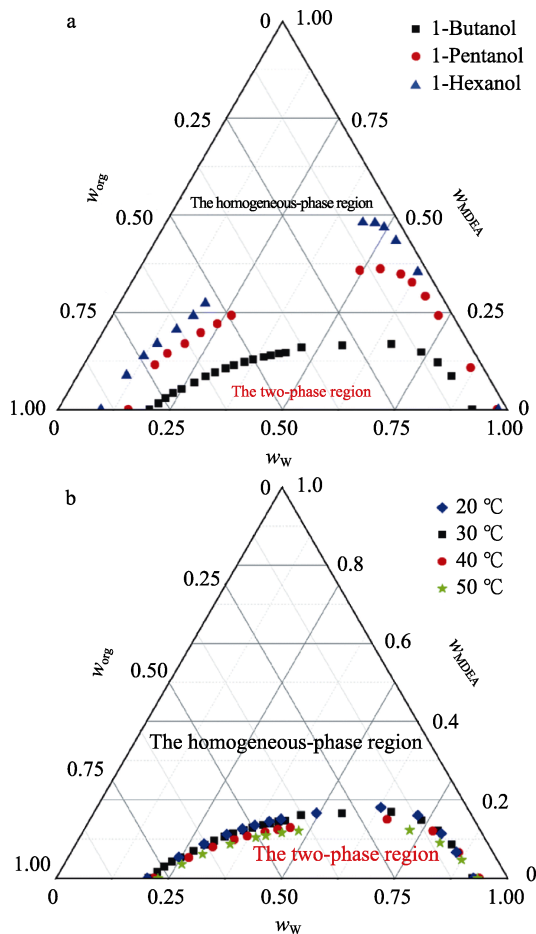


图 4 303 K 下，MDEA/C4~C6 醇/H₂O 三元相图 (a)；20、30、40、50 °C 下 MDEA/正丁醇/H₂O 三元相图 (b)^[43]

Fig. 4 Ternary phase diagram of MDEA/C4~C6 alcohol/H₂O at 303 K (a); Ternary phase diagram of MDEA/1-butanol/H₂O at temperature (20, 30, 40, 50 °C) (b)^[43]

可以认为，是 MDEA 作为共溶剂对 C4~C6 醇产生影响，由于 C4~C6 醇与 MDEA 分子结构类似，这两者之间的分子间作用力强于 C4~C6 醇与水的作用力，从而提高了 C4~C6 醇在水中的溶解度，这样，MDEA/C4~C6 醇/H₂O 的三元混合物可以在一定组成下形成均相。而在性能方面，通过 C4~C6 醇的引入，吸收率均有所提升，最大值达到了未引入 C4~C6 醇时的 2.5 倍，最佳循环 CO₂ 负载量达到 2.48 mol/kg(吸收剂)，与质量分数为 30% 的 MDEA 吸收剂相比提升了 70%。LI 等^[47]则更全面地对 5 种常见胺 (MEA、DETA、TETA、MDEA、AMP) 与 3 种醇 (乙醇、1-丙醇、2-丙醇) 进行配比实验，结果发现，无水条件下，MEA、MDEA 和 β-氨基异丁醇 (AMP) 都无法与醇发生相分离，这可能是由于分子结构中的羟基导致其性质与醇相近，所以无法产生相分离。而在有水条件下，MEA 和 AMP 可以发生相分离，这则是因为，反应后 MEA-CO₂ 和 AMP-CO₂ 在水中

溶解度高于醇，横向对比表明，DETA/1-丙醇/H₂O 具有较好的分相情况，而且具有良好的再生性能。

前文所述以 MEA 等传统吸收剂为基础相变吸收剂存在分相，但再生能耗仍然较高，有研究通过混合其他含有多个胺基的杂环多胺与醇进行吸收剂开发。SHEN 等^[44]对 AEP 和 1-丙醇进行优化配比，提出一种 AEP/1-丙醇/H₂O 物理溶剂型相变吸收剂，相较于 MEA 等传统吸收剂，AEP 的伯 (仲) 胺基能够加速吸收速率，而其空间位阻效应同样有利于再生循环，1-丙醇在体系中主要起分相作用。结果表明，在 $m(\text{AEP}) : m(1\text{-丙醇}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 4 : 4$ 的最佳配比下，富液体积占比为 58.0%，再生能耗降低至 2.74 GJ/t(CO₂)，CO₂ 吸收容量达到 1.26 mol/mol(胺)，是质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂的 2.3 倍，5 次再生循环实验，再生效率达 74%，循环 CO₂ 负载量达到 0.90 mol/mol(胺)。WANG 等^[45]则通过湿壁柱 (WWC) 和分子动力学模拟 (MD) 进一步对 DETA/1-丙醇/H₂O 吸收剂进行研究，结果表明，在动力学方面，随着吸收剂 CO₂ 负载量的增加，双相溶剂密度从 0.897 kg/L 增加到 0.996 kg/L，同时由于 1-丙醇占比的增加，吸收剂的黏度也明显提高，当 CO₂ 负载量为 2.0 mol/L(吸收剂)时，吸收剂黏度相较于 DETA 水溶液提升了 2.5 倍。在再生性能方面，在 $m(\text{DETA}) : m(1\text{-丙醇}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 5 : 2$ 最佳吸收体系下，富液体积占比降低至 41.7%，再生能耗达到了 2.14 GJ/t(CO₂)，相较于质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂实现了大幅度降低，同类型双相吸收剂中也有着很好的表现。

综上所述，吸收剂体系内通过调整醇在其中的占比，可以促进分相，从而减少解吸再生环节需要加热的溶液量，达到了大幅度降低再生能耗的目的，但是由于大多数醇沸点较低，在实际生产过程中挥发会影响产品，也会由于醇的加入导致吸收剂黏度大幅度提升，这对于实际生产和 CO₂ 捕集是不利的。同时，对于醇胺类相变吸收剂的研究更多是限于筛选层面，缺少了对于其相变吸收性能变化原因的探究。目前为止，只有美国 3H 公司和韩国能源技术研究所^[48]报道了醇-胺吸收系统的部分研发工作，所以针对该体系的研究目前仍不够深入。

2.2 砜胺混合类溶剂

环丁砜作为一种非质子极性溶剂，沸点达到 285 °C，能够有效减少溶剂挥发，减低能量损失，同时由于其优良的稳定性和抗腐蚀性，目前被广泛应用在多种酸性气体的物理吸收中^[49]。表 3 对近年来砜胺混合类物理溶剂的筛选和分相情况进行了归纳。

同醇类物质一样，环丁砜通过盐析效应产生分相，从而降低能耗。

表 3 磺胺混合类物理溶剂型相变吸收剂在 CO₂ 捕集中的相关研究
Table 3 Related research on sulfonamide physical solvent phase change adsorbents for CO₂ capture

吸收剂 ^①	实验条件			富相体积 占比/%	再生能耗/ [GJ/t(CO ₂)]	CO ₂ 循环负载量/ [mol/kg(吸收剂)]	参考 文献
	吸收 温度/°C	CO ₂ 体积 分数/%	再生 温度/°C				
$n(\text{DETA}) : n(\text{环丁砜}) = 2 : 3$	30	15	120	51.0	3.23	1.780 ^②	[49]
$n(\text{MEA}) : n(\text{环丁砜}) = 4 : 5$	40	15	120	49.1	2.67	0.485	[50]
$n(\text{DETA}) : n(\text{PMDETA}) : n(\text{环丁砜}) = 1.2 : 1.8 : 3$	30	100	110	27.1	1.86	2.170	[51]
$n(\text{MAE}) : n(\text{环丁砜}) = 5 : 4$	30~60	100	110~130	75.0	1.60 ^③	0.495	[52]
$n(\text{TETA}) : n(\text{DEEA}) : n(\text{环丁砜}) = 1 : 4 : 2$	30	100	110	39.0	1.81	0.984	[53]

①MAE 为 2-甲氨基乙醇; ②单位为 mol/L(吸收剂); ③此处为汽提热。

但相较于醇类物质, 环丁砜与 CO₂ 具有更强的亲和力, 所以可有效提高 CO₂ 的吸收性能。WANG 等^[50]以环丁砜作为分相促进剂, 开发基于传统 MEA 吸收工艺的分相吸收剂, 通过采用 WWC 和 Aspen Plus 工艺模拟软件进行实验和模拟分析。实验结果表明, 当 CO₂ 吸收量超过 0.73 mol/L(吸收剂)时发生分相现象, 与其他相变吸收体系不同的是, 原吸收剂变成富含 CO₂ 的上层富液和含有环丁砜的下层贫液, 上层富液体积占比降低至 49.1%, 同时测得反应的吸收速率是质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂的 2.7 倍, 这是由环丁砜和酸性气体较强的亲和力导致的。模拟结果表明, 由于环丁砜促进分相等原因, 吸收剂的再生热降低至 2.67 GJ/t(CO₂), 显热和蒸发热分别降低了 62.4% 和 47.9%。

LIU 等^[54]则以环丁砜为基础, 分别用 4 种伯醇胺 [1-氨基-2-丙醇 (1-AP)、2-氨基-1-丙醇 (2-AP)、3-氨基-1-丙醇 (3-AP) 和 AMP]、4 种仲醇胺 [MAE、2-(乙基氨基)乙醇 (EAE)、2-(异丙基氨基)乙醇 (IPAE) 和二乙醇胺 (DEA)] 和 2 种叔醇胺 (DEEA 和 MDEA) 配制环丁砜相变吸收剂, 研究其吸收 CO₂ 的相变行为, 发现在 1-AP、2-AP、3-AP、MAE 和 DEA 基环丁砜溶液中可以发生液-液分相现象, 而在 AMP 基环丁砜溶液中产生了固-液分相, 而其他溶液反应完成后保持了溶液均相, 分相情况如图 5、6 所示。可以认为, 环丁砜可以作为伯醇胺类溶液的良好分相剂, 对于仲醇胺类溶液, 则需要这些胺有良好的亲水性。ASADI 等^[55-56]将环丁砜作为物理溶剂, 测定 CO₂ 在 MDEA+AEEA 和 DEA+AEEA 两种吸收剂中的气液平衡数据, 结果表明, 在环丁砜基溶液内, AEEA 相较于 DEA 和 MDEA 具有更好的碳捕集性能。

目前已有针对环丁砜基相变吸收剂筛选的研究, 但是仍然缺少对其动力学和热力学的系统性研究信息。

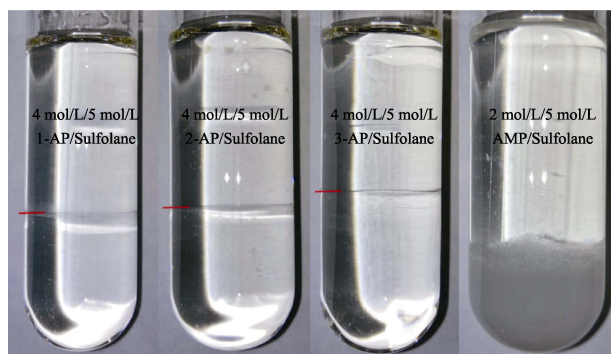


图 5 基于伯醇胺的环丁砜溶液在 CO₂ 中的相变情况, 适用于 1-AP、2-AP、3-AP 和 AMP^[54]

Fig. 5 Phase transition of propanolamine based sulfolane solutions in CO₂, suitable for 1-AP, 2-AP, 3-AP and AMP^[54]

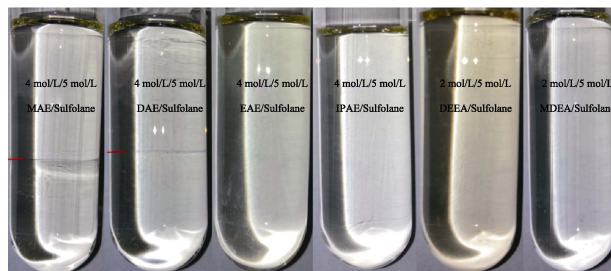


图 6 基于仲醇胺和叔醇胺的环丁砜溶液在 CO₂ 中的相变情况, 适用于 MAE、DEA、EAE、IPAE、DEEA 和 MDEA^[54]

Fig. 6 Phase transition of based on tertiary alkylamine sulfolane solution in CO₂, suitable for MAE, DEA, EAE, IPAE, DEEA and MDEA^[54]

WANG 等^[49]提出一种 DETA/环丁砜吸收剂, 改变 CO₂ 负载、温度和流量等操作参数, 通过 WWC 和气液平衡模型 (VLE) 进行动力学和热力学分析, 并得到 DETA/环丁砜吸收剂的最佳配比, 在 $n(\text{DETA}) : n(\text{环丁砜}) = 2 : 3$ 的配比下, 吸收率是浓度 5 mol/L 的 MEA 吸收剂的 2 倍以上, 反应热相同, 但是显热减少了 59%, 同时由于富相中水质量分数的减少, 汽化热降低了 12%, 总能耗为 3.23

GJ/t(CO₂), 虽然相较于其他双相吸收剂没有更好的能耗表现, 但是其吸收剂黏度相较于其他双相吸收剂降低了 95% 以上, 只增加到 3.93×10⁻³ Pa·s, 这对于实际操作中的运输和再生是十分重要的。在 DETA/环丁砜基础上, WANG 等^[51]同时引入 PMDETA 作为吸收剂的组成部分, 通过在最佳配比下, 富相体积降低至 27.1%, 3 次循环再生后, 循环 CO₂ 负载量仍能达到 2.17 mol/L(吸收剂), 并且再生热降低至 1.86 GJ/t(CO₂), 再生能耗显著降低。

由前文可知, 仲醇胺类环丁砜溶液如果想要作为相变吸收剂, 需要这些胺有良好的亲水性。LYU 等^[52]研究了一种仲胺基环丁砜溶液, 即 MAE/环丁砜/H₂O 溶液, 由于仲胺的氨基甲酸酯相较于伯胺水解更不稳定, 可以降低解吸温度, 同时由于仲胺反

应速率较慢, 所以相变点会有所延迟, 这样也能提高吸收剂的吸收率, 在 n(MAE): n(环丁砜)=5:4 的最优配比下, 能耗相较于质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂降低约 60%; 此外, 通过不同温度下的吸收和解吸实验表明, 吸收剂在较低温度 (110~120 °C) 下更有利于 CO₂ 的吸收和能耗降低。

2.3 醚胺混合类溶剂

前文所述的两种相变吸收剂都能够有效降低 CO₂ 捕集的能耗, 提升吸收效果, 但仍存在一些问题, 醇类通常沸点较低, 而环丁砜则毒性较强。有研究发现, 某些醚类可以代替部分水, 与胺混合后进行 CO₂ 的捕集, 并且表现了较为优异的性能。表 4 对近年来醚胺混合类物理溶剂的筛选和分相情况进行了归纳。

表 4 醚胺混合类物理溶剂型相变吸收剂在 CO₂ 捕集中的相关研究

Table 4 Related research on etheramine physical solvent phase change adsorbents for CO₂ capture

吸收剂		实验条件			胺质量 分数/%	富相 占比/%	再生能耗/ [GJ/t(CO ₂)]	CO ₂ 负载量/ [mol/mol(胺)]	参考 文献
胺类 ^①	醚类 ^②	吸收温度/°C	CO ₂ 体积分数/%	再生温度/°C					
MMEA	DEGDEE	50	15	120	30	—	—	0.520	[57-58]
EMEA	DEGDEE	40	15	110	30	34.0	— ^③	0.540	
EAE	DEGDEE	40	100	110	30	46.1	—	0.364	[59]
AMP/MEA	DEGDME	40	12	120	50	44.0	2.70	0.400	[60]
MEA	2EE	40	15	100	30	—	— ^④	0.378	[61]
MEA	SA	40	12.5	110	20 ^⑤	29.1	2.55	1.580 ^⑥	[62]

①MMEA 为 2-(甲基氨基)乙醇; EMEA 为 2-(乙基氨基)乙醇; ②DEGDEE 为二甘醇二乙醚; DEGDMME 为二甘醇二甲醚; 2EE 为乙二醇单乙醚; SA 为未知醚; ③相较于质量分数为 30% 的 MEA 显热降低 40%; ④相较于质量分数为 30% 的 MEA 吸收热降低 35.4%; ⑤V(MEA): V(SA): V(H₂O)=2:7:1; ⑥单位为 mol CO₂/kg(吸收剂)。

BARZAGLI 等^[57-58]选择 MMEA、EMEA、2-(异丙基氨基)乙醇 (IPMEA) 等胺作为反应剂, 并综合氨基甲酸胺的不溶性、高沸点温度、避免发泡问题和低成本 4 个因素, 选择了 DEGDEE、二甘醇乙醚 (DEGMEE)、DEGDME、二甘醇甲醚 (DEGMME) 和乙二醇丁醚 (EGBE) 作为与胺混合的分相剂, 筛选结果如表 5 所示。

如表 5 所示, MMEA 和 EMEA 两种胺能够和 DEGDEE 形成液-液分相, 而其他情况下发生的分相需要时间过长, 并不利于吸收。所以针对 DEGDEE 中 MMEA 和 EMEA 这两种方案, 分别在吸收温度 50 和 40 °C, 解吸温度 120 和 110 °C 下进行 24~36 h 的封闭循环连续实验, 结果表明, EMEA 的性能优于 MMEA, 吸收效率 (吸收 CO₂ 量与流动 CO₂ 量的百分比) 最高达到 97.6%, 与质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂相比, 降低了 40% 的显热, 能耗显著降低。并且通过 ¹³CNMR 对两相溶液分别进行分析发现, 上相主要为分相剂 DEGDEE 和极少量的胺, 富含 CO₂ 的下相为少量的 DEGDEE, 主要为氨基甲酸盐和质子化胺。

表 5 几种胺与 5 种醚混合吸收 CO₂ 的分相情况^[57-58]

Table 5 Phase separation of CO₂ absorption by mixing amines with 5 ethers^[57-58]

胺类 ^①	不同醚吸收 CO ₂ 的分相				
	DEGDEE	DEGMEE	DEGDME	DEGMME	EGBE
MMEA	■		■		
EMEA	■				
IPMEA					
BUMA					
BZMEA					
MPA	■		■		
AM2B	■		■		
AM2P	■		■		
DOCA	■		■		■
DBZA					

①BUMA 为 2-(丁基氨基)乙醇; BZMEA 为 2-(苄基氨基)乙醇; MPA 为 3-氨基-1-丙醇; AM2B 为 2-氨基-1-丁醇; AM2P 为 1-氨基-2-丙醇; DOCA 为二辛胺; DBZA 为二苄胺。初步筛选测试结果: 灰色表示在两个液相中分离; 无色表示不分离; 黑色表示固体沉淀。

MACHIDA 等^[59]继续对 DEGDEE 展开研究, 将 DEGDEE 分别和 7 种胺进行混合实验, 获得了 3 种可以实现分相的溶剂, EAE 与 DEGDEE 吸收剂表现出了高温依赖性的相变特性, 降低了解吸再生能耗。

MEA 作为应用最为广泛的 CO₂ 吸收剂, 在此基础上进行吸收剂的开发和改进是十分有价值的。JIN 等^[61]以质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂为基础, 对 26 种非水物理溶剂进行配比混合, 研究相关吸收剂的分相行为和溶解度等情况, 实验发现, 物理溶剂型相变吸收剂的分相行为主要受到有机溶剂极性的影响, 溶剂极性参数 [ET(30)] 和溶剂介电常数分别主要影响非水吸收剂的分相行为和 CO₂ 溶解度。此外, 含有 2EE 的相变吸收剂表现出最佳的循环容量和吸收热, 与质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂相比, 循环吸附容量增加了 51.8%, 吸收热降低了 35.4%。ZHU 等^[62]在 MEA 的基础上, 选择用 SA 代替部分水开发相变吸收剂, SA 是一种非质子极性溶剂, 价格较低, 沸点较高, 能够有效降低反应中的溶剂损失, 但是具体试剂作者并没有表明。实验结果表明, 在 297~333 K 下, 当 $V(\text{MEA}) : V(\text{SA}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 7 : 1$ 时, 吸收剂表现出了稳定的吸收容量和相变行为, 313 K 下, 下层富相体积占比达到 29.1%, CO₂ 负载量达到 1.580 mol(CO₂)/kg(吸收剂)。在热力学方面, 再生能耗降低到 2.55 GJ/t(CO₂), 相较于质量分数为 20% 的 MEA 吸收剂, 热负荷降低了 43%。虽然该吸收剂性能表现优异, 但是存在富相黏度较高、腐蚀问题严重等问题。

目前, 醚胺混合类物理溶剂的相关研究较少, 经过实验验证可以作为相变吸收剂的分相剂的醚类更少; 并且对于分相机理和吸收解吸性能的深入研究仍然较少, 所以醚胺混合类物理溶剂的开发仍需要进一步加强, 同时, 醚类分相剂和水在吸收剂中的比例对于 CO₂ 吸收和吸收剂再生的影响也需要进一步探索。

2.4 新型物理溶剂型相变吸收剂的开发

近年来, 研究者针对吸收剂的开发做了大量工作, 但是大多数吸收剂仍处于实验室研发阶段, 并没有实现工业应用。所以, 继续筛选能够实现工业应用的新型相变吸收剂仍是未来碳捕集发展的重要方向。

前文总结的物理溶剂型相变吸收剂多是基于 MEA 等单组分胺进行研究, 相较于其他混合胺类相变吸收剂, 物理溶剂型相变吸收剂的再生能耗还是略高, 而且循环吸收容量较小。而有学者则将混合胺吸收剂与物理溶剂相结合, 研发新型吸收剂。LIU 等^[60]在 AMP/MEA (简称为 A/M) 混合胺中对 8 种典型物理溶剂进行预选和实验研究, 发现最终添加

DEGDME (质量分数 30%~50%) 或环丁砜 (质量分数 40%~50%) 都可达到实验预期, 40 °C 下分相体积占比随 CO₂ 负载量的变化如图 7 所示, 结果发现, 该吸收剂在添加了物理溶剂后, 相较于原 A/M 吸收剂对 CO₂ 的循环负载量显著提升, 再生能耗最小降低到 2.5 GJ/t(CO₂), 经归一化处理后, 溶剂再生能耗估计为 2.70 GJ/t(CO₂)。基于混合胺开发物理溶剂型相变吸收剂也为新型吸收剂的开发提供了思路。

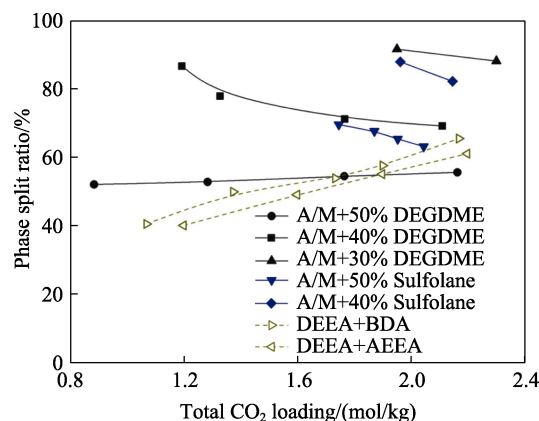


图 7 40 °C 下, 分相比例随 CO₂ 负载量的变化^[60]
Fig. 7 Change in phase separation ratio with total CO₂ loading at 40 °C^[60]

目前, 大多数物理溶剂型双相吸收剂的筛选主要集中在吸收剂和分相剂的类型和比例上, 而忽视了水的影响。YE 等^[63]在进行醇胺物理溶剂相变吸收剂开发实验中, 将惰性溶剂代替水探索含水量和相分离的关系, 结果发现, 水质量分数的变化可用于调节相分离行为, 当水质量分数降低时, 溶液的盐析效果更加显著, 这对于吸收剂的分相有极大帮助, 但是实验也同时发现, 吸收剂的吸收能力和吸收速率随着溶剂含水量的降低也大幅度降低, 当水质量分数从 46% 降低到 20%, CO₂ 负载量从 0.92 mol/mol(胺) 降低到 0.6 mol/mol(胺)。与物理溶剂相比, 水的热容、蒸汽压和汽化焓较高, 降低吸收体系内的含水量, 能够降低再生能耗, 但并不利于吸收剂对 CO₂ 的吸收。所以如何权衡吸收能力和相分离比, 选择合适的水分占比, 对于物理溶剂型相变吸收剂的开发至关重要。

其次, 降低黏度在物理溶剂型相变吸收剂的开发中也十分重要。胺类溶剂的黏度通常会随着 CO₂ 的增加而急剧增加, 尤其在多相胺溶液内, 富相会变得更为黏稠。而这一点在物理溶剂型相变吸收剂体系内表现得更为明显, 当相邻的两性离子之间受氢键作用的影响时, 黏度将随着 CO₂ 负载的增加而显著变化。LYU 等^[64]通过 MEA 混合乙二醇醚 [乙

二醇单甲醚 (2ME) 和 2EE] 作为非水溶剂的混合物, 虽然通过降低富相占比降低了能耗, 但是其黏度分别从 2.6194 mPa·s 增加到 13.717 mPa·s、从 3.1120 mPa·s 增加到 22.450 mPa·s。目前文献研究中往往通过分步实验进行性能测定, 这会较大程度降低黏度变化对实验产生的影响, 所以很少报道相变吸收剂的黏度情况。但是有学者发现^[11], 某些相变吸收体系中, 富相黏度可以从 1×10^{-3} Pa·s 增加到 1×10^{-1} Pa·s, 这与传统 MEA 吸收剂相比, 提高了 2 个数量级, 从工业应用上来说, 需要更大尺寸的吸收器和热交换器。所以在将来的相变吸收剂开发中, 要充分考虑黏度的影响, 开发低黏度相变吸收剂。

针对黏度问题, ZHOU 等^[65]研制了一种低黏度仲胺基非水相变吸收剂, 以二甲基亚砜 (DMSO) 为有机稀释剂, 以五甲基二乙烯三胺 (PMDTA) 为分相剂, 以 MAE 为吸收促进剂的 M/D/P 吸收剂, 在 CO₂ 负载量为 0.84 mol/mol(胺)下, 富相黏度仅为 8.87 mPa·s, 并且再生能耗相较于质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂降低 46.3%。低黏度的实现是由于选择仲胺作为吸收促进剂, 从理论上讲, 仲胺虽然由于烷基引起的空间位阻使其对 CO₂ 的吸收能力弱于伯胺, 但是其反应产生的质子化仲胺和仲胺基甲酸盐可能不会形成稳定的分子间 N—H—O 或 N—H—N 氢键, 能够有效避免吸收剂黏度的增加^[66-67]。此外, ZHOU 等^[68]提出一种多级相分离工艺解决相变吸收剂高黏度问题。随着吸收 CO₂ 的进行, 相变吸收剂发生分相, 形成富含 CO₂ 的富相和含有少量 CO₂ 的贫相, 将富相分离出来, 而贫相继续进入下一阶段吸收塔内进行 CO₂ 吸收, 随后再次进行分相处理, 最终将每个阶段分离出的富相混合直接送至解吸塔再生。通过 NMR 分析证实, 多级相分离工艺减少了富相中胺和产物的量, 从而抑制吸收过程中大分子物质的聚合, 从而降低黏度。同时, 热力学评估表明, 不但吸收效果和节能效果并没有受到不良影响, 而且进一步降低了能耗。

3 结束语与展望

目前, 中国大型发电集团、钢铁企业正面临着“碳减排”的考验, 烟气排放量居高不下, 当前相关脱碳工艺案例也在不断落地, 处理量也在逐步提高, 但仍需要探索如何在原有小型工艺的基础上实现“小改动、大变化”, 物理溶剂型相变吸收剂则提供了一个新方向。相较于传统化学法捕集 CO₂, 物理溶剂型相变吸收剂在提高吸收效率和降低能耗等方面有很大的应用价值, 但是相关研究仍处于实验室阶段, 缺少工业应用, 仍不够成熟。因此, 今后

的研究重点是在低能耗、高捕集率和较强再生能力的基础上, 开发出更能对接已有工艺流程的相变吸收体系和装置。

综上所述, 物理溶剂型相变吸收剂的研究重点可以参考以下几方面:

(1) 相变吸收剂的优点是通过降低再生溶液量实现降低能耗, 并且能够降低再生设备尺寸, 减少成本, 但是需要增加相分离环节和设备, 不同分相情况需要不同的相分离设备, 需要针对相分离设备内的分离温度等条件进行细致研究。对于相变吸收技术而言, 应进行可行性研究, 包括建模和经济评估, 得到相变吸收体系碳捕集的整体情况, 再通过 Aspen Plus 等模拟软件进行工艺模拟, 实现相变吸收工艺的连续模拟运行, 为日后的工业应用起到一定的理论实践作用。

(2) 对于物理溶剂型相变吸收剂而言, 虽然相较于传统混合胺相变吸收剂具有明显的优势, 但仍存在一些问题。需要继续针对物理溶剂的筛选展开研究, 旨在不影响吸收剂吸收效果的基础上, 克服挥发、腐蚀和黏度等问题。

(3) 在筛选物理溶剂的同时, 除了考虑机理和能耗外, 也要增加对含水量和黏度的研究。当前研究中缺少含水量对吸收效果和再生能耗的影响, 同时没有考虑不同配方和配比下, 吸收剂黏度的变化。从降低黏度角度考虑, 可以加强将仲胺作为吸收促进剂的相关研究, 并且在工艺中加入多级相变工艺, 从而降低黏度的影响。

参考文献:

- [1] LUO L (罗澜). The world meteorological organization released "global climate status 2021"[N]. China Meteorological News (中国气象报), 2022-05-23(003).
- [2] KENARSARI S D, YANG D, JIANG G, *et al.* Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture[J]. RSC Advances, 2013, 3(45): 22739-22773.
- [3] RUBIN E S, MANTRIPRAGADA H, MARKS A, *et al.* The outlook for improved carbon capture technology[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(5): 630-671.
- [4] RUBIN E S, RAO A B. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(20): 4467-4475.
- [5] KARIA T, GURUMOORTHY A V P. A review of progress in calcium looping technology for CO₂ capture from power and cement plants[J]. Recent Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering), 2017, 10(2): 74-87.
- [6] FAN Q (樊强), XU S S (许世森), LIU Y (刘沅), *et al.* Application and demonstration of pre-combustion CO₂ capture technology based on IGCC[J]. Electric Power (中国电力), 2017, 50(5): 163-167, 184.
- [7] TU A Q, ZHANG Z Y, GAO Z P. Review on carbon capture technology of oxy-fuel combustion in coal fired boiler[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 827(1): 012012.
- [8] WEN H (温嵩), HAN W (韩伟), CHE C X (车春霞), *et al.*

- Post-combustion carbon dioxide capture technology and progress of application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
- [9] ZHAO W B (赵文波), LI G Z (李广振), XU S C (许胜超), *et al.* Recent developments of acid gas absorption by phase-change[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(1): 401-414.
- [10] GERMÁN P E, JORGE A S, JOSÉ R P C, *et al.* Behaviour of absorption/stripping columns for the CO₂-MEA system: Modelling and experiments[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991, 69(4): 969-977.
- [11] ZHANG S H, SHEN Y, WANG L D, *et al.* Phase change solvents for post-combustion CO₂ capture: Principle, advances, and challenges[J]. *Applied Energy*, 2019, 239: 876-897.
- [12] PAPADOPOULOS A I, TZIRAKIS F, TSIVINTZELIS I, *et al.* Phase-change solvents and processes for postcombustion CO₂ capture: A detailed review[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(13): 5088-5111.
- [13] ZHUANG Q, CLEMENTS B, DAI J, *et al.* Ten years of research on phase separation absorbents for carbon capture: Achievements and next steps[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 52: 449-460.
- [14] CAPLOW M. Kinetics of carbamate formation and breakdown[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 90(24): 6795-6803.
- [15] PERINU C, ARSTAD B, JENS K J. NMR spectroscopy applied to amine-CO₂-H₂O systems relevant for post-combustion CO₂ capture: A review[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 20: 230-243.
- [16] ZHANG J F, QIAO Y, WANG W Z, *et al.* Development of an energy-efficient CO₂ capture process using thermomorphic biphasic solvents[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1254-1261.
- [17] ZHU K L (朱凯丽), DUAN W C (段淮超), ZHAO S J (赵树杰), *et al.* Research progress of two-phase amine absorbent for carbon capture[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2022, 51(10): 2468-2472.
- [18] FERNANDEZ E S, HEFFERNAN K, HAM L, *et al.* Conceptual design of a novel CO₂ capture process based on precipitating amino acid solvents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(34): 12223-12235.
- [19] BIAN Y Y (边阳), SHEN S F (申淑锋). Research progress in carbon dioxide capture using phase-change absorbents[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology (河北科技大学学报)*, 2017, 38(5): 460-468.
- [20] SMITH K, XIAO G, MUMFORD K, *et al.* Demonstration of a concentrated potassium carbonate process for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 299-306.
- [21] HU L. CO₂ capture from flue gas by phase transitional absorption[R]. Hampton: School of Engineering and Technology, Hampton University, 2009.
- [22] XU Z C, WANG S J, ZHAO B, *et al.* Study on potential biphasic solvents: Absorption capacity, CO₂ loading and reaction rate[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 494-498.
- [23] XU Z C, WANG S J, CHEN C H. CO₂ absorption by biphasic solvents: Mixtures of 1,4-butanediamine and 2-(diethylamino)-ethanol [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 16(10): 107-115.
- [24] FEI L, FANG M X, DONG W F, *et al.* Carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine blends for biphasic solvents screening and evaluation[J]. *Applied Energy*, 2019, 233/234: 468-477.
- [25] PINTO D, ZAIDY S, HARTONO A, *et al.* Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture: Absorption and desorption tests[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 28(1): 318-327.
- [26] ARSHAD M W, FOSBØL P L, SOLMS N V, *et al.* Heat of absorption of CO₂ in phase change solvents: 2-(Diethylamino)ethanol and 3-(methylamino)propylamine[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(7): 1974-1988.
- [27] YE Q, WANG X L, LU Y Q. Screening and evaluation of novel biphasic solvents for energy-efficient post-combustion CO₂ capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 39: 205-214.
- [28] LI Y Y, LIU C J, PARNAS R, *et al.* The CO₂ absorption and desorption performance of the triethylenetetramine + *N,N*-diethylethanolamine + H₂O system[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(11): 2351-2360.
- [29] ZHOU X B, LIU F, LYU B H, *et al.* Evaluation of the novel biphasic solvents for CO₂ capture: Performance and mechanism[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 60: 120-128.
- [30] ZHANG J F, NWANI O, TAN Y, *et al.* Carbon dioxide absorption into biphasic amine solvent with solvent loss reduction[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2011, 89(8): 1190-1196.
- [31] ZHANG J F, YU Q, AGAR D W. Intensification of low temperature thermomorphic biphasic amine solvent regeneration for CO₂ capture [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2012, 90(6): 743-749.
- [32] LI L, VOICE A K, LI H, *et al.* Amine blends using concentrated piperazine[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 353-369.
- [33] ZHANG S H, SHEN Y, SHAO P J, *et al.* Kinetics, thermodynamics, and mechanism of a novel biphasic solvent for CO₂ capture from flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3660-3668.
- [34] ZHOU X B, JING G H, LYU 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.
- [35] XU Z C, WANG S J, LIU J Z, *et al.* Solvents with low critical solution temperature for CO₂ capture[J]. *Energy Procedia*, 2012, 23(2): 64-71.
- [36] TAMAJÓN F J, ÁLVAREZ E, CERDEIRA F, *et al.* Comparative study of CO₂ absorption in aqueous mixtures of methyldiethanolamine (MDEA) and methanol, focusing on the temperature and concentration influence over the absorption rate[J]. *Defect and Diffusion Forum*, 2014, 353: 193-198.
- [37] XU M M, WANG S J, XU L Z, *et al.* Screening of physical-chemical biphasic solvents for CO₂ absorption[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 85: 199-205.
- [38] BARBAROSSA V, BARZAGLI F, MANI F, *et al.* Efficient CO₂ capture by non-aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and low temperature solvent regeneration[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(30): 12349-12355.
- [39] ZHANG W D, JIN X H, TU W W, *et al.* A novel CO₂ phase change absorbent: MEA/1-propanol/H₂O[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 4273-4279.
- [40] WANG R J, LIU S S, WANG L D, *et al.* Superior energy-saving splitter in monoethanolamine-based biphasic solvents for CO₂ capture from coal-fired flue gas[J]. *Applied Energy*, 2019, 242: 302.
- [41] TU W W (涂巍巍), FANG J W (方佳伟), LI Z S (李竹石), *et al.* Development of MEA phase change absorbent[J]. *Sci Sin Chim (中国科学: 化学)*, 2018, 48(6): 641-647.
- [42] TIAN W, MA K, JI J, *et al.* Nonaqueous MEA/PEG200 absorbent with high efficiency and low energy consumption for CO₂ capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60: 3871-3880.
- [43] YANG F S, JIN X H, FANG J W, *et al.* Development of CO₂ phase change absorbents by means of the cosolvent effect[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(10): 2328-2336.
- [44] SHEN L, LIU F, SHEN Y, *et al.* Novel biphasic solvent of AEP/1-propanol/H₂O for CO₂ capture with efficient regeneration performance and low energy consumption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 270: 118700.
- [45] WANG R J, YANG Y Y, WANG M F, *et al.* Energy efficient

- diethylenetriamine-1-propanol biphasic solvent for CO₂ capture: Experimental and theoretical study[J]. *Applied Energy*, 2021, 290: 116768.
- [46] ZHANG W D, JIN X H, TU W W, *et al.* Development of MEA-based CO₂ phase change absorbent[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 316-323.
- [47] LI X S, LIU J, JIANG W F, *et al.* Low energy-consuming CO₂ capture by phase change absorbents of amine/alcohol/H₂O[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119181.
- [48] KIM Y E, PARK J H, YUN S H, *et al.* Carbon dioxide absorption using a phase transitional alkanolamine-alcohol mixture[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 1486-1492.
- [49] WANG L D, YU S H, LI Q W, *et al.* Performance of sulfolane/DETA hybrids for CO₂ absorption: Phase splitting behavior, kinetics and thermodynamics[J]. *Applied Energy*, 2018, 228: 568-576.
- [50] WANG L D, ZHANG Y F, WANG R J, *et al.* Advanced monoethanolamine absorption using sulfolane as a phase splitter for CO₂ capture[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(24): 14556-14563.
- [51] WANG R J, JIANG L, LI Q W, *et al.* Energy-saving CO₂ capture using sulfolane-regulated biphasic solvent[J]. *Energy*, 2020, 211: 118667.
- [52] LYU J, LIU S, LING H, *et al.* Development of a promising biphasic absorbent for postcombustion CO₂ capture: Sulfolane+2-(methylamino) ethanol+H₂O[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(32): 14496-14506.
- [53] WANG L D, LIU S S, WANG R J, *et al.* Regulating phase separation behavior of a DEEA-TETA biphasic solvent using sulfolane for energy-saving CO₂ capture[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(21): 12873-12881.
- [54] LIU S, LING H, LYU J, *et al.* New insights and assessment of primary alkanolamine/sulfolane biphasic solutions for post-combustion CO₂ capture: Absorption, desorption, phase separation, and technological process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(44): 20461-20471.
- [55] ASADI E, HAGHTALAB A, SHIRAZIZADEH H A. Experimental measurement of carbon dioxide solubility in aqueous *N*-methyl-diethanolamine+2-(2-aminoethylamino) ethanol plus sulfolane and diethanolamine+2-(2-aminoethylamino) ethanol plus sulfolane hybrid solvents at various temperatures and high pressure[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2021, 66(1): 415-426.
- [56] ASADI E, HAGHTALAB A, SHIRAZIZADEH H A. High-pressure measurement and thermodynamic modeling of the carbon dioxide solubility in the aqueous 2-[(2-aminoethyl)-amino]-ethanol+sulfolane system at different temperatures[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 314: 113650.
- [57] BARZAGLI F, MANI F, PERUZZINI M. Novel water-free biphasic absorbents for efficient CO₂ capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 60: 100-109.
- [58] BARZAGLI F, MANI F, PERUZZINI M. A comparative study of the CO₂ absorption in some solvent-free alkanolamines and in aqueous monoethanolamine (MEA)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 7239-7246.
- [59] MACHIDA H, OBA K, TOMIKAWA T, *et al.* Development of phase separation solvent for CO₂ capture by aqueous (amine plus ether) solution[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, 113: 64-70.
- [60] LIU F, FANG M, YI N T, *et al.* Research on alkanolamine-based physical-chemical solutions as biphasic solvents for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11389-11398.
- [61] JIN X H, REN E, YANG Y. Effect of solvents on the phase separation behavior and CO₂ capture performance of MEA-based nonaqueous absorbents[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(13): 6965-6973.
- [62] ZHU K, LU H F, LIU C J, *et al.* Investigation on the phase-change absorbent system MEA+solvent A (SA)+H₂O used for the CO₂ capture from flue gas[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(9): 3811-3821.
- [63] YE J X, JIANG C K, CHEN H, *et al.* Novel biphasic solvent with tunable phase separation for CO₂ capture: Role of water content in mechanism, kinetics, and energy penalty[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(8): 4470-4479.
- [64] LYU B H, YANG K X, ZHOU X B, *et al.* 2-Amino-2-methyl-1-propanol based non-aqueous absorbent for energy-efficient and non-corrosive carbon dioxide capture[J]. *Applied Energy*, 2020, 264: 114703.
- [65] ZHOU X B, LIU C, FAN Y M, *et al.* Energy-efficient carbon dioxide capture using a novel low-viscous secondary amine-based nonaqueous biphasic solvent: Performance, mechanism, and thermodynamics[J]. *Energy*, 2022, 255: 124570.
- [66] LIU S, LING H, GAO H X, *et al.* Kinetics and new Brønsted correlations study of CO₂ absorption into primary and secondary alkanolamine with and without steric-hindrance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233: 115998.
- [67] KORTUNOV P V, SISKIN M, PACCAGNINI M, *et al.* CO₂ reaction mechanisms with hindered alkanolamines: Control and promotion of reaction pathways[J]. *Energy Fuels*, 2016, 30(2): 1223-1236.
- [68] ZHOU X W, SHEN Y, LIU F, *et al.* A novel dual-stage phase separation process for CO₂ absorption into a biphasic solvent with low energy penalty[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(22): 15313-15322.