综论

## 液-液相变 CO<sub>2</sub> 吸收剂研究进展

张卫风,杨昊,王秋华

(华东交通大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 迄今为止, 化学吸收是碳捕集技术中应用最广泛、最成熟的方法之一, 但其能耗较高, 所用吸收剂腐蚀性较强、易挥发等缺点制约了其工业应用。鉴于此, 可有效降低捕集能耗的液-液相变吸收剂成为新型吸收剂的主要研究方向之一。该文综述了目前液-液相变吸收剂捕集 CO<sub>2</sub> 的工艺流程、常见分类及其优缺点,并对液-液相变吸收剂与传统乙醇胺(MEA)吸收剂的再生能耗进行了对比分析, 探究了其相变机理, 分析了其组分配比、气量与 CO<sub>2</sub> 负荷、黏度和温度等关键工艺参数对相变吸收剂性能的影响。阐述了新型液-液相变吸收剂(离子液体相变吸收剂及纳米流体相变吸收剂)的研究现状。旨在为液-液相变吸收剂的进一步研究提供方向, 以期加速该技术的工业应用。

关键词:液-液相变吸收剂;二氧化碳;再生能耗;相变机理;反应机理

中图分类号: X701; TQ028.17 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2333-12

# Research progress on liquid-liquid phase change absorbents for CO<sub>2</sub> capture

ZHANG Weifeng, YANG Hao, WANG Qiuhua

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: Currently, chemical absorption is one of the most commonly used and mature methods for carbon capture, but is limited in its industrial application due to high energy consumption in traditional-absorption-regeneration process, strong corrosiveness and high volatility of amine absorption solution used. Liquid-liquid phase change absorbents with lower regeneration energy consumption become one of the primary research directions for novel absorbents. In this review, the process, types, advantages and disadvantages of existing liquid-liquid phase change absorbents for CO<sub>2</sub> capture were systematically summarized. Meanwhile, the regeneration energy consumption of liquid-liquid phase change absorbents and traditional ethanolamine (MEA) absorbents were compared and analyzed, while the phase change mechanisms were discussed. The key influencing factors such as component proportion, gas flow rate, CO<sub>2</sub> loading, viscosity and temperature on the long-term operational stability of phase change absorbents were further evaluated. Finally, the research status on novel phase change absorbents such as ionic liquid phase change absorbents and nanofluid phase change absorbents were introduced. The aim of this review was to provide a direction for the further research of liquid-liquid phase change absorbents, with the expectation to accelerate the industrial application of this technology.

**Key words:** liquid-liquid phase change absorbents; carbon dioxide; regeneration energy; phase change mechanisms; reaction mechanism

现阶段,以化石燃料为主的传统能源供应使全球人为 CO<sub>2</sub> 的排放量急剧增高<sup>[1]</sup>,导致的全球气候变化已成为当今世界面临的最为严峻的问题之一<sup>[2]</sup>。2023 年,全球化石燃料 CO<sub>2</sub> 排放量达到创纪录的 368 亿 t,比

2022 年增长  $1.1\%^{[3]}$ ,中国作为碳排放量第一大国,排放总量约 126 亿 t,约占全球总量的  $34\%^{[4]}$ 。中国已宣布 2030 年前实现碳达峰,2060 年前实现碳中和, $CO_2$  减排是实现双碳目标的必要措施之一[5-6]。

收稿日期: 2025-05-30; 定用日期: 2025-07-09; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20250365 作者简介: 张卫风(1977—), 男, 副教授, E-mail: wfzhang2002@126.com。 CO<sub>2</sub>捕集、封存与利用(CCUS)是实现碳減排最有效的技术之一<sup>[2]</sup>。除了可以使燃煤电厂实现碳中和,CCUS还可促进其他行业(如钢铁和水泥行业)的低碳转型<sup>[7]</sup>。CO<sub>2</sub>捕集是CCUS技术的关键过程,占其总成本的60%以上<sup>[7]</sup>。化学吸收法即化学溶剂捕集是燃烧后碳捕集常用且较成熟的技术之一,因其适应性广、安全可靠等特点,已成为碳捕集示范运行的主要方向<sup>[2,8]</sup>。然而,其大规模工业应用受限于吸收剂热再生导致的高能耗<sup>[9]</sup>。如传统的乙醇胺(MEA)有机吸收剂的再生能耗高达4.0~4.8 GJ/t CO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>。并且在应用过程中,还存在溶剂损耗大、设备腐蚀严重等问题<sup>[2]</sup>。因此,开发新型节能吸收剂至关重要<sup>[11]</sup>。

相变吸收剂由于在吸收  $CO_2$  后会出现分层现象,被吸收的  $CO_2$  会富集在某一相中,所以需将富集  $CO_2$  的液相(即富相)送入到解吸设备中进行再生<sup>[2]</sup>。相对于传统热解吸工艺,相变吸收剂极大降低了加热富液所

需的能耗<sup>[12]</sup>,成为低能耗 CO<sub>2</sub> 捕集技术的研究热点之一<sup>[13]</sup>。相变吸收剂在吸收 CO<sub>2</sub>后,一类会形成液-液两相(液-液相变吸收剂); 另一类则会形成固-液两相(固-液相变吸收剂)<sup>[14]</sup>,如图 1 所示。液-液相变吸收剂具有双重优势,其工艺流程与现有的化学吸收工艺流程类似,已有设备稍加改进便可使用,降低投资;相较于固-液相变吸收剂,液-液相变吸收剂不会生成固体沉淀物<sup>[15]</sup>,避免了固-液相变吸收剂应用过程中,固体沉淀物易引发管道堵塞的弊端,以及需增设专用设备对沉淀物进行加热分解,造成运行与维护成本上升等问题。因此,液-液相变吸收剂比固-液相变吸收剂具有更好的工业应用价值<sup>[16]</sup>。

本文对目前液-液相变吸收剂在 CO<sub>2</sub> 捕集中的 研究进展进行系统综述。阐述不同类型的液-液相变 吸收剂的研究现状及其反应机理、相变机理和性能 优劣,并分析其主要影响因素,以期为液-液相变吸收剂的进一步研究提供方向,促进其工业应用。

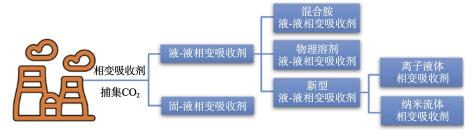


图 1 相变吸收剂捕集 CO<sub>2</sub>技术的分类

Fig. 1 Classification of CO<sub>2</sub> capture technology using phase change absorbents

### 1 相变吸收剂捕集 CO<sub>2</sub> 的工艺流程

相变吸收剂捕集  $CO_2$  的工艺流程示意图如图 2 所示。在吸收塔内, $CO_2$ 体积分数为  $12\%\sim15\%$  的烟气与相变吸收剂接触反应,当  $CO_2$ 负荷改变时,吸

收剂产生相分离,通常借助相分离装置实现贫相和富相分离,其中,富相经换热器初步加热后被输送至再生塔进行加热再生,释放的  $CO_2$  可再利用或进一步处置,而解吸后的富相送入换热器降温后与贫相混合,进行二次利用 $^{[16]}$ 。

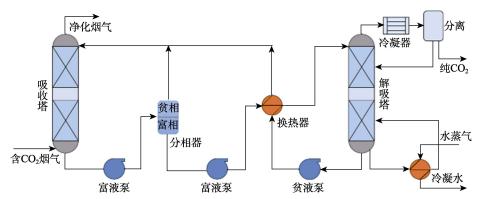


图 2 典型的相变吸收剂捕集 CO<sub>2</sub>的工艺流程示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of technological process of typical phase change absorbent for CO<sub>2</sub> capture<sup>[17]</sup>

#### 2 液-液相变吸收剂的分类

根据选择的溶剂不同,液-液相变吸收剂通常可

分为混合胺液-液相变吸收剂和物理溶剂液-液相变吸收剂<sup>[14,18-19]</sup>,由于现阶段全国 CO<sub>2</sub> 排放量中燃煤电厂的 CO<sub>2</sub> 排放量占比>50%,因此,目前液-液相

变吸收剂的主要使用场景为大型的稳定碳排放源 (火力发电厂、燃煤电厂等)[1]。

#### 2.1 混合胺液-液相变吸收剂

混合胺液-液相变吸收剂一般是由主吸收组分和相分离促进剂构成,而主吸收组分一般为活性胺,相分离促进剂一般为亲脂性胺<sup>[15]</sup>。与传统的醇胺吸收剂相比,混合胺液-液相变吸收剂配方灵活、循环容量大、吸收的 CO<sub>2</sub>含量相对更多、CO<sub>2</sub>捕获效率相对更高<sup>[12]</sup>。

混合胺液-液相变吸收剂中,活性胺具有提升 CO<sub>2</sub> 吸收效率、提高溶液吸收负荷和循环稳定性等 优势<sup>[20]</sup>。常见的活性胺有二乙烯三胺(DETA)、羟 乙基乙二胺(AEEA)、MEA、N-氨乙基哌嗪(AEP) 等<sup>[21]</sup>。DETA 作为多元胺类化合物,其分子结构中 包含2个伯氨基和1个仲氨基,兼具双重功能:既 可充当质子供体形成两性离子,又能作为质子受体 生成氨基甲酸酯与质子化 DETA 产物[8,22], 从而使 其易与 CO。发生化学反应, 脱除 CO。效果好[2]。其 中,以 DETA 作为混合胺液-液相变吸收剂中的主吸 收剂组分取得了不错的吸收效果[22]。AEEA 也是一种 多元胺, 具有伯胺和仲胺的特征, 较高的 CO2 吸收 负荷和稳定的循环能力,尤其在高温、高氧分压的严 苛条件下仍能保持较好的化学稳定性,其高反应活性与 物理溶解度的协同作用可显著降低再生能耗[23]。JIN 等[24]研究了 AEEA/二乙氨基乙醇 (DEEA)/H2O 相变 吸收剂,结果发现,该相变吸收剂的富相中 CO。含 量可达 85%,整体循环容量比浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液提高 20%以上, 再生能耗 (2.06 GJ/t CO<sub>2</sub>) 比浓 度为 5 mol/L 的 MEA 溶液降低约 46%。 MEA 属于伯 胺,可作为传统的化学吸收剂,也可作为活性胺应用 在相变吸收剂中,形成的相变吸收剂具有很高的反应 性, 能够与 CO2 快速反应, 生成氨基甲酸盐, 可提高 整体捕集效率<sup>[20]</sup>。WANG等<sup>[25]</sup>研究了MEA/DEEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂,结果发现,与浓度为5 mol/L 的 MEA 溶 液相比,相变吸收工艺的再生能耗、溶液循环容量和 冷却水消耗可分别降低 31%、30%、17%。AEP 的分 子结构中含有 3 个氨基, 在吸收 CO<sub>2</sub> 时表现出较高的 吸收能力,具有较高的吸收效率和吸收负荷,作为活 性胺在相变吸收剂中具有明显的优势[21]。RUAN 等[26] 研究了 AEP/DEEA/H2O 相变吸收剂, 结果发现, 以吸 收剂总质量为标准,在AEP/DEEA/H2O的最佳质量分 数分别为 11%、59%、30%时,再生能耗(2.77 GJ/t CO<sub>2</sub>) 比浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液低 36.3%。

混合胺液-液相变吸收剂中,亲脂性胺的水溶性随着温度的升高而降低,表明在较高的温度下,其更有可能保持单相状态,从而在操作中能够更有效地实现相分离,进而提高反应效率和产物纯度<sup>[27]</sup>。

其较好的化学稳定性能够在多种反应条件下保持活 性,并有效降低整个过程的能耗[28]。常见的亲脂性 胺有 DEEA、N-甲基二乙醇胺 (MDEA)等。DEEA 作为叔胺,通过提供质子受体,可加速活性胺与CO<sub>2</sub> 的反应,如与DETA组成相变吸收剂时,可加速DETA 形成氨基甲酸盐,同时自身与 $CO_2$ 生成 $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ , 维持体系在高 CO2 负载下的吸收速率[29]。AN 等[7] 研究了 DETA/DEEA/H2O 相变吸收剂,结果发现, 由于 DEEA 的密度小于 DETA, 且 DETA 在 DEEA 中的溶解度较低, 所以 DEEA 在相变吸收剂吸收 CO<sub>2</sub>后优先分离到上层的贫相中,而 DETA 与 CO<sub>2</sub> 反应生成的氨基甲酸盐等极性产物则富集在下层的 富相中,促进了相分离; MDEA 是叔胺结构,分子 中不含活泼 H 原子, 化学性质更稳定, 在吸收 CO2 过程中不易发生氧化降解,从而可延长溶剂寿命, 减少因降解产物导致的设备腐蚀和运行成本[30]。 ZHANG 等[31]研究了 DETA/MDEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收 剂,结果发现,MDEA的叔胺基团和较长的碳链使 其极性较低,亲脂性显著高于伯胺(如 MEA)或仲 胺; 吸收 CO<sub>2</sub>后, MDEA 与 CO<sub>2</sub>生成的碳酸氢盐因 疏水性增强,促使溶液分相[3]。

WANG 等[29]研究了 DETA/DEEA/H2O 组成的相 变吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 的过程,结果表明,在最佳配比 (2 mol/L DETA+3 mol/L DEEA)条件下, 吸收 CO<sub>2</sub> 后会发生明显的分相,上相(贫相)的主要物质是 仲胺 DEEA, 下相(富相)中包含所有的反应产物, 与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比, CO2 吸收负荷 提高 47.7%、循环容量提高 77.14%、最小解吸热消 耗 (2.14 GJ/t CO<sub>2</sub>)降低 43.7%。同时,相变吸收剂 的氧化降解率为 2.71%, 仅为浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液的 20.7%。LIU 等[32-33]用 DEEA 作为相分离促 进剂, 搭配了12种不同类型的活性胺进行研究。结 果发现, AEEA/DEEA/H2O 的综合性能最好, 与浓 度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比, 吸收负荷提高 54.2%、再生能耗(2.58 GJ/t CO<sub>2</sub>)降低29.7%,循环 容量(1.46 mol/kg)提高 58.3%, 是 12 种混合胺中 最高的, 且当 CO2平衡分压<100 Pa 时, 其吸收速 率比同浓度的 MEA 溶液快 3 倍。采用 MEA/MDEA/ 哌嗪(PZ)/H<sub>2</sub>O为相变吸收剂,结果发现,其吸收 速率、吸收负荷、循环容量分别是浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液的 4、2、2 倍,再生能耗为 2.14~2.39 GJ/t CO<sub>2</sub>,比浓度为 5 mol/L 的 MEA 降低 40%~49%<sup>[3,34]</sup>。

与传统的醇胺吸收剂(如 MEA 吸收剂)相比,混合胺液-液相变吸收剂的  $CO_2$  吸收及循环容量相对提高、再生能耗和氧化降解率相对降低[5,35],如表 1 所示。但其无法同时兼顾高吸收和高解吸性能[21]。

A 上海人晚途 涂扣赤瓜市到快处对比

	表 I MEA 与化合胺被-被相受吸收剂性能对比
Table 1	Comparison of performance of MEA and mixed amine-liquid phase change absorbents

吸收剂	再生能耗/(GJ/t CO <sub>2</sub> )	特性(与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比)	参考文献
MEA	4.0~4.8	_	[10]
AEEA/DEEA/H <sub>2</sub> O	2.06	整体循环容量提高 20%以上,再生能耗降低约 46%	[24]
MEA/DEEA/H <sub>2</sub> O	2.69	再生能耗、溶液循环容量和冷却水消耗分别降低 31%、30%、17%	[25]
AEP/DEEA/H <sub>2</sub> O	2.77	再生能耗降低 36.3%	[26]
DETA/DEEA/H <sub>2</sub> O	2.14	吸收负荷和循环容量分别升高 47.7%和 77.14%、最小解吸热消耗和氧化降解率分别降低了 43.7%和 79.3%	[29]
MEA/MDEA/PZ/H <sub>2</sub> O	2.14~2.39	吸收速率、吸收负荷、循环容量分别提升了3、1、1倍,再生能耗降低40%~49%	[3,34]

注: "一"表示文献中未给出相应数据。下同。

同时,相变吸收剂吸收  $CO_2$  时需要较高的  $CO_2$  负荷量才会分相,导致低浓度相变吸收剂难以形成所需的有效相,从而影响捕集效率 $[^{24}]$ 。

#### 2.2 物理溶剂液-液相变吸收剂

物理溶剂液-液相变吸收剂常使用物理溶剂来部分代替吸收液中的溶剂水,从而降低解吸过程中加热水分所需的潜热,降低热解吸能耗,而有些物理溶剂液-液相变吸收剂用物理溶剂作为相分离促进剂,两者都有助于减少胺的挥发和降解、减缓设备的腐蚀、延长设备的使用寿命<sup>[35]</sup>。常用的物理溶剂为有机醇、砜和酰胺类等<sup>[5]</sup>。

有机醇类作为溶剂可显著提高吸收剂的 CO2溶 解性<sup>[36]</sup>。有机醇类包括正丙醇(n-prOH)、正丁醇 (*n*-butanol)、异丁醇、乙醇等<sup>[11,37-38]</sup>。*n*-prOH 与其 他醇类相比,可以促进 CO2的传质,从而促进 CO2 的捕集[21,39]。SHEN 等[11]提出 AEP/n-prOH/H<sub>2</sub>O 相 变吸收剂体系, 其吸收负荷、5次吸收-解吸后的循 环容量分别是浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液的 2.3、 2.7 倍, 再生热比其降低了 27.9%。ZHANG 等[40]在 DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O体系中添加 n-prOH 代替体系中一 半的水,形成物理溶剂液-液相变吸收剂。结果发现, n-prOH 的加入使吸收剂的稳定性提高,再生能耗比 浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液降低了 46.05%, 不仅 促进了相分离和增加了 CO<sub>2</sub> 的溶解度,而且积极参 与了 CO2 吸收, 通过与氨基甲酸酯反应, 生成了碳 酸丙酯,从而提高了吸收能力。ZHANG 等[41]研究 了 MEA/n-prOH/H<sub>2</sub>O 组成的相变吸收剂,结果发现, 与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比, CO<sub>2</sub> 的循环容 量提高了 62%, 且随着 n-prOH 初始浓度的增加而 增加;送入汽提塔的富相体积与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比,减少了 67%以上。

在砜类化合物中,环丁砜是最具有代表性的物质<sup>[42]</sup>,其作为一种稳定性好、腐蚀性低的非挥发性中性物理溶剂,具有物理吸收 CO<sub>2</sub> 的能力,已被广泛应用于提高 CO<sub>2</sub> 的吸收能力,WANG 等<sup>[43]</sup>和贾正娜等<sup>[44]</sup>研究了 DETA/环丁砜/H<sub>2</sub>O 组成的相变吸收

剂,结果发现,该相变吸收剂的吸收效率比浓度为5 mol/L 的 MEA 溶液高 2 倍。富相溶液的  $CO_2$  负荷可达 3.12 mol/L。阳康怀<sup>[8]</sup>在 DETA/DEEA/ $H_2O$  相变吸收剂中加入环丁砜,代替部分水形成物理溶剂液液相变吸收剂,结果发现,环丁砜的加入使吸收速率从 0.0409 mol/(L·min)增至 0.0428 mol/(L·min),增加了 4.65%;富相  $CO_2$  负荷从 1.275 mol/L 增至 4.250 mol/L,增加了 233.33%;总传质系数从 2.8× $10^{-11}$  mol/( $cm^2$ ·s·Pa),增至 5.5× $10^{-11}$  mol/( $cm^2$ ·s·Pa),增加了 96.43%;再生能耗为 1.85 GJ/t  $CO_2$ ,比浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液低 53.6%。

酰胺类化合物在吸收  $CO_2$  方面具有一定的优势, 作为物理溶剂参与构成相变吸收剂时,可通过降低体 系极性与削弱水分子与吸收产物的相互作用来调控 相分离行为,也可以优化吸收负荷和速率、降低再 生能耗<sup>[45]</sup>。酰胺类化合物包括 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)、N.N-二甲基甲酰胺(DMF)等<sup>[5,46]</sup>。 DMAC 为非质子高极性溶剂,且能使化合物分子活 化[5]。刘练波等[5]研究了 DETA/DMAC/H2O 相变吸 收剂,发现与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比, DETA/DMAC/H<sub>2</sub>O单位CO<sub>2</sub>解吸焓变降低了63.3%, 其 110 ℃下解吸率维持在约 67.5%, 具有较低的解 吸能耗与较高的循环容量及稳定性。DMF 具有较 低的密度和黏度,与水相比, DMF 能够更有效地 溶解  $CO_2$ , 含 DMF 的相变吸收剂在  $CO_2$  的吸收和 分离过程中可表现出更高的吸收效率和吸收能力[46]。 FANG 等[45]研究的 DETA/DMF/H2O 相变吸收剂表 现出较大的 CO2 吸收负荷, 与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比, 优化的 DETA/DMF/H<sub>2</sub>O 的 CO<sub>2</sub> 循环容量提升1倍。

与传统的胺混合吸收剂相比,物理溶剂液-液相变吸收剂的富  $CO_2$ 相含水量更低、稳定性更高、能耗更低 $^{[43]}$ ,如表 2 所示。然而,某些物理溶剂挥发性强、毒性高、成本高,可能导致环境污染,因此  $CO_2$  捕集效率和成本等问题仍需关注 $^{[47]}$ 。

表 2	MEA 与物理溶剂液-液相变吸收剂性能对比
-----	-----------------------

T 11 0	<b>a</b>	CA (TO ) 1 11 1 1 1 1 1 1		
Table 2	Comparison of performance	e of MEA and liquid-liquid	phase change absorbents	based on physical solvents

吸收剂	再生能耗/ (GJ/t CO <sub>2</sub> )	特性/结论(与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比)	参考 文献
MEA	4.0~4.8	_	[10]
AEP/n-prOH/H <sub>2</sub> O	2.88	吸收负荷、5次吸收-解吸后的循环容量分别提高2.3、2.7倍,再生热降低了27.9%	[11]
DETA/DEEA/n-PrOH/H <sub>2</sub> O	2.69	再生能耗降低 46.05%	[40]
MEA/n-PrOH/H <sub>2</sub> O	_	CO <sub>2</sub> 循环容量提高了 62%,送入汽提塔的富相体积减少 67%以上,可降低捕集能耗	[41]
DETA/环丁砜/H <sub>2</sub> O	_	吸收效率提升 2 倍, 富相 CO <sub>2</sub> 负荷达 3.12mol/L	[43-44]
DETA/DEEA/环丁砜/H2O	1.85	与 DETA/DEEA/H <sub>2</sub> O 相比,富相 CO <sub>2</sub> 负荷增加了 70%、总传质系数增加了 49.09%	[8]
DETA/DMAC/H <sub>2</sub> O	_	解吸焓变降低 $63.3\%$ , $110$ °C下解吸率维持在约 $67.5\%$ ,具有较低的解吸能耗与较高的循环容量及稳定性	[5]
DETA/DMF/H <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub> 循环负载量提升 2 倍	[45]

#### 3 相变机理

液-液相变吸收剂发生相变的原因<sup>[15,18]</sup>主要是 温控相变机理和体系中溶解度变化相变机理。

由亲脂性胺所构成的相变吸收剂一般是通过温控相变机理来发生分相。吸收过程中,水分子与胺基通过氢键缔合时,疏水胺类形成均相溶液,反应产物的累积导致体系溶解临界点降低,促使氢键作用减弱;与此同时,水分子间氢键作用增强,亲脂性胺与水分子的相互作用显著降低,疏水性增强的胺分子发生自聚集,最终形成分相<sup>[15,48]</sup>。MEA/MDEA/PZ/H<sub>2</sub>O 的混合胺体系在吸收 CO<sub>2</sub> 过程中即遵循温控相变机制,温度变化会直接影响各组分与 CO<sub>2</sub> 的反应平衡和产物分布。在较低温度下,MEA 与 CO<sub>2</sub> 快速反应生成氨基甲酸盐和质子化 MEA,反应过程如式(1)所示:

$$2MEA + 2CO_2 + H_2O \leftrightarrows$$

$$MEAH^+ + MEACOO^- + HCO_3^- + H^+$$
(1)

随着温度升高,PZ 与  $CO_2$  反应的产物发生变化,导致体系内分子间相互作用改变,当达到一定温度范围时,会出现液-液相变,形成富相和贫相<sup>[3]</sup>。 AEEA/DEEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂也可以用温控相变机理来解释,在低温吸收阶段(如  $20~40~^{\circ}$ C),DEEA的氨基与水分子通过氢键形成均相溶液。 $CO_2$  吸收过程中氢键会发生断裂,使 DEEA 的疏水烷基链通过范德华力自聚,与水相分离,形成贫相(DEEA 富集相)和富相(AEEA 和  $CO_2$  富集相) [30]。

由溶解度差异导致的相变根据液-液相变吸收 剂的类型,可分为两种情况:

(1)混合胺液-液相变吸收剂: 伯胺和仲胺作为主吸收组分,可以优先和 $CO_2$ 发生反应,生成氨基甲酸盐和质子化胺等产物,反应过程如式 $(2)\sim(4)^{[15]}$ 所示:

$$2RNH_2 + CO_2 \leftrightarrows RNH_3^+ + RNHCOO^-$$
 (2)

$$RNH_2 + CO_2 + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + RNH_3^+ \qquad (3)$$

$$RNHCOO^- + CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + 2HCO_3^-$$
 (4)

随着产物浓度的升高,非直接作用的胺类溶解差异扩大,相近极性或溶解度的组分因自聚集效应形成梯度密度分布,该梯度差异最终促使溶液体系发生相分离,形成两个互不相溶的液相<sup>[15]</sup>。如具有伯胺和仲胺性质的 DETA 和具有叔胺性质的 DEEA 组成的 DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂,在 CO<sub>2</sub> 吸收阶段,DETA 与 CO<sub>2</sub> 结合生成两性离子态中间产物,DEEA 充当质子受体促进其质子化反应,最终转化为氨基甲酸酯,并且由于 HCO<sub>3</sub>和 CO<sub>3</sub><sup>2</sup>不断增多,DEEA 逐渐转化为 DEEAH<sup>+</sup>,反应机理示意图见图 3<sup>[7]</sup>。

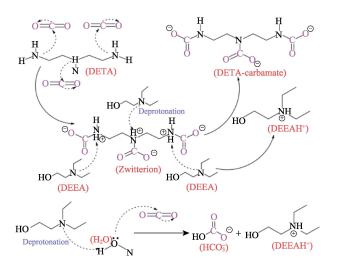


图 3 典型的 DETA/DEEA/ $H_2O$  反应机理示意图<sup>[7]</sup> Fig. 3 Schematic diagram of reaction mechanism for typical DETA/DEEA/ $H_2O^{[7]}$ 

由于水相中氨基甲酸盐浓度增大,导致体系中溶解度发生变化,且 DEEA 的密度低于 DETA 的密

度, DEEA 从混合溶液中分离并移动到贫相,导致相分离<sup>[6,30]</sup>。AEEA/DEEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂在吸收 CO<sub>2</sub> 后会产生氨基甲酸盐和质子化胺等产物,导致体系中溶解度产生差异导致分相<sup>[32,49]</sup>,反应过程如式(5)所示:

$$2AEEA + 2CO2 + H2O \rightarrow$$

$$AEEACOO^{-} + AEEAH^{+} + HCO_{3}^{-} + H^{+}$$
(5)

(2)物理溶剂液-液相变吸收剂:此类体系的相 分离主导因素在于 CO2 与胺的反应产物与溶剂之间 具有极性差异, 当反应产物累积至临界浓度时, 盐 析效应(盐类产物电离产生的离子会优先与水分子 结合,减少有机溶剂周围的水合层,使有机溶剂因 疏水性增强而被"挤出"水相)促使有机相分离析 出,遵循极性相容性准则,溶解受限条件下组分通 过分子间作用力而聚集,最终形成独立相态[15,49]。 在 DETA/DMAC/H2O 相变吸收剂吸收 CO2 过程中, CO<sub>2</sub>与 DETA 优先反应生成氨基甲酸盐,与 DMAC 反应不明显。随着吸收的进行, DETA 逐渐减少, 氨基甲酸盐逐渐增加。由于氨基甲酸盐在水中和在 DMAC 中的溶解度不同,产物氨基甲酸盐逐渐在水 相中富集,从而出现液-液分层现象<sup>[5]</sup>。MEA/n-prOH/ H<sub>2</sub>O 相变吸收剂在吸收 CO<sub>2</sub>后会生成 MEA 盐等产 物,如式(1)所示,相较于n-prOH,这些产物在 水中的溶解度较大。随着 CO<sub>2</sub>的吸收, MEA 盐(如 MEACOO<sup>-</sup>)的生成量增加, 当 MEA 盐在 *n*-prOH 相中的溶解量超过其溶解度时, MEA 盐会倾向于从 n-prOH 相中分离出来,进入水相或形成单独的富 MEA 盐相,导致体系分相<sup>[41]</sup>。DETA/DMF/H<sub>2</sub>O 相 变吸收剂中, DETA 与 CO2反应生成的氨基甲酸盐 (如 DETACOO<sup>-</sup>)具有高极性,而 DMF 极性较低, 两者极性差异显著,导致反应产物更易溶于水相, 而 DMF 因疏水性自聚集形成有机相,从而发生液-液分相[50]。

#### 4 关键参数对液-液相变吸收剂性能的影响

在相变吸收剂的影响因素中,各组分浓度、温度、CO<sub>2</sub> 气量、CO<sub>2</sub> 负荷和黏度等都是影响其CO<sub>2</sub> 捕集效率、分相行为以及再生能耗的关键参数。浓度直接影响相变吸收剂的相变行为及吸收性能,温度主导分相动力与再生能耗并影响传质速率,气量调控传质效率与分相完整性,黏度制约传质效率与解吸能耗。同时气量变化与 CO<sub>2</sub> 负荷、黏度也有关联<sup>[30]</sup>。

#### 4.1 浓度的影响

相变吸收剂各组分浓度配比对其性能有直接影

响,不同浓度配比下,相变吸收剂的捕集性能和两 相的物理性质均不同<sup>[51]</sup>。AN 等<sup>[7]</sup>研究了 DETA/ DEEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂的最佳配比,结果发现,当 DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O 物质的量比为 4:1:5 时, 吸收 CO<sub>2</sub>后没有发生分相,而当 DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O 物质 的量比为 1:4:5、2:3:5、3:2:5 时,可观察 到液-液分相。并且当 DETA/DEEA/H2O 物质的量比 为 2:3:5 时,该体系表现出最高的 CO<sub>2</sub> 吸收速率。 RUAN等[26]研究了AEP/DEEA/H2O相变吸收剂的各 组分最佳配比,结果发现,当 AEP/DEEA/H2O 质量 比为 2.0:3.0:5.0 时, 吸收 CO2 后没有发生分相, 而当 AEP/DEEA/H<sub>2</sub>O 质量比为 2.0:4.0:4.0、2.0: 5.0:3.0 时发生分相。并且当 AEP/DEEA/H<sub>2</sub>O 质量 比为 1.1:5.9:3.0 时, 表现出最高的 CO<sub>2</sub>负荷以及 CO<sub>2</sub> 吸收速率。ZHANG 等<sup>[52]</sup>研究了 1-二甲氨基-2-丙醇(1DMA2P)/AEEA/H<sub>2</sub>O相变吸收剂的最佳配 比,结果发现,当1DMA2P/AEEA/H2O物质的量比 为 4:2:4 时, 吸收 CO2 后未发生分相, 而当 1DMA2P/AEEA/H<sub>2</sub>O物质的量比为4:3:3、5:2: 3、5:3:2 时发生分相。并且当物质的量比为5: 3:2时,由于体系中水的含量只占20%,导致吸收 CO<sub>2</sub>后分相,出现液-胶体现象。

综上,在配制相变吸收剂时,若主吸收剂浓度过高,反应物质的增加导致理论吸收容量增加,但可能导致溶液黏度剧增,传质阻力增大;相分离促进剂的浓度过低会导致相变驱动力降低,难以分相,而浓度过高会抑制主吸收与 CO<sub>2</sub>的反应,降低吸收容量。因此,需确定相变体系的各组分最佳配比,使其在吸收过程中能够达到最优性能。

#### 4.2 CO2气量与 CO2负荷的影响

气量能够影响吸收剂的 CO<sub>2</sub> 吸收性能,当气量过高时,富相体积会显著增加,贫相体积相对减少,导致分相过程中贫富相比例失调,使其因黏度、传质阻力及化学稳定性问题降低吸收效率;当气量过低时,吸收剂可能无法达到分相所需的临界反应程度,导致贫富相分离不充分,甚至维持均相状态<sup>[44]</sup>。阳康怀<sup>[8]</sup>对 DETA/DEEA/环丁砜/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂进行了气量变化研究。结果表明,初始吸收速率随着气量的增加而增加;此外,气量的增加会导致气相的湍流程度和气液两相的接触面积增加,从而吸收的 CO<sub>2</sub> 增加<sup>[53]</sup>。

CO<sub>2</sub> 负荷也是影响吸收剂相分离能力的因素之一。在较高 CO<sub>2</sub> 负荷下,吸收剂中亲水性物质(如质子化胺、氨基甲酸酯等)浓度增加,导致富相体积增大,影响后续传质<sup>[30]</sup>。JUN 等<sup>[54]</sup>对吸收剂 DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O 研究发现,当体系中 CO<sub>2</sub> 负荷逐渐上升时,吸收效率呈现出递减的趋势,并且贫相

中的  $CO_2$  负荷逐步脱除至微量,而富相则与贫相相反,占  $CO_2$  负荷的 90%,相变体系趋向于吸收饱和。同时  $CO_2$  负荷也影响系统传质和分相。WANG 等[43] 研究了在不同  $CO_2$  负荷情况下,DETA/环丁砜/ $H_2O$  相变吸收剂的吸收性能,结果发现,随着  $CO_2$  负荷从 0.57 mol/L 增加到 1.55 mol/L,总传质系数下降了 46%。LIU 等[32]研究了 AEEA/DEEA/ $H_2O$  相变吸收剂,结果发现,随着  $CO_2$  负荷的升高,两相的密度差逐渐增大,从而显著影响了分相时间。GUL 等[55]研究发现,气量与  $CO_2$  负荷也有关联,在吸收过程中, $CO_2$  负荷随着气量的增加而增加,当气量从 2.5 L/min 增加到 5 L/min 时,相变吸收剂的  $CO_2$  负荷增加了 11.84%。

上述研究表明,气量与 CO<sub>2</sub>负荷的变化均对相变吸收剂的吸收性能产生影响,而气量与 CO<sub>2</sub>负荷之间也有相互作用。气量的变化会影响 CO<sub>2</sub>负荷、CO<sub>2</sub>与吸收剂的接触面积、CO<sub>2</sub>停留时间等,导致吸收剂性能发生改变。因此,需要根据具体吸收剂类型调节气量,使 CO<sub>2</sub>负荷处于分相稳定区间,并结合温度等影响因素,平衡气量的影响<sup>[30]</sup>。此外,优化 CO<sub>2</sub>负荷也是平衡分相效率、传质速率和再生能耗的关键<sup>[45]</sup>。总的来说,气量需与吸收剂的分相特性、黏度变化及再生工艺参数协同调控,以维持捕集效率和系统长期运行的稳定性<sup>[30]</sup>。

#### 4.3 黏度的影响

大部分相变吸收剂中, 黏度较高是共性。吸收 剂吸收 CO<sub>2</sub> 后分相, 富相黏度相对较大, 导致传质 速率降低,吸收速率下降[30]。林海周等[34]比较了 TETA/DEEA/H<sub>2</sub>O , DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O , AEEA/DEEA/ H<sub>2</sub>O、MEA/DEEA/H<sub>2</sub>O等相变吸收剂和 CO<sub>2</sub>负荷达 到 2.5 mol/L 时各吸收剂的黏度。其黏度大小为 TETA/DEEA/H<sub>2</sub>O (191.7 mPa·s) > DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O  $(136.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}) > AEEA/DEEA/H_2O (118.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}) >$ MEA/DEEA/H<sub>2</sub>O (80.5 mPa·s)>MEA (18.3 mPa·s), 并且随着 CO。负荷的增加,黏度也逐渐增大。AN 等[7]在研究 DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂时发现, 升高反应温度对黏度有正影响。当温度从 30 ℃升 高到 60 ℃时, 无论 CO<sub>2</sub>负荷如何, 溶液的黏度都 降低, CO<sub>2</sub>的扩散系数增大, 液膜传质阻力减小。 YANG等[56]在研究 DETA/DEEA/环丁砜/H2O 相变吸 收剂时也发现, 当反应温度从 30 ℃增加到 75 ℃ 时,溶液黏度降低了80.1%;随着CO。负荷的增加, 黏度从 3.31×10<sup>-3</sup> Pa·s 增至 6.89×10<sup>-3</sup> Pa·s, 增长率达 到 108%。由于富液黏度高会显著降低液相扩散系 数,阻碍 CO<sub>2</sub>等气体分子向液相传质,导致吸收速 率降低。

上述研究表明, 黏度过高会导致 CO2 在液相的

扩散系数显著降低,增大液膜传质阻力,再生能耗显著增加。因此,需要通过物理/化学手段调整相变吸收剂富相的黏度来提高反应速率及降低再生能耗<sup>[30]</sup>。

#### 4.4 温度的影响

温度是影响系统传质的重要因素, CO<sub>2</sub> 在溶液 中的溶解度通常随着温度的升高而降低,导致平衡 负载下降,不利于 CO2 吸收,但温度过低则会使气 体与吸收剂之间的传质效率下降,从而导致液-液相 变吸收剂对 CO<sub>2</sub>的吸收效率显著降低,因此选择合 适的温度十分重要[30]。为考察温度对吸收性能的影 响,阳康怀<sup>[8]</sup>针对DETA/DEEA/环丁砜/H<sub>2</sub>O相变吸 收体系开展了变温实验,结果表明,当温度由 30 ℃ 提升至 60 ℃时, 体系内 CO<sub>2</sub> 负荷从 2.32 mol/L 降 至 1.82 mol/L, 下降 21.55%。由于 CO2 吸收反应为 可逆放热反应, 当压力不变时, 升温会使反应向生 成 CO<sub>2</sub>的逆方向移动,导致液相 CO<sub>2</sub>负荷减少。温 度的变化对传质也具有一定的影响, AN 等[7]研究了 DETA/DEEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂在 30~60 ℃内的运行 状态,结果发现,当反应温度从30 ℃增加到45 ℃ 时,总传质系数增加,当进一步升温到 60 ℃时, 低 CO<sub>2</sub>负载下总传质系数增加。这主要是由于, 当 温度升高时,反应物分子的平均能量增加,导致其 运动速度和有效碰撞频率增加,从而增加了吸收反 应的传质。

上述研究表明,由于相变吸收剂在吸收过程中为放热的可逆反应,低温可以推动正向反应,但过低的温度会导致吸收速率降低;而高温会使反应逆向进行,CO<sub>2</sub>负荷降低,提升运行能耗及经济成本。因此,针对不同相变吸收剂需通过工艺优化确定其最佳吸收/解吸温度区间<sup>[30]</sup>。

#### 5 新型相变吸收剂

如上所述,混合胺液-液相变吸收剂表现出一定的节能优势,但在高 CO<sub>2</sub>负载下,黏度高等问题使再生能耗下降的优势体现有限;吸收剂中需要胺的总浓度较高;多数亲脂性胺价格高昂。物理溶剂液-液相变吸收剂具有提高能源效率、减缓设备腐蚀等优势,但其 CO<sub>2</sub>负荷能力较低、成本也较高。这些均使得现阶段的液-液相变吸收剂的再生性能没有体现出足够的竞争力,影响了相变吸收剂的工业应用<sup>[11]</sup>。因此,近年来出现了新型液-液相变吸收剂<sup>[12]</sup>。

#### 5.1 离子液体相变吸收剂

最早采用离子液体(ILs)相变吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 的是 BLANCHARD 等人,他们证明了其可行性,

为进一步探索 ILs 捕集 CO2的潜力奠定了基础[12]。 与传统液-液相变吸收剂不同,离子液体相变吸收剂 基于反应产物的离子键合作用, 其结构是由阴阳离 子配位构成,在常温或近常温条件下保持液态。该 体系兼具高热稳定性、低蒸汽压特性、广泛的适用 温度范围及结构可设计与可循环再生等优势, 且具 有低黏度特性,通过氢键调控改善相变吸收剂的流 动性, 这些优点使得离子液体有望替代有机胺液-液相变吸收剂<sup>[3]</sup>。徐令君等<sup>[57]</sup>研究了 MEA/1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF4])离子液体相 变吸收剂,结果发现,与浓度为5 mol/L的 MEA 溶 液相比, 当[Bmim][BF4]的质量分数>30%时, 显热 能耗降低了>30%,同时明确了氨基甲酸盐浓度增大 是导致相变吸收剂分相的主要原因[58]。ZHOU 等[59] 研究了三乙烯四胺溴化物([TETA]Br)/五甲基二亚 乙基三胺(PMDETA)物质的量比为3:7的离子液 体相变吸收剂,结果发现,与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比, CO2负荷增加了57.65%, 再生效率达到 95%以上, 并且循环再生效率达到 90%以上。JIA 等[60]研究了 AEEA/DEEA/[Bmim][BF4]离子液体相 变吸收剂,结果发现,离子液体通过调节极性差异, 在 CO<sub>2</sub>负荷为 1.68 mol/L 下, 富相体积比传统体系 降低了 15.98%; [Bmim][BF4]的加入减少了胺的用 量,再生能耗比为浓度为5 mol/L的 MEA 溶液低了 45.8%。王栋等[61]研究了 MDEA/DETA/[Bmim][BF4] 离子液体相变吸收剂,结果发现,[Bmim][BF4]浓度 变化会导致相变体系分相体积比、分相时间和 CO2 负载的变化; 并且加入离子液体显著提高了初始吸 收速率,其再生能耗比浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液 降低了48.8%; 其相变机理如图 4 所示。

WANG 等  $^{[62]}$  研 究 了 二 乙 烯 三 胺 - 咪 唑 (DETA $^{+}$ Im $^{-}$ )/乙二醇单丁醚 (EGBE)/ $H_2$ O 离子液体相变吸收剂,与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比,其再生能耗降低了 55.5%,富相腐蚀速率降低了 1个数量级,达到 0.084 mm/a。

离子液体相变吸收剂的相变机理与混合胺液-液相变吸收剂的相变机理相似,但也有不同之处。例如:

在吸收 CO<sub>2</sub> 时,AEEA/DEEA/[Bmim][BF<sub>4</sub>]离子液体相变吸收剂与 AEEA/DEEA/H<sub>2</sub>O 相变吸收剂相同,都是 AEEA 先与 CO<sub>2</sub> 发生反应,反应过程如式(5)所示,DEEA 作为分相促进剂,而不同的是,离子液体可以在式(6)中参与反应,并且可以吸收质子以及水解,如式(7)、(8)所示,离子液体的反应增强了吸收过程,从而达到吸收剂的物理强化效果<sup>[60]</sup>。

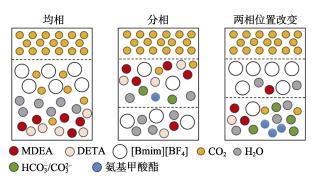


Fig. 4 Schematic diagram of MDEA/DETA/[Bmim][BF $_4$ ] for CO $_2$  absorption and splitting mechanism<sup>[61]</sup>

$$R_{1}R_{2}NH^{+}COO^{-} + IL \rightarrow R_{1}R_{2}NCOO^{-} + ILH^{+} \quad (6)$$

$$IL + R_{1}R_{2}NH_{2}^{+} \leftrightarrows R_{1}R_{2}NH + ILH^{+} \qquad (7)$$

$$IL + H_{2}O \leftrightarrows ILH^{+} + OH^{-} \qquad (8)$$

式中: IL 为离子液体。

离子液体相变吸收剂的富相比为 30%~50%,解吸过程中蒸汽压接近零,几乎无挥发损失,氧化降解率较低,且离子液体化学稳定性高,在高温下仍能保持较低的腐蚀速率和较高的传质系数<sup>[63]</sup>,比常规液液相变吸收剂具有明显的优势<sup>[3]</sup>,如表 3 所示。但离子液体相变吸收剂还处于实验阶段,主要有以下几点有待进一步研究:(1)高容量、低能耗离子液体相变吸收剂的设计原则尚未确定;(2)真实烟气组成复杂,离子液体相变吸收剂易分解,导致循环效率下降;(3)烟气中有害物质对离子液体相变吸收剂的潜在影响尚未得到深入的分析;(4)目前对吸收剂在 CO<sub>2</sub> 捕集过程中的反应机理和相变机理的研究还不够完善,也缺乏吸收剂性能综合评价体系<sup>[12]</sup>。

表 3 MEA 与离子液体相变吸收剂性能对比 Table 3 Comparison of performance of MEA and ionic liquid phase-change absorbents

吸收剂	再生能耗/(GJ/t CO <sub>2</sub> )	特性(浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比)	参考文献
MEA	4.0~4.8	_	[10]
$MEA/[Bmim][BF_4]$	_	显热能耗降低了 30%	[57]
PMDETA/[TETA]Br	_	CO <sub>2</sub> 负荷升高了 57.65%, 再生效率>95%	[59]
AEEA/DEEA/[Bmim][BF4]	2.17	再生能耗与富相体积比分别降低 45.8%和 15.98%	[60]
MDEA/DETA/[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	2.168	再生能耗降低了 48.8%	[61]
DETA <sup>+</sup> Im <sup>-</sup> /EGBE/H <sub>2</sub> O	1.78	再生能耗降低了 55.5%,富相腐蚀速率降低 1 个数量级,达到 0.084 mm/a	[62]

#### 5.2 纳米流体相变吸收剂

纳米流体最早是由 CHOI 等在 1995 年提出,是指纳米颗粒在液体介质中的稳定悬浮<sup>[64]</sup>。纳米流体相变吸收剂具有热稳定性高、蒸汽压低等特点,在促进 CO2吸收/解吸过程中有着巨大的潜力<sup>[3]</sup>。陆诗建<sup>[65]</sup>对AEP/二苯胺(DPA)/CuO 纳米流体相变吸收剂进行了研究,结果发现,在实验条件一致的情况下,与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比, CO2吸收负荷提升>33%、再生效率增幅>15%,当维持相同再生效率时,其再生能耗可降低>31%,其反应机理如图 5 所示。JIANG等<sup>[66-67]</sup>采用间歇反应器对 MEA/MDEA 基纳米流体相变吸收剂开展了 CO2 吸收特性评估,结果

发现, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒较 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表现出更优的 吸收效能,相同实验条件下,MDEA 基纳米流体相 变吸收剂的综合性能显著优于 MEA 基相变吸收剂。 YUAN 等<sup>[68]</sup>选用纳米 TiO<sub>2</sub>和 SiO<sub>2</sub>粉末制备了纳米流体相变吸收剂,全面探究了纳米流体相变吸收剂的稳 定性和纳米颗粒对 CO<sub>2</sub> 吸收/解吸、相分离的影响。 结果发现,TiO<sub>2</sub> 纳米流体相变吸收剂在 CO<sub>2</sub> 吸收方面表现出优异性能,与不添加纳米颗粒的原吸收剂相比,液体阻力降低了 11.8%,最大传质系数提高了 30%;SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒显著促进了 CO<sub>2</sub> 解吸效率 达 95.2%,能耗降低了 9.5%;此外,纳米颗粒的引人对相分离行为本身无显著影响。

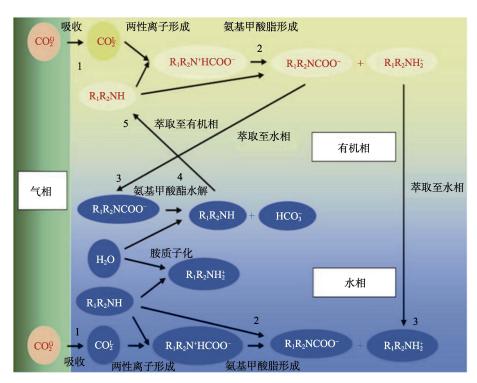


图 5 AEP/DPA/CuO 对 CO<sub>2</sub>的吸收机理示意图<sup>[65]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of AEP/DPA/CuO for CO<sub>2</sub> absorption mechanism<sup>[65]</sup>

纳米流体相变吸收剂的相变机理可能存在三方面原因:第一,纳米颗粒的加入导致相变吸收剂的黏度发生改变,例如: TiO<sub>2</sub>纳米流体因针状结构具有较大的"有效液压体积",导致黏度增加,而 SiO<sub>2</sub>纳米颗粒为球形,对黏度影响较小,这些物理性质的变化可能影响了溶剂中各组分的扩散和分布,从而影响分相过程;第二,纳米颗粒可能在气液界面或液液界面处聚集,改变界面的性质,促进气泡的破裂和 CO<sub>2</sub>的传质,进而影响分相行为;第三,纳米颗粒的加入提高了溶液的有效热导率,使得溶液在吸收和再生过程中温度分布更均匀,加速了 CO<sub>2</sub>的吸收和释放,从而可能对分相过程产生积极影响<sup>[68]</sup>。

纳米流体相变吸收剂与原相变体系相比,气液接触面增大、液膜阻力降低、传质系数提高、解吸能耗降低、黏度和腐蚀速率较低<sup>[68]</sup>,如表 4 所示。但目前对纳米流体相变吸收剂的研究尚停留在理论层面,纳米流体相变吸收剂的主吸收成分主要集中在 MEA、AEP、MDEA、DPA等吸收剂,应用范围较小。同时,所选择的纳米颗粒多为 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物,整体吸收负荷提升率一般<15%,增强效果有限。

因此,未来的研究应侧重于探索性能更好、效果增强的纳米流体颗粒,应用于更多类型的相变吸收剂,以显著提高吸收能力[12]。

丰 4 MEA E她来这体担意呱萨刘胜处对此

	衣 4 M	EA 与纳木流体相受吸収剂性能对比
Table 4	Comparison of per	formance of MEA and nanofluid phase-change absorbents
重	生能耗/(GI/t COa)	特性(与浓度为 5 mol/L的 MFA 溶液相比)

吸收剂	再生能耗/(GJ/t CO <sub>2</sub> )	特性(与浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液相比)	参考文献
MEA	4.0~4.8	_	[10]
AEP/DPA/CuO	2.76	吸收负荷和再生效率分别提高>33%和>15%,再生能耗降低>31%	[65]
$MEA(MDEA)/Al_2O_3(SiO_2)$	_	$Al_2O_3$ 纳米粒子具有更好的吸收效果,MDEA 纳米流体的性能最优	[66-67]

#### 6 结束语与展望

本文总结了现阶段液-液相变吸收剂的工艺流程、分类及优缺点,分析了液-液相变吸收剂的相变机理、关键影响因素,并与传统浓度为 5 mol/L 的 MEA 溶液进行了比较。结果表明,液-液相变吸收剂具有更低的再生能耗和更高的吸收速率、吸收容量及循环容量,但其组分配比、温度、气量与 CO2负荷等因素的变化会严重影响液-液相变吸收剂的吸收性能。对于新型相变吸收剂,阐述了离子液体相变吸收剂和纳米流体相变吸收剂的吸收性能,并指出其存在的不足。

目前,虽然液-液相变吸收剂的研究较多,基础理论已经明确,且在碳捕集技术中的工程化应用已取得实质性突破,多个中试及示范项目正在推进中,覆盖钢铁、电力等重点排放行业,但仍存在较多不足,如对相变吸收剂的研究主要聚焦在探索新型相变吸收剂及优化,缺乏系统全面的性能评价体系和配方构建的指导原则、还需对液-液相变吸收剂的相分离机理进行更深入的研究。鉴于液-液相变吸收剂在不同吸收场景中表现出的较大应用潜力,有望提高碳捕集效率、降低碳捕集能耗,对液-液相变吸收剂研究现状建议如下:

- (1) 优化配方与性能:进一步探索液-液相变吸收剂的类型和组合,开发吸收性能更好、能耗更低的液-液相变吸收剂,在选择相变吸收剂时,应当考虑主吸收剂与相分离促进剂的互溶性,确保吸收 CO<sub>2</sub> 前吸收剂保持均相状态,并且确保吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 后形成相分离。在配制物理溶剂相变吸收剂时,需要考虑其副反应产物对相变吸收剂吸收性能的影响以及抑制副反应的措施,例如:异丙醇与氨基甲酸酯反应生成碳酸丙醇,是否可以通过优化工艺条件、改良溶剂配方、副产物移除技术(蒸馏、膜分离等)等来降低其对吸收性能的影响。所选择的相变吸收剂应以实际工业应用为最终标准,考虑其性能-成本-安全三方面的平衡以及吸收剂成本的高低。
- (2)提高稳定性与循环寿命:结合实际应用,研究液-液相变吸收剂在循环利用过程中性能逐渐

降低的内在机理,有针对性地深入探索关键参数(如温度、浓度、气体流量等)等的影响及优化,以保证液-液相变吸收剂在循环利用中的长期稳定性。

- (3)降低成本与绿色环保:寻找低成本、易获得、对环境友好的液-液相变吸收剂,提高工业实用性。
- (4)拓展应用领域与多功能化:液-液相变吸收剂在现阶段主要用于捕集烟气 CO<sub>2</sub>,未来可将其应用于其他工业废气 CO<sub>2</sub>处理领域;可研究液-液相变吸收剂的抗菌性和自清洁能力,使其能满足更复杂的实际工业应用需求。

#### 参考文献:

- [1] ZHAO R L (赵然磊), MA W T (马文涛), XU X (徐晓), *et al.* Research progress of chemical absorbents for carbon dioxide capture[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(1): 1-9.
- [2] BIAN Y Y (边阳阳), 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
- [3] YANG F (杨菲), LIU M M (刘苗苗), LU S J (陆诗建), et al. Research progress of phase change absorbers for CO<sub>2</sub> capture in flue gas[J]. Low Carbon Chemistry and Chemical Engineering (低碳化学与化工), 2023, 48(2): 113-120.
- [4] FANG M X (方梦祥), ZHOU X P (周旭萍), WANG T (王涛), et al. Solvent development in CO<sub>2</sub> chemical absorption[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2015, 27(12): 1808-1814.
- [5] LIU L B (刘练波), FANG M X (方梦祥), XU S L (许世森), et al. Research on CO<sub>2</sub> absorption behavior by DMAC/DETA biphasic absorbent[J]. Chinese Society for Electrical Engineering Journal of Power and Energy Systems (中国电机工程学报), 2021, 41(18): 6284-6292.
- [6] FU L (符乐), YANG Y (杨阳), XU W Q (徐文青), *et al.* Research progress in CO<sub>2</sub> capture technology using novel biphasic organic amine absorbent[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2023, 42(4): 2068-2080.
- [7] AN S L, HUANG X, LI N, et al. Comprehensive performance of a diethylenetriamine/2-diethylaminoethanol biphasic absorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. Fuel, 2023, 353: 129178.
- [8] YANG K H (阳康怀). Study on CO<sub>2</sub> absorption by DEEA/DETA/sulfolane two-phase absorbent[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2022.
- [9] CHEN Z P, LI C, FANG M X, et al. Research of novel polyamine-based biphasic absorbents for CO<sub>2</sub> capture using alkanolamine to regulate the viscosity and mechanism analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125869.
- [10] OH S Y, BINNS M, CHO H, et al. Energy minimization of

- MEA-based CO<sub>2</sub> capture process[J]. Applied Energy, 2016, 169: 353-362.
- [11] SHEN L, LIU F, SHEN Y, et al. Novel biphasic solvent of AEP/1-propanol/H<sub>2</sub>O for CO<sub>2</sub> capture with efficient regeneration performance and low energy consumption[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 270: 118700.
- [12] CHENG S H, YANG Z, LI G L, et al. Research progress on phase change absorbents for CO<sub>2</sub> capture in industrial flue gas: Principles and application prospects[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 354(8): 129296.
- [13] WEI W, LI D H, YAN X X, et al. Novel DETA-isobutanol biphasic solvent for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: High cyclic capacity and low energy consumption[J]. Carbon Capture Science and Technology, 2024, 13: 100235.
- [14] TU Z F (涂智芳). Study on the performance and mechanism of CO<sub>2</sub> capture by nonaqueous blended amine-based solid-liquid phase-change absorbents[D]. Guilin: Guilin University of Technology (桂 林理工大学), 2023.
- [15] WANG R J, LIU S S, WANG L D, et al. Superior energy-saving splitter in monoethanolamine-based biphasic solvents for CO<sub>2</sub> capture from coal-fired flue gas[J]. Applied Energy, 2019, 242: 302-310.
- [16] ZHANG L S (张履胜), WANG Z H (王治红), LIU Q (柳青), *et al.* Research progress in carbon dioxide capture using liquid-liquid phase change absorbents[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering (化工学报), 2025, 76(3): 933-950.
- [17] ZHOU W (周武). Experimental study on CO<sub>2</sub> capture from flue gas by two phase change absorption systems based on triethylene tetramine[D]. Nanchang: East China Jiaotong University (华东交通大学), 2022.
- [18] ZHANG G Y, LIU J S, QIAN J, et al. Review of research progress and stability studies of amine-based biphasic absorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 134: 28-50.
- [19] JIANG W F, WU F, GAO G, et al. Absorption performance and reaction mechanism study on a novel anhydrous phase change absorbent for  $\rm CO_2$  capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129897.
- [20] WILLIAM C, STEFAN B, YASER B, et al. CO<sub>2</sub> Absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 126: 446-454.
- [21] WANG Y, CHENG F, LI J, et al. Development of MEA-based and AEP-based CO<sub>2</sub> phase change absorbent[J]. Processes, 2025, 13(1): 92.
- [22] YU J, ZHOU X L, SONG Q Y, *et al.* A new phase-change solvent composed of diethylenetriamine, *n*-butanol and water for CO<sub>2</sub> capture[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 408: 125367.
- [23] LIU F, GARY T, WANG T, et al. CO<sub>2</sub> absorption rate in biphasic solvent of aminoethylethanolamine and diethylethanolamine[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 404: 126503.
- [24] JIN L J, HOU X Y, ZHAN L X, et al. Tuning and optimization of two-phase absorbents (DEEA/AEEA/H<sub>2</sub>O) with hybrid phase splitter (n-butanol/DEEA) for several properties: Carbon capture, phase separation, physical properties[J]. Energy, 2024, 288: 129802.
- [25] WANG F C, LIU F, ZHAO R, et al. Process simulation and technoeconomic analysis on 150000 t/year CO<sub>2</sub> chemical absorption process from flue gas based on DEEA/MEA biphasic solvent[J]. Proceedings of the Chinese Society of Electrical and Electronics Engineers, 2021, 41(23): 8088-8096.
- [26] RUAN H B, ZHANG X X, CHEN H, et al. Study on CO2 capture

- performance by novel phase-change absorbent of AEP/DEEA/H<sub>2</sub>O [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2025, 64(16): 8531-8541
- [27] ATHANASIOS P, FRAGKISKOS T, IOANNIS T, et al. Phase-change solvents and processes for post-combustion CO<sub>2</sub> capture-A detailed review[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58(13): 5088-5111.
- [28] ZHANG J F, QIAO Y, AGAR D W. Improvement of lipophilic-amine-based thermomorphic biphasic solvent for energy-efficient carbon capture[J]. Energy Procedia, 2012, 23: 92-101.
- [29] WANG L D, AN S L, YU S H, et al. Mass transfer characteristics of CO<sub>2</sub> absorption into a phase-change solvent in a wetted-wall column [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 64: 276-283.
- [30] ZHANG W F (张卫凤), ZHOU W (周武), WANG Q H (王秋华). Recent developments of phase-change absorption technology for CO<sub>2</sub> capture from flue gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2022, 41(4): 2090-2101.
- [31] ZHANG R, ZHANG X W, YANG Q, et al. Analysis of the reduction of energy cost by using MEA-MDEA-PZ solvent for post-combustion carbon dioxide capture (PCC)[J]. Applied Energy, 2017, 205: 1002-1011.
- [32] LIU F, 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: 468-477.
- [33] LIU F, ROCHELLE G T, WANG T, et al. CO<sub>2</sub> absorption rate in biphasic solvent of aminoethylethanolamine and diethylethanolamine [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126503.
- [34] LIN H Z (林海周), WU D W (吴大卫), FAN Y C (范永春), et al. Development progress of liquid-liquid biphasic solvents for carbon dioxide chemical absorption capture from flue gas of coal-fired power plants[J]. Clean Coal Technology (清净煤技术), 2023, 29(4): 21-30.
- [35] ZHANG J J (张娇娇). Development of novel MDEA based phase change absorbents and study on the carbon capture process[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2023.
- [36] BAI Y X (白雨鑫), ZHENG R F (郑润芬), WEI L X (魏立新), *et al.* Performance comparison between phase change absorbent and ethanolamine absorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas (石油与天然气化工), 2024, 53(4): 19-27.
- [37] WANG N, PENG Z Q, GAO H X, et al. New insight and evaluation of secondary amine/n-butanol biphasic solutions for CO<sub>2</sub> capture: Equilibrium solubility, phase separation behavior, absorption rate, desorption rate, energy consumption and ion species[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431(2): 133912.
- [38] WANG C, KONG W X, DONG Z F, et al. Alcohol regulated phase change absorbent for efficient carbon dioxide capture: Mechanism and energy consumption[J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 150: 440-450.
- [39] LIU J S, QIAN J, HE Y. Water-lean triethylenetetramine/N,N-diethylethanolamine/n-propanol biphasic solvents: Phase-separation performance and mechanism for CO<sub>2</sub> capture[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120740.
- [40] ZHANG GY, QIAN J, LIU J S, et al. Insight and assessment of CO<sub>2</sub> capture using diethylenetriamine/2-(diet-hylamino) ethanol/n-propanol water-lean biphasic solvent: Experimental and quantum chemical calculation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 156843.
- [41] ZHANG W D, JIN X H, TU W W, *et al.* Development of MEA-based CO<sub>2</sub> phase change absorbent[J]. Applied Energy, 2017, 195: 316-323.
- [42] OCHEDI F O, YU J L, YU H, et al. Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: A review[J]. Environmental Chemistry

- Letters, 2020, 19(1): 77-109.
- [43] WANG L D, YU S H, LI Q W, et al. Performance of sulfolane/ DETA hybrids for CO<sub>2</sub> absorption: Phase splitting behavior, kinetics and thermodynamics[J]. Applied Energy, 2018, 228: 568-576.
- [44] JIA Z N (贾正娜), YUAN Z G (袁志国), FU Y T (付艺婷), *et al.* Kinetics of CO<sub>2</sub> capture by DETA/sulfolane/aqueous phase change absorbent[J]. Journal of North University of China (中北大学学报), 2025, 46(3): 349-358.
- [45] FANG J W, SUN Q, CUI C H, et al. CO<sub>2</sub> Absorption by diethylenetriamine-based phase change absorbents: Phase change mechanism and absorption performance[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 347: 127535.
- [46] MICHAEL J, ALVARO P S K, GERD M. An experimental investigation on the solubility of CO<sub>2</sub> in phenol[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2012, 334: 106-116.
- [47] WANG R J, ZHAO H J, LI M, *et al.* Novel tertiary amine-based biphasic solvent for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture with low corrosivity[J]. Energy, 2022, 260: 125045.
- [48] OLYMPE L, ARNAUD G, KARINE B B, *et al.* Tuning critical solution temperature for CO<sub>2</sub> capture by aqueous solution of amine[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 343: 117628.
- [49] WANG Q, GONG D H, ZHANG Z X, et al. Experimental study on the cyclic mineralization of CO<sub>2</sub> enriched phase after absorption by a novel biphasic absorbent composed of DEEA and AEP[J]. Scientific Reports, 2024, 14(1): 26759.
- [50] FANG J W, SUN Q, CUI C H, et al. CO<sub>2</sub> absorption by diethylenetriamine-based phase change absorbents: Phase change mechanism and absorption performance[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 347: 127535.
- [51] WANG L D (汪黎东), WANG R J (王茹洁), ZHAO H J (赵华君), *et al.* A low-energy polyamine liquid-liquid phase change absorber for carbon capture: CN114011207B[P]. 2025-04-26.
- [52] ZHANG Y J, LI X S, DONG J, et al. CO<sub>2</sub> capture performance of a 1-dimethylamino-2-propanol/n-(2-hydroxyethyl) ethylene diamine biphasic solvent[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 345: 127343.
- [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 CO<sub>2</sub> capture[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 53(21): 12873-12881.
- [54] JUN L, YEON K H, JONG K Y. Phase separation characteristics in biphasic solvents based on mutually miscible amines for energy efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(6): 1840-1845.
- [55] GUL A, UMRAN T U. Effect of temperature and gas flow rate on CO<sub>2</sub> capture[J]. European Journal of Sustainable Development Research, 2022, 6(2): 181.
- [56] YANG Y, WANG S N, YANG K H, et al. Organic solvents induced

- enhancement of phase-splitting behaviors and CO<sub>2</sub> absorption performance in biphasic absorbent[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362(3): 131798.
- [57] XU L J (徐令君), WANG S J (王淑娟). Vapor liquid equilibria and heat of desorption of CO<sub>2</sub> in aqueous mixture of [Bmim][BF<sub>4</sub>] and MEA[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering (化工学报), 2018, 69(12): 5112-5119.
- [58] XU L J (徐令君), WANG S J (王淑娟). Absorption performance and stratification mechanism of biphasic CO<sub>2</sub> absorbent [Bmim][BF<sub>4</sub>]/ MEA aqueous mixtures[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering (化工学报), 2018, 69(9): 3879-3886.
- [59] ZHOU H C, XU X, CHEN X C, et al. Novel ionic liquids phase change solvents for CO<sub>2</sub> capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 98: 103068.
- [60] JIA R Q, XU Y H, ZHANG J J, et al. A novel phase change absorbent with ionic liquid as promoter for low energy-consuming CO<sub>2</sub> capture[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 315: 123740
- [61] WANG D (王栋), JIA R Q (贾瑞琪), ZHANG B (张博), et al. Development of phase change absorbent for MDEA/DETA/[Bmim] [BF4]/H2O and performance research[J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2025, 1-15. https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-1295.
- [62] WANG J Q, LIU D X, YUAN J, et al. Experiment and mechanism of CO<sub>2</sub> capture by low-energy functional ionic liquid phase change absorbent: Phase change breaks low viscosity-high load limit[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 514: 162746.
- [63] YANG C (杨灿), SUN X Q (孙雪琦), SHANG M H (尚明华), *et al.* Research status and prospect of CO<sub>2</sub> absorption and separation by phase-change ionic liquid systems[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering (化工学报), 2023, 74(4): 1419-1432.
- [64] ZHANG Z E, CAI J C, CHEN F, *et al.* Progress in enhancement of CO<sub>2</sub> absorption by nanofluids: A mini review of mechanisms and current status[J]. Renewable Energy, 2018, 118: 527-535.
- [65] LUS J (陆诗建). Development and mechanism research of CO<sub>2</sub> absorption system for phase change nanofluids[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China) [中国石油大学(华东)], 2020.
- [66] JIANG J Z, ZHAO B, CAO M, et al. Chemical absorption kinetics in MEA solution with nano-particles[C]//The 11th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2013, 37: 518-524.
- [67] JIANG J Z, ZHAO B, ZHOU Y Q, et al. Experimental study of CO<sub>2</sub> absorption in aqueous MEA and MDEA solutions enhanced by nanoparticles[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 29: 135-141.
- [68] YUAN B L, ZHAN G X, XING L, et al. Boosting CO<sub>2</sub> absorption and desorption of biphasic solvent by nanoparticles for efficient carbon dioxide capture[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 125108.