

DOI: 10.19666/j.rlfed.202305069

新型 CO₂ 捕集溶剂及工艺的研究进展

李 媛¹, 张 辰¹, 张 腾¹, 马鹏飞¹, 余云松¹, 薛庆伟²

(1. 西安交通大学化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049;

2. 北京石油化工工程公司西安分公司, 陕西 西安 710061)

[摘 要] 化学吸收法是处理燃煤电厂尾气 CO₂ 最有希望大规模应用的重要途径, 然而传统以乙醇胺为吸收剂的化学吸收法由于再生能耗过高限制了其广泛应用。结合新型 CO₂ 捕集溶剂阐述了捕集工艺改进的研究进展, 概述了包含吸收塔中间冷却及溶剂再循环的吸收过程工艺改进、闪蒸压缩及蒸汽/戊烷直接吹扫的再生过程工艺改进, 并指出结合烟气实际组分开展新型溶剂的中试规模验证、捕集溶剂降解物性及挥发性有机物的处理工艺的研究为碳捕集技术的研发方向, 为未来工业碳捕集的研究指明了方向。

[关 键 词] CO₂ 捕集; 新型溶剂; 化学吸收; 工艺优化; 再生能耗

[引用本文格式] 李媛, 张辰, 张腾, 等. 新型 CO₂ 捕集溶剂及工艺的研究进展[J]. 热力发电, 2023, 52(7): 14-25. LI Yuan, ZHANG Chen, ZHANG Teng, et al. Research progress of novel carbon dioxide capture solvents and processes[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(7): 14-25.

Research progress of novel carbon dioxide capture solvents and processes

LI Yuan¹, ZHANG Chen¹, ZHANG Teng¹, MA Pengfei¹, YU Yunsong¹, XUE Qingwei²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Beijing Petrochemical Engineering Co., Ltd., Xi'an Branch, Xi'an 710061, China)

Abstract: Chemical absorption method is an important way to apply and treat CO₂ from coal-fired power plants on a large scale, however, the traditional chemical absorption method with monoethanolamine as absorbent has been limited in its wide application because of the high energy consumption. In this paper, the research progress on the improvement of CO₂ capture process is reviewed with the new CO₂ capture solvents, the improvement of absorption process including intermediate cooling of absorber and solvent recirculation, Flash compression and regeneration process of steam/pentane direct purging are summarized, it was also pointed out that pilot-scale verification of new solvents based on the actual composition of flue gas, and the study of capture solvent degradation properties and volatile organic compound treatment processes were the research and development directions of carbon capture research, it points the way for future research on industrial carbon capture.

Key words: carbon dioxide capture; novel solvent; chemical absorption; process optimization; regeneration energy consumption

近年来, 由于全球变暖造成的极端的气象灾害事件频繁发生^[1]。继“巴黎协定”之后, 联合国政府间气候变化委员会 (IPCC) 发布的特别报告中又强调到: 为了平衡全球生态系统, 确保人类生存安全, 到本世纪末, 全球温度升高幅度应在“巴黎协定”2℃目标的基础上, 进一步控制在 1.5℃以内^[2]。以 CO₂ 为主的温室气体的过度排放是导致全球变暖的首

要根源^[3]。我国碳排放量在 2018 年已经占据世界碳排放总量的 27.8%, 位居世界首位^[4]。2020 年 9 月, 第 75 届联合国大会一般辩论上我国首次明确提出, “二氧化碳排放力争 2030 年前达到峰值, 2060 年前实现碳中和”^[5]。这一论述的提出使我国减少碳排放的任务更加迫在眉睫。

电厂烟气大流量 (300 MW 机组的烟气尾气排

收稿日期: 2023-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52276135)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (52276135)

第一作者简介: 李媛 (1992), 女, 博士研究生, 主要研究方向为二氧化碳捕集, liyuan2014@stu.xjtu.edu.cn。

通信作者简介: 余云松 (1984), 教授, 博士生导师, 主要研究方向为二氧化碳捕集, cloud.pine02@mail.xjtu.edu.cn。

放量约为 120 万 m³/h (标准状态, 下同)) 的特点导致了直接从烟气中碳捕集的难度巨大, 并且典型的工业尾气中 CO₂ 仅为 6%~15%, 对 CO₂ 处理方法构成重大挑战^[6]。从工业烟气直接捕集 CO₂ 常用的方法主要分为吸收法、吸附法及膜分离等方法, 各种 CO₂ 捕集方法的特点及对比见表 1。吸收法常采用乙醇胺 (monoethanolamine, MEA) 或以乙醇胺为基的混合吸收剂对烟气中的 CO₂ 进行吸收后解吸的工艺, 通过 CO₂ 与捕集溶剂之间的可逆反应, 生成的产物通过高温蒸汽提作用使溶剂再生, 同时释放 CO₂ 的过程。吸收法的技术关键在于选择高效

吸收剂及降低再生过程能量消耗。第一代传统吸收剂是 30% (质量分数, 下同) MEA^[7], 也是现在工业上的最早建立起来的碳捕集工程使用的捕集溶剂, 例如华能上海石洞口万吨碳捕集装置, 加拿大边界大坝百万吨碳捕集装置等。由于单一乙醇胺为吸收剂的碳捕集能耗过高, 后来研究者们又相继提出醇胺复配溶液、相变捕集溶剂、离子液体等以提高捕集效率的同时降低再生能耗。因为化学吸收法捕集溶剂再生过程所需的能耗较高, 故吸收法较适合捕集 CO₂ 分压小、大流量的工业烟气中 CO₂ 的捕集。

表 1 常见的 CO₂ 捕集方法特点及对比
Tab.1 Characteristics and comparison of common CO₂ capture methods

技术	化学吸收法	物理吸收	吸附分离	膜分离法
技术优势	对烟气成分适应性广、技术成熟、适用于工业低浓度大规模的 CO ₂ 捕集	适用于烟气中高浓度 CO ₂ 的捕集、溶剂无腐蚀性 ^[8] 、能耗相对较低 ^[9]	能耗相对较低、工艺流程简单、无二次污染	系统能耗低、设备尺寸小、操作和维护简单、兼容性强
技术劣势	能耗、投资及运行成本相对较高、对设备的耐腐蚀性有要求	捕集能力有限、常需与化学吸收或吸附配合使用 ^[10]	分离出的 CO ₂ 纯度低、整个系统压力降较大	分离膜材料的寿命短、处理能力低、对烟气成分的适应性差

本文基于化学吸收法 CO₂ 捕集的原理和工艺技术, 对近年来应用于碳捕集技术的各类新型吸收剂的最新进展综述, 同时对近年来最新的化学吸收工艺的实验及强化手段加以分类描述, 在此基础上对化学吸收法捕集的 CO₂ 方向加以展望, 以期对致力于化学吸收法研究领域的学者提供一些思路, 并对在我国“30·60”双碳目标的实现做出理论贡献。

1 新型高效吸收剂

CO₂ 具有相对稳定的分子结构, 2 个作用力极强的碳氧双键使得其具有非常稳定的化学结构, 不易与其他物质发生反应, 与目标分子 CO₂ 有优良溶解性和高反应速率的捕集溶剂是考察新型溶剂开发和推广使用的关键性能参数^[11], 此外, 再生能耗与捕集过程的操作费用紧密相关, 也是吸收法捕集 CO₂ 中亟待解决的核心问题。因此, 捕集溶剂是吸收法研究的关键。CO₂ 属于酸性气体, 吸收剂按化学性质分为无机物 (无机氨、氨基酸盐)、有机物 (有机胺、混合胺等), 按吸收温度可以分为高温吸收剂、低温吸收剂。溶剂应含有碱性基团或者表现为碱性才能与 CO₂ 进行反应, 氨水或氨盐^[12]、胺基化合物^[13]是捕集 CO₂ 的主要无机/有机物, 在温度相对较低环境下发生反应, 反应后通过溶剂再生 (约 120 °C) 发生解吸, 构成了吸收-再生工艺。

吸收剂的选择直接影响设备的碳捕集工艺的整体初始投资和过程操作费用, 吸收剂的性能评价主要从以下 4 个方面体现: 1) 吸收反应速率上, 吸收速率越快可以相应地减小设备体积, 同时减少吸收剂的用量; 2) 再生能耗, 再生过程中若较易释放出 CO₂ 可以减少过程中外加蒸汽耗量, 很大程度上节省操作费用降低成本; 3) 溶剂的稳定性, 溶剂的稳定性不仅关系到吸收再生循环过程中的溶剂补充用量, 也关系到溶剂降解过程释放出的挥发性有机物对操作人员的职业健康影响, 稳定性高的溶剂有利于节省溶剂费用, 并且对操作人员工作环境健康有利; 4) CO₂ 捕集容量, 较大的碳吸收量在减少动力系统能耗的同时可有效降低设备体积。

随着研究的不断深化, 学者们在第一代 30%MEA 的基础上相继提出复配胺溶液、非水溶剂、相变溶剂、胺基功能化等离子液体以及添加金属离子催化剂等各类新型溶剂以促进 CO₂ 吸收的过程, 同时通过优化解吸工艺以降低传统胺溶剂的解吸能耗, 这些捕集溶剂在实验室规模的装置上都表现出很好的 CO₂ 捕集性能。

1.1 胺类吸收剂

在传统的 30%MEA 基础上发展出了多种新型的胺类吸收剂, 根据胺基的数目, 有机胺可以分为一级胺 (伯胺)、二级胺 (仲胺)、三级胺 (叔胺)

等, 如果有机胺在结构上有较多的直链基团, 又叫空间位阻胺。这些胺类溶剂 2 种或者 2 种以上组合可以发展出多种复配胺溶液, 表 2 为最新研究中的复合胺类吸收剂及其应用性能。由表 2 可以看出复配胺溶液在吸收速率、反应热及吸收容量上可形成优势互补的 CO₂ 捕集效果。吸收剂一般由有机胺和

水组成, MEA 浓度越小, 溶剂操作费用越小, 但是相应再生过程中汽提富液中溶解的 CO₂ 需要的能耗越大; MEA 浓度越大, CO₂ 的吸收容量越高, 但是相应的, 溶剂降解挥发出来的量越多, 对设备及输送管道也会产生腐蚀, 从而影响设备使用年限, 因此, 适宜的溶剂配方是 CO₂ 捕集工艺中的重点。

表 2 最新研究中的复合胺吸收剂及其应用性能

Tab.2 Compound amine absorbents and their applications in the latest research

吸收剂	吸收性能	解吸
AMP-MEA MDEA-PZ	循环容量提高 10.00%~40.00%	能耗降低 6.00%~22.0.0%
DEEA-MEA DEEA-4-A1MPD MEA-AMP-H ₂ O	显著提高, 循环容量 0.28~0.52 (相比 MEA 的循环容量 0.05~0.10)	能耗降低
EAE-AEEA MEA-TEA-PZ APDA-1DMAP	CO ₂ 溶解度增大了 31.69%, 吸收热较 MEA 减少了 15.13%	循环容量大
MDEA-MEA MDEA-PG MDEA-PZ	吸收速率提升 CO ₂ 脱除率 32.95%~45.05%	能耗降低 20.92%~40.00%
EMEA+DEEA+PZ AMPD+PZ+H ₂ O	吸收稳定性佳	解吸率大于 94.00%

大量研究表明, 复配胺溶剂较传统 MEA 在吸收和捕集性能上都具有更好的表现。刘飞^[14]在烟气流 200 m³/h 的试验装置上测试了 AMP-MEA、MDEA-哌啶(PZ)等混合胺溶剂的吸收性能, CO₂ 循环容量分别提高 40.00%、10.00%, 相比传统 30%MEA 溶剂再生能耗可分别降低 22.00%、6.00%。李红等^[15]比较了 9 种不同配方醇胺溶液对 CO₂ 的吸收解吸性能, N-乙基乙醇胺(EMEA)+二乙氨基乙醇(DEEA)+PZ 和 2-氨基-2-甲基-1,3 丙二醇(AMPD)+PZ+H₂O 2 种溶液的平均解吸率均高于 94.00%, 并且具有较高吸收解吸性能稳定性。Xiao 等人^[16]引入简单脂肪胺和二胺作为叔胺吸收剂的促进剂以解决叔胺吸收率低的缺陷, 研究表明 MEA、N,N-二甲基-1,3-丙二胺(N,N-DM13PDA)、N,N-二甲基-1,2-乙二胺(N,N-DM12EDA)和 4-氨基-1-甲基哌啶(4-A1MPD)的引入均能显著提高 CO₂ 的吸收速率和循环容量。马伟春^[17]在聚丙烯(PP)中空纤维膜接触器试验平台上, 利用 MDEA-PG、MDEA-PZ 和 MDEA-MEA 3 种混合胺吸收剂对模拟烟气进行脱碳处理。研究表明: 混合胺吸收剂在质量分数为 20.00%时 CO₂ 脱除率及吸收速率最佳, 质量分数超过 35.00%时性能明显下降, 因此混合胺吸收液的合理质量分数为 20.00%~35.00%; 同一质量分数下, MDEA-MEA、MDEA-PG 和 MDEA-PZ 在溶质配比为 1.0:0.8 时的 CO₂ 脱除率

依次为 45.05%、38.84%和 32.95%; MDEA-MEA、MDEA-PG 和 MDEA-PZ 混合胺吸收剂在质量分数为 3.00% (溶质配比 1.0:0.8) 时最经济可行。

此外, Shakir 等人^[18]使用 MEA、TEA、PZ 混合物作为用于捕集 CO₂ 新的吸收剂研究, 并发现吸收遵循快速动力学反应, CO₂ 为一级动力学, 混合物浓度为二级动力学; 发现 MEA-TEA-PZ 三级混合物的速率常数 (8 050 m³/(kmol·s)) 大于传统的 MEA (7 500 m³/(kmol·s))。文献[19]计算了活化能, 发现活化能为 24 kJ/mol, 而乙醇胺吸收 CO₂ 反应的活化能为 95.2 kJ/mol。Pandey 等人^[20]测量 CO₂ 在 2- (乙胺基) 乙醇(EAE)和氨基乙醇胺(AEEA)的水性混合物中 CO₂ 溶解度, 使用泡罩反应器研究了在 298.15~323.15 K、8.11~20.27 kPa 的分级压力的条件下进行 CO₂ 吸收研究, 并在 393.15 K 进行解吸实验, 在相同的操作条件下比较 EAE-AEEA 混合液和 MEA 的吸收能力, 结果表明 EAE-AEEA 混合胺具有更高的 CO₂ 溶解度, 吸收热量较小, 循环容量和初始 CO₂ 溶解度更大。Dey 等人^[13]研究了 N- (3-氨基丙基) -1,3-丙二胺(APDA)和 1-二甲氨基-2-丙醇(1DMAP)组成的新型水性胺混合物的 CO₂ 吸收性能, Gibbs-Helmholtz 方程估计的 APDA-1DMAP 混合物中 CO₂ 的吸收热低于基准的 MEA 溶剂吸收热, 与其他常规溶剂比较显示, APDA+1DMAP 混合物溶剂显示出更高的 CO₂ 负载以及较低的吸收热。Choi 等人^[21]研究报道了在复配胺溶

剂 MEA-AMP-H₂O 的不同配比 (9:21:70、15:15:70、21:9:70) 和反应温度 (323.15、373.15、383.15 K) 下, CO₂ 在 MEA 和 AMP 混合水溶液中溶解度, 电解质非随机双液 (e-NRTL) 模型用于研究液相的非理想性。根据吸收/解吸温度和 MEA/AMP 的混合比, 估算了气相中 CO₂ 的分压、液相中所有组分的摩尔分数、pH 变化、吸收热和 CO₂ 的循环容量。

1.2 非水吸收剂

在溶剂再生系统所消耗的总能耗中, 汽提溶剂水的蒸发潜热即占 40% 左右^[22], 基于降低再生能耗中的此部分热量, 学者提出利用蒸发潜热相对较低的有机溶剂代替水来制备非水相吸收剂, 从而大幅降低再生能耗, 常用的有机溶剂有乙二醇、二甲醚等。表 3 为最新研究中的非水溶剂组成及其应用性能。

表 3 最新研究中的非水吸收剂及其应用性能
Tab.3 Non-aqueous absorbents and their applications in the latest research

吸收剂	吸收性能	解吸
EGBE-BAE 胺-EG/PEG	循环容量降低了 10.00%~50.00%	再生负荷降低 30.00%~55.00%
PHEAA-DEA	CO ₂ 吸收率提高 2.90%~7.82%	
MEA-乙醇 DEEA-MEA-乙醇 DMEA-MEA-乙醇	可促进吸收反应正向移动	叔胺可促进质子化的 MEA 重新转化为游离的 MEA
MEA-PEG200	对设备腐蚀小	解吸率提高 187.00%, 解吸能耗低 33.00%

Dong 等人^[23]测量了 EAE、2- (丁胺基) 乙醇 (BAE) 与 2-丁氧基乙醇 (EGBE) 在 293.15~353.15 K 的液体二元混合物的密度和黏度。基于基础的物性数据, Ping 等人^[24]制备了一种 EGBE-BAE 的非水体系用于低能耗 CO₂ 捕集并评估了再生能耗, 该非水性 EGBE 基仲胺吸收剂的再生热负荷比 MEA 水溶剂 (3.82 MJ/kg CO₂) 降低了约 45.00%~55.00%。White 等人^[25]引入了高沸点/非水溶剂显著降低了溶剂损失并提高了溶剂回收率, 交联聚 (N-2-羟乙基) 丙烯酰胺 (PHEAA) 中引入 DEA 作为捕集溶剂, 在纯 CO₂ 和直接空气捕集 (DAC) 工艺中的 CO₂ 吸收率分别为 7.82% 和 2.90%。Tian 等人^[26]开发出具有低比热容、低蒸气压和高沸点的 MEA-PEG200 吸收剂替代含胺的水溶剂系统。3M MEA-PEG200 非水吸收剂表现出较高的解吸率 (838 mg/(L·min)) 和优异的循环稳定性, 远远优于 3M MEA-H₂O 吸收剂 (447 mg/(L·min))。MEA-PEG200 非水吸收剂的解吸能耗比 MEA-H₂O 降低了 33%。实验表明 CO₂ 与 MEA-PEG200 的贫/富溶剂在浸泡 400 天后对碳钢也只有轻微腐蚀, 表现了该非水溶剂对设备的低腐蚀性。

研究者亦从分子级反应动力学机理上证实了非水溶剂对传质和解吸过程中的正向作用。Alkhatib 等人^[27]基于分子的状态方程软件 SAFT 作为建模工具, 介绍了在胺和乙二醇/聚乙二醇溶剂组成的非水溶剂中 CO₂ 的吸收效果, 证实了非水吸收剂捕集 CO₂ 的过程是通过形成 CO₂-胺物理聚集体

的局部分子间强大的相互作用所导致。研究表明, 在总胺浓度相同的情况下, 非水溶剂的再生热比水溶剂降低了 30.00%~40.00%, 但导致循环容量降低了 10.00%~50.00%。Chen 等人^[28]研究了 MEA-乙醇、(N, N-二乙基乙醇胺) DEEA-MEA-乙醇和 (N, N-二甲基乙醇胺) DMEA-MEA-乙醇溶液吸收 CO₂ 的动力学, 在比较混合胺体系在水和非水条件下的动力学数据后, 可以发现叔胺能够参与 MEA 和 CO₂ 之间的分子间反应, 并且质子化的 MEA 可以被叔胺重新转化为游离的 MEA, 使 MEA 更容易参与反应, 从而加速混合胺体系的整体反应速率。可以总结出, 在非水混合胺体系中, 叔胺和伯胺之间存在相互作用, 对动力学有积极的促进作用。

但是由于大量有机溶剂的加入, 使得非水相溶剂的黏度远大于水相溶剂黏度, 可能会造成传质阻力的增加及挥发性有机物排放增加, 又由于烟气中含有的少量水分, 可能会使得非水相吸收剂发生水解反应。因此, 非水溶剂在较高的胺浓度下, 如何处理有机胺降解造成的挥发性有机物成为最新的研究方向。方梦祥等^[29-30]已开展了相关研究, 研究表明 CO₂ 吸收系统挥发性有机污染物有物理夹带、气相排放和气溶胶 3 种可能的排放至大气的路径, 测试发现 CO₂ 化学吸收系统污染物排放量普遍较高, 胺排放浓度最高可达到 1 100×10⁻⁶, 气溶胶颗粒排放浓度达 10⁸/cm³ 数量级; 同时研究了新型混合胺 MEA-AMP 吸收剂的氧化降解行为, 从抗降解剂的作用机理出发, 选用对苯二酚、亚硫酸钠、偏

钒酸钠、乙二胺四乙酸 (EDTA) 4 种不同种类的抗氧化剂, 并从吸收剂组分降解率、CO₂ 负载量、溶液相对碱度三个方面衡量抗降解剂的作用效果。抗降解剂中, 金属捕集剂 EDTA 的抗降解效果最好, 金属离子在氧化降解进程中起到了关键的作用。

1.3 相变吸收剂

为了进一步降低 CO₂ 捕集过程中再生溶剂的能耗, 近年来有学者提出引入新物质将吸收 CO₂ 后的饱和溶剂分散为 CO₂ 富集相和 CO₂ 贫相两相。其中富含 CO₂ 相进入再生系统进行溶剂的循环再生, 由于相变作用后进入再生系统的溶液量大幅减少, 从

而可以明显降低再生系统的能耗。根据相变作用后两相状态的不同, 将相变溶剂分为液液两相和液固两相溶剂, 常用来引入发生的液固相变物质包含氨基酸盐、碳酸钾等水性溶剂, 这些物质可以与 CO₂ 发生反应后产生以固态晶体形式析出, 而后对析出物加热使溶剂再生。

常用的液液相变物质为烷醇胺、亲脂胺、环丁砜或者胺基非水溶剂, 吸收 CO₂ 之后由于物理溶解性差异, 使得富含 CO₂ 相与贫相迅速分离为 2 种互不相容的液相。表 4 为最新研究中的相变捕集溶剂组成及其应用性能。

表 4 最新研究中的相变吸收剂及其应用性能
Tab.4 Phase change solvents and their applications in the latest research

吸收剂	吸收性能	解吸
AEP-1-丙醇-H ₂ O DETA-AMP-PMDETA	吸收容量提高了 2.3 倍	再生效率为 74.00%, 再生能耗低 27.90%~52.00%
AMP-MEA-DEGDME-环丁砜 DEEA-AEEA	CO ₂ 吸收容量高 60.00%~69.00%	再生能耗低 32.00%~44.00%

Shen 等人^[31]提出了一种新的双相溶剂 1-(2-氨基乙基)哌嗪 (AEP)-1-丙醇-H₂O 溶液。单位摩尔胺的 CO₂ 吸收容量为 1.26 mol/mol, 是 MEA 的 2.3 倍, 并且再生效率为 74%; 5 次吸收-解吸实验后的吸收容量为 0.90 mol/mol, 为 MEA 的 2.7 倍。AEP/1-丙醇/H₂O 溶液的再生能耗 (以单位质量 CO₂ 计, 下同) 为 2.74 GJ/t, 比 MEA 低 27.9%。Lyu 等人^[32-33]研究了由二亚乙基三胺 (DETA), 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP) 和五甲基二乙基三胺 (PMDETA) 组成的新型双相溶剂。与 MEA 相比, DETA-AMP-PMDETA 双相溶剂可以显著降低的再生能耗, 配比为 0.5 mol/L (M) DETA+1.5 M AMP+3 M PMDETA (0.5D1.5A3P) 的双相溶剂再生能耗仅为 1.83 GJ/t, 比 30% MEA 低约 52%; 同时研究了离子液体双相溶剂 [TETAH][Lys]-乙醇-水体系捕集 CO₂ 的动力学和再生热负荷, 新型双相溶剂的再生热负荷分别比 [TETAH][Lys]-水和基准单乙醇胺 MEA 溶液的再生热负荷低 35.5% 和 62.39%。

文献[34-36]针对两相捕集溶剂做了大量的研究工作, 利用二甘醇二甲醚 (DEGDME) 和环丁砜作为相分离促进剂, 开发了基于 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)-MEA 共混物的物理-化学双相溶剂。基于 AMP-MEA 的双相捕集溶剂中的 CO₂ 吸收速率要远高于在基于 AMP-MEA-H₂O 溶液中的吸收速率。较 30%MEA 而言, 以 AMP-MEA 为基础的双

相溶剂的 CO₂ 容量提高 69%, 且其再生能耗低 36%; 同时制备了 2-(二乙基氨基)-乙醇 (DEEA) 和 2-((2-氨基乙基)氨基)乙醇 (AEEA) 双相溶剂, 研究了 DEEA-AEEA 共混物中 CO₂ 吸收的双相行为, 在再生能耗最小化的前提下优化 CO₂ 吸收容量。研究表明最佳的双相溶剂配比为 60%DEEA/20%AEEA, 比常规 MEA 溶剂的 CO₂ 捕集容量高 60%, 再生能量降低 44%。此外基于 2-(二乙氨基)-乙醇 (DEEA, 50%)、MEA (25%) 和 2-(2-氨基乙基)氨基)乙醇 (AEEA, 25%) 的新型两相溶剂。DEEA-AEEA 水溶液的循环容量高达 0.64 mol/mol, 显著高于 30%MEA, 再生能量为 2.58 GJ/t, 比传统的 MEA 溶剂降低了 32%。

大量研究表明, 两相吸收溶剂的再生能耗可降低至 2.1~2.8 GJ/t^[14], 然而由于液固相变溶剂生成的固态析出物的流动性差的特点, 会在一定程度上会造成管道堵塞的问题, 同时也有饱和吸附容量低的普遍缺陷。两相吸收剂的挥发性也较 30%MEA 高, 因此, 两相吸收剂降解的挥发性有机物的控制也是两相吸收剂需考虑的重点。

1.4 离子液体

离子液体 (ionic liquid, IL) 是由阳离子和阴离子构成的常温下呈液态的熔融盐, 由于其不易挥发、热稳定性好、无蒸发潜热及再生能耗低等良好特点, 近年来在 CO₂ 捕集、气体分离、膜分离等各

个领域中均有应用。

常规离子液体吸收 CO₂ 以物理吸收为主, 包括咪唑类、吡啶盐类、吡咯盐类等, 常用的离子液体以咪唑类居多, 以其碱性强、CO₂ 溶解度高的特点在碳捕集中应用较多。

由于电厂排放的烟气中流量较大, CO₂ 分压较

低, 为了提高吸收容量及反应速率, 越来越多研究者引入诸如氨基、胺基等功能基团制备功能化离子液体, 亦有引入混合胺配位形成复配型离子液体, 都是在传统离子液体的基础上制备的改进离子液体。表 5 为最新研究中的离子液体组成及其碳捕集性能。

表 5 最新研究中的离子液体及其应用性能
Tab.5 Ionic liquids and their applications in the latest research

吸收剂	吸收性能	解吸
MEA-[TBA][OAC] MEA-[TBA][Br]	CO ₂ 捕集效率和吸收率显著提高 (较 30%MEA)	再生效率为 74.00%, 再生能耗低 27.90%~52.00%
[DETAH][Im] [DETAH][Tz]	CO ₂ 吸收反应活化能降低 44.30%~48.70%	再生能耗降低
K ₂ CO ₃ -[N1111][Gly]	CO ₂ 脱除率 91.84%~93.06%	
[TETAH][HCOO]-PEG200	CO ₂ 吸收能力提高	5 次循环后吸收能力为 70.10%

Perumal 等人^[37]通过使用胺和离子液体的不同配比的水溶剂共混物作为吸收剂进行 CO₂ 捕集的实验。通过用 MEA 与四正丁基乙酸铵 [TBA][OAC]、四丁基溴化铵 [TBA][Br] 来制备离子液体混合溶剂, 将得到的结果与传统 30%MEA 进行比较。MEA-[TBA][OAC] 和 MEA-[TBA][Br] 溶剂的 CO₂ 捕集效率、吸收率和扩散系数均高于传统 30%MEA, 但是由于复配离子液体其再生所需能耗低于 30%MEA 导致 MEA-[TBA][OAC]、MEA-[TBA][Br] 的 CO₂ 负载量 (0.459、0.405 mol/mol) 均低于 30%MEA (0.494 mol/mol)。Lyu 等人^[38]通过 DETA-咪唑和乙醇-水溶剂制备了新型双功能化离子液体 [DETAH][Im] 和 [DETAH][Tz], 计算得到离子液体吸收 CO₂ 时反应的活化能分别为 48.83 kJ/mol 和 53.05 kJ/mol, 再生能耗分别为 2.94、2.84 GJ/t。谢佳林^[39]制备了负载碳酸钾改性离子液体 K₂CO₃-[N1111][Gly], 并以其作为吸收剂在筛孔板式塔上验证了 CO₂ 捕集性能。实验表明, CO₂ 脱除率可以达到 91.84% (6 块板) 和 93.06% (8 块板), 不仅满足火电厂碳捕集装置示范运行 80%~85% 的脱除率要求, 并且显著优于已经商用的苯菲尔吸收剂 (热钾碱法) 的脱除效率。Pena 等人^[40]在 CO₂ 捕集实验中发现功能化离子液体 [TETAH][HCOO] 和 PEG200 之间存在显著的协同效应。PEG200 不仅有助于提高 CO₂ 吸收能力, 还有助于缩短吸收时间。质量分数为 20% 的离子液体在 25 °C 常温下时, [TETAH][HCOO]-PEG200 系统中的 CO₂ 吸收能力达到 1.340 mol/mol, 同时再生实验表明, 5 次循

环后离子液体捕集能力依然为初次捕集能力的 70.10%。

工业燃煤电厂烟气中除了 CO₂ 外还存在 SO_x、NO_x 和粉尘等杂质, 杂质气体对脱碳工艺的影响也是必须要考虑的因素。Wu 等人^[41]发现, 烟气组成中的 SO₂ 更易与离子液体的活性位点反应, 从而导致 SO₂ 组分显著削弱离子液体对 CO₂ 的吸收性能; 基于烟气含有 SO₂ 杂质组分的特点, 开发了一种混合离子液体 [C(4)mim][OAc]/[NH(2)emim][BF₄] 用于含有 SO₂ 烟气的 CO₂ 吸收。结果发现, 在 SO₂ 存在下, CO₂ 吸收能力也会增加约 25%。计算结果表明, SO₂ 首先被离子液体 [NH(2)emim][BF₄] 捕集, 然后 [C(4)mim][OAc] 离子液体可以在不受 SO₂ 干扰的情况下吸收更多的 CO₂。针对 CO₂ 排放量居高不下的钢铁和水泥行业的烟气尾气, Sun 等人^[42]在冰水浴条件下合成了由乳酸、甲酸和乙二胺制成氨基离子液体用于钢铁行业烟气尾气吸收, 其实验表明, CO₂ 的最大摩尔吸收达到 0.45 mol。Pan 等人^[43]建立了离子液体捕集水泥窑尾烟气中 CO₂ 的实验系统, 并使用 CO₂、N₂ 和 O₂ 的混合气体模拟水泥窑炉的烟气尾气组成, 用离子液体 [APMIm][NTf₂] (1-氨基-3-咪唑双 (三氟甲基磺酰) 亚胺) 进行了吸收测试, 结果表明, 吸收过程是物理和化学吸收同时作用, 其中物理吸收占主导地位。在纯 CO₂ 的实验中, 30、70 °C 吸收能力分别为 0.296、0.067 mol/mol。同时, 再生的离子液体吸收能力没有明显变化。当离子液体用于水泥窑尾部的模拟烟气时, 吸收能力和速率都急剧下降。30 °C 的吸收能力降至

0.038 mol/mol, 仅为纯 CO_2 系统中吸收能力的 12.80%。Li 等人^[44]引入胺基的功能化离子液体吸收剂用于 CO_2 捕集, 发现 3-二甲基氨基-1-丙胺乙酸盐 ([DMPAH][OAc]) 加乙醛 (EDA) 混合物显示在 50 °C 和 0.1 MPa 的条件下最高吸收量为 0.295 g/g, 通过加入 20% 质量分数的水后, 混合离子液体的吸收能力增加至 0.299 g/g。

1.5 金属离子

在溶剂中引入催化剂以提高 CO_2 吸收反应速率及解吸性能是近年来的研究热点之一, 各类催化剂 (金属氧化物、金属原子、金属离子催化剂) 的引入不仅能加快 CO_2 与溶剂的反应速率, 同时金属离子/原子间的电荷作用可以降低溶剂再生过程中的能耗及解吸温度^[45], 是新型捕集溶剂的发展方向之一。添加催化剂使得再生反应能垒降低, 从而减少再生过程能耗。

谭方园等^[46]设计系列反应测试装置, 研究了在传统 MEA 中添加金属离子铜或者镍的体系模型的碳捕集反应行为, 通过金属离子 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ - CO_2 -MEA 体系生成的金属络合物的键能可以存储并吸收反应所释放的反应热, 并将此部分热量用于 CO_2 高温解吸过程所需, 从而降低再生能耗; 同时实验结果证明金属离子的引入能增加 7.00%~20.00% MEA 的 CO_2 负载, 同时降低 6.00%~24.00% 的 MEA- CO_2 的反应热值。Cheng 等人^[47]亦通过将铜离子引入 MEA 捕集 CO_2 体系中, 探讨了 Cu (II) 添加对基于 MEA 的 CO_2 捕集过程包括吸收/解吸能力、速率及热量的影响。结果表明: 将 Cu (II) 添加到 MEA 溶液显著改善了 CO_2 捕集性能, 铜离子降低了 CO_2 吸收期间的温升, 增加了 CO_2 解吸速率; 引入铜离子浓度的不同可以使 CO_2 解吸所需的能量减少 13.2%~24.0%; 同时证实了金属-胺络合物在强化基于胺类的 CO_2 捕集过程中发挥着重要作用。Li 等人^[48]通过开发 ME (II) -MEA- CO_2 - H_2O 系统的化学模型, 从机理上分析了金属离子促使胺再生的强化作用, 从而提出了一种金属离子促进有机胺再生 (MMAR) 以减少能源消耗的溶剂再生的新方法。

近年来, 过渡态金属单原子的催化剂体系也被用于 CO_2 捕集, 单原子与多原子相比, 单原子的原子利用率高, 比表面积大, 而且不易聚并。同时单原子流态化可以加强碳捕集的传质和传热过程。Zhou 等人^[49]开发了 CuH/PANI/TEMPO 的新型溶剂以降低能耗。金属氢化物 CuH 在溶剂作用下分解

成 Cu 原子, 以强化 PANI 和 TEMPO 之间的热电效应。温度变化和电荷作用下的热电效应具有强化 CO_2 解吸的能力。同时利用密度泛函理论模型探索原子尺度下单原子作用的质量和能量传递模型, 证实了单原子铜的引入使得反应传质系数提高了 2.15 倍, 再生能耗降至 1.02 GJ/t。

此外, 在胺水溶液中加入固体酸碱催化剂和固体金属氧化物亦可以有效改变捕集 CO_2 的反应途径, 再生操作时 CO_2 的解吸率可提高 50.00%~86.00%^[50], 并最大限度地减少溶剂再生过程中的热量需求。Lai 等人^[51]开发了纳米 TiO_2 纳米结构的 $\text{TiO}(\text{OH})(2)$ 作为催化剂, 使得富液 MEA 中解吸 CO_2 的反应速率提高了超过 4 500%, 能耗降低了约 36.00%。Gao 等人^[52]合成了具有不同 ZrO_2 含量的复合催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ (SZS), 然后用于在 370.65 K 下降低负载 CO_2 的 MEA 溶液再生的热负荷, 从脱附速率、能耗和循环容量等方面研究了不同催化剂 (SZS 催化剂、SBA-15 和 HZSM-5) 作用下的溶剂再生性能。实验结果表明, SZS 能提高解吸率 100%~200%, 并与传统 MEA 相比能耗降低 20.00%~26.50%。此外, 添加催化剂在溶剂吸收速率方面对 CO_2 吸收性能没有负面影响, 具有良好的稳定性。Shi 等人^[53-54]研究了 MEA 溶剂中分别添加 CaCO_3 、 MgCO_3 和 BaCO_3 3 种碱性金属氧化物催化剂对吸收 CO_2 的影响。在室温 20 °C, MEA 浓度分别为 1、3、5 mol/L 操作条件下测试, 结果表明 CaCO_3 、 MgCO_3 和 BaCO_3 都可以加速了 MEA 吸收 CO_2 的过程, CaCO_3 可使 1 mol/L MEA 溶液的捕集时间减少约 39.50%。 CaCO_3 和 MgCO_3 均能使 MEA 溶液的 CO_2 吸收速度加快超过 20%。

2 化学捕集工艺

各种新型溶剂制备后可以采用多种现代仪器进行性能的测试与表征, 典型测试方法有 X 射线衍射 (XRD)、 N_2 吸附-脱附实验、氨和 CO_2 程序升温脱附 (NH_3/CO_2 -TPD) 等, 这些技术可以实现对捕集溶剂的物理化学性质进行表征。此外采用核磁共振光谱 (NMR) 以及傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对溶剂吸收前后的官能团和浓度进行表征和确定。例如可以用 ^{13}C NMR 光谱确定吸收液中 CO_2 的总量, 吸收后溶液中的 CO_2 总量和相对量可以通过整合 ^{13}C 光谱中对应的氨基甲酸盐和碳酸盐的含碳信号来确定^[16]。另外, 这些表征手段还可以确定捕集 CO_2 前后溶剂中的有机胺和官能团变化, 用以推测

反应可能发生的路径和机理。对新型溶剂的表征测试手段可以对CO₂的捕集工艺的反应过程中的现象阐释提供理论解释。

2.1 实验方法

在实验室捕集装置方面,常用N₂作为掺杂组分与CO₂气体按比例混合来模拟工业烟气的组分,实验室搭建小型实验装置以探究CO₂吸收的过程,从而考察溶剂的捕集、挥发性及与CO₂反应的各种理化性能。谢佳林^[39]通过实验室搭建的吸收实验流程完成了氨基酸离子液体-碳酸钾水溶液(K₂CO₃-[N1111][Gly])的碳捕集性能,得到了吸收过程CO₂吸收量与时间的关系曲线,并测试了K₂CO₃浓度和离子液体浓度、温度变化和CO₂分压等因素对吸收性能和吸收时间的影响;并在实验室装置测试之后在筛孔板式塔验证了模拟烟气脱碳效果,阐明了液气流量和塔板数等操作条件对脱碳效率的影响。

2.2 模拟方法

模拟是代替实验装置来验证设计的工艺流程是否可行的有效的方法之一,采用模拟的方法省时省力的同时其结果也可为实际运行提供参考依据。Aspen Plus作为常用的化工流程模拟软件之一被用来验证不同改进工艺的吸法捕集流程,采用Aspen自带的专用胺数据包进行胺类吸收工艺计算,根据捕集溶剂理化性质的不同选择不同的热力学模型分别计算气相和液相性质。林海周等^[55]利用Aspen软件模拟了采用混合胺代替MEA作为吸收剂的燃煤电厂百万吨级CO₂捕集工艺系统,考察了贫液负荷、MDEA/PZ混合胺浓度、MDEA/PZ比例和解吸压力等因素对解吸塔再生能耗的影响,结果表明由30%MDEA和20%PZ组成的混合胺液在贫液负荷为0.08和解吸压力为 2.02×10^5 Pa时,再沸器热负荷和塔顶冷凝负荷相比传统MEA吸收剂降低了20.92%和40.00%。

Manuel等人^[56]通过耦合膜真空再生技术(MVR)和4种咪唑离子液体开发了一种新的模拟和仿真流程。首先基于Cosmo/Aspen软件估算适合实验数据的动力学和热力学模型的物理和化学CO₂吸收参数,在Aspen中设置不同的操作参数来模拟不同离子液体的CO₂解吸通量和工艺性能。模拟结果表明,在313 K和4 kPa真空压力下,离子液体[emim][Ac]具有最优的再生性能,其总能耗(以单位质量CO₂计,下同)为0.62 MJ/kg,能耗仅为传统的氨基高温再生工艺的40%。

2.3 工艺优化

以有机胺为吸收溶剂的碳捕集工艺,再生能耗的问题是限制其在燃煤电厂上推广使用的最大阻碍。吸收过程是放热过程,且这部分热量如果可以为溶剂再生使用,即对整体工艺能耗进行优化配置,就可以从系统自身工艺改进以降低能耗。诸如此类,在原有工艺的基础上,通过对传统有机胺CO₂捕集工艺进行改进优化以期改善碳捕集系统的高能耗问题。

工艺优化的两大关键点是吸收系统和再生系统,吸收系统可以采用设计内部中段塔板的级间冷却的方式降低吸收塔的操作温度,从而加快吸收反应。此外通过将吸收塔底富液再循环及再生贫液分流进入吸收塔的工艺也均能增加气液两相的接触,从而提高传质效率。再生工艺可以使用直接蒸汽加热、直接吹扫戊烷等工艺降低传统再生工艺中的再沸器能耗,从而降低整体能耗,当然也可以通过多种优化工艺耦合的方式降低过程的能耗。林海周等^[57]综述了燃煤电厂烟气胺法碳捕集工艺改进的11类工艺,并指出未来胺法碳捕集系统的研究方向聚焦新型胺吸收剂的开发和复合工艺的改进。Khalifa等人^[58]也详细综述了针对燃烧后吸收法碳捕集工艺性能提升的改进技术,研究表明在吸收塔增加中部冷却装置的工艺优化在使用不同溶剂时所表现出的优化效果是不同的,在溶剂具有较高的捕集容量时使用中间冷却优化表现出较好的优化效果。

2.3.1 改进吸收工艺

CO₂捕集属于化学吸收反应,离不开化工“三传一反”过程,通过改进吸收过程的传热及传质以使化学吸收反应朝着有利于吸收的方向进行是优化的最终目标,从而在能量上节省再生过程的能耗或者在反应上提高反应速率。在传热过程中,由于吸收反应属于放热反应,温度降低有利于反应的降低,故在吸收塔中部设置冷却器将吸收塔操作温度通过循环冷却的方式整体降低,从而能够促进吸收反应的正向进行,在捕集溶剂流量一定的条件下提高捕集容量。Cormos等人^[59]基于煤基发电厂烟气的CO₂捕集工艺,针对甲基二乙醇胺为捕集溶剂的工艺过程提出了一种基于吸收塔中间冷却的工艺改进,以CO₂的捕集能耗和成本作为衡量工艺改进的目标进行过程建模,结果表明新增中间冷却工艺相较于传统工艺(2.97 MJ/kg)的溶剂再生能耗为

2.24~2.58 MJ/kg, 同时得到 34% 的净发电效率 (相比传统工艺 32%)。Li 等人^[60]也吸收塔将中间冷却作为优化手段之一, 采用 Aspen 优化了工艺参数以减少再生过程的能耗, 改进后的最小再生能耗为 3.1 MJ/kg; 并在澳大利亚昆士兰州的燃煤电厂 PCC 工艺上进行综合实验对比了模拟结果, 试验结果与模型吻合良好。Zhao 等人^[61]也进一步从提升烟效率和降低再沸器能耗 2 方面验证了吸收塔中间冷却对吸收工艺改进的效果。

还可以通过富液或烟气预处理, 或气液进料在塔内的均布/接触情况从而强化气液两相的传质过程, 提高反应速率, 从传质角度达到优化目的, 如溶剂/烟气流分流入塔、富液再循环等。Ayitney 等人^[62]以热 K_2CO_3 为溶剂通过 Aspen 模拟方式研究了 7 种燃烧后 CO_2 捕集工艺的过程优化手段, 结果表明烟气预冷能够将 CO_2 脱除率提高 11.46%, 富溶剂预热和贫蒸汽压缩同样可以将再生系统再沸器负荷降低 24.28% 和 21.38%。Dubois 等人^[63]通过设置富液部分再循环进入吸收塔中部和循环贫液分别进入吸收塔中部和上部的方式以提高气液两相的接触时间和均匀两相传质, 结果表明改进工艺后可节省 4.00%~18.00% 再生能耗。Oh 等人^[64]在过程模拟器 Unisim 中建立模型验证了烟气和溶剂分流进入吸收塔的不同位置的方式改进工艺, 结果表明烟气进入吸收塔的流速、成分及入塔方式对吸收效果的影响最大。

2.3.2 改进再生工艺

再生工艺中再沸器的能耗是改进的焦点, 也是化学吸收法 CO_2 捕集工艺大规模应用的最大难题, 大多数研究学者都将研究目标集中在降低再沸器负荷上。进入再生塔的富液流量及吸收-再生系统之间的换热网络优化都对再生能耗影响较大。通过换热网络和流股之间的优化匹配可以大幅降低再生能耗。另外, 利用再沸器产生的热量将富液中的 CO_2 加热蒸发分离出来是工业上最常用的手段, 再沸器中脱盐水在不断加热蒸发过程中难免会有热量损耗, 有学者提出直接用高温蒸汽汽提 CO_2 可以节省一部分再沸器的能耗^[65]。Wang 等人^[66]提出使用 MEA、AMP、PZ 3 种典型溶剂新型直接蒸汽汽提工艺的优化。不同溶剂的直接蒸汽汽提工艺能耗均降低了 20.00%~30.00%, 这是由于再生塔顶部存在极强的闪蒸过程, 导致潜热的大幅降低, 此外吸收塔的填料高度也同时降低了 31.00%, 表明直接

蒸汽汽提方式可以显著减轻 CO_2 捕集过程的初始投资。

通过多级闪蒸压缩提高再生过程的压力也是降低传统再沸器能耗的方式之一。Liu 等人^[67]提出了一种多级压缩的新工艺以降低富液汽提再生过程的能耗, 在新工艺中, CO_2 不会在一个蒸馏塔中从富溶剂中剥离, 而是通过在不同压力和温度下运行的多级闪蒸分离器。然后, 将每个阶段排出的 CO_2 分别压缩至适当的压力, 用于碳的运输和储存。通过 Aspen Hysys 建模的实例表明, 对于不同的组成的烟气进料, CO_2 去除和压缩的年总成本可降低 20.60%~28.80%。

此外, 杨金垚等^[68-69]使用直接戊烷吹扫代替传统再沸器汽提溶剂再生的过程, 利用电厂低温余热加热戊烷直接吹入再生塔底对负载 CO_2 的溶剂进行汽提再生, 并在 CO_2 压缩系统回收戊烷, 基于速率模型和双模理论利用 Aspen 计算再生过程, 结果表明, 采用 MEA、AMP 和 MDEA 3 种捕集溶剂使用戊烷吹扫工艺均能使再生能耗比传统再沸器再生能耗降低 15.00%~60.00%, 这是由于在再生塔顶存在强烈的闪蒸过程从而提高了传质驱动力所造成的。此外, 贫液温度也较再沸器再生的贫液温度低, 可以有效地减少冷却水耗量和吸收塔的设备投资。

3 总结与展望

本文针对工业烟气 CO_2 捕集最具有工业应用前景的化学吸收法, 对其核心吸收溶剂及过程工艺改进做了详细分类和综合描述。新型碳捕集溶剂大多是在第一代捕集溶剂 MEA 的基础上展开的, 包括各类胺基溶剂的复配胺捕集溶剂、捕集性能显著提升的非水捕集溶剂、能够明显降低再生能耗的相变捕集溶剂、物理和化学吸收结合的功能化离子溶剂和对吸收及解吸过程中有催化作用的金属离子/金属原子催化剂。结合新型捕集溶剂对传统化学吸收法的最新吸收系统、再生系统及整合工艺改进优化方案进行了整理归纳, 以期对新型溶剂的开发及工艺的工业应用提供思路。

尽管新型捕集溶剂在小型实验室规模的装置上表现出良好的性能, 但是新型捕集溶剂在工业化应用之前还需做以下几方面的相关研究:

1) 多数实验验证新型溶剂的 CO_2 吸收能力的实验室级装置, 均为使用 CO_2 与 N_2 等气体成比例混合模拟烟气的组成, 而实际燃煤电厂排放的烟气组分中除大量 CO_2 外还有少量粉尘、 SO_x 、 NO_x 及

有机挥发性气体(如低温甲醇洗尾气中的甲醇等),还应针对烟气中除CO₂外的其他组分对于新型溶剂在CO₂捕集过程中的影响进行深入探究。

2) 目前新型捕集溶剂均为有机胺或胺基混合物为基础的有机溶剂,有机溶剂的降解导致挥发性有机物的排放问题及处理工艺,也是新型溶剂开发和应用之前需考虑的问题。且在吸收和解吸过程中,浓度较高的新型非水有机溶剂对吸收和再生设备的腐蚀问题也是设备设计时应考虑的问题。

3) 对传统有机胺捕集CO₂进行工艺改进优化是切实可行的降低捕集能耗的措施,但是在工艺改进技术不能以捕集能耗的降低作为唯一评价改进工艺是否可行的标准,应同时考虑加入改进措施的投资费用后综合评价工艺优化成本,进而全面评价工艺优化模拟方案的可行性,从而实际降低引入碳捕集整套装置的投资和操作费用。

4) 对燃煤电厂排放烟气中的CO₂浓度进行不同捕集溶剂的开发,开展基于源-汇匹配思想的组合式高效碳捕集溶剂研究,通过分析杂质组分与CO₂利用环节的相互作用机制,给出杂质组分最优取值范围,进而依据组分限制,针对不同类型CO₂排放源开发组合式CO₂高效捕集溶剂,最终实现不同CO₂排放源、不同CO₂捕集溶剂和不同CO₂捕集工艺的合理匹配。

[参考文献]

- [1] VALLURI S, CLAREMBOUX V, KAWATRA S. Opportunities and challenges in CO₂ utilization[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113: 322-344.
- [2] VAN SOEST H L, DEN ELZEN M G J, VAN VUUREN D P. Net-zero emission targets for major emitting countries consistent with the Paris Agreement[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2140-2149.
- [3] AGHAIE M, REZAEI N, ZENDEHBOUDI S. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: current status and future prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 96(11): 502-525.
- [4] GUR T M. Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: review of materials, processes and technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 89: 100965-101021.
- [5] 孙路长, 王争荣, 吴冲, 等. 燃煤电厂万吨级碳捕集工程设计与运行优化研究[J]. *华电技术*, 2021, 43(6): 69-78.
SUN Luchang, WANG Zhengrong, WU Chong, et al. Research on operation optimization of a 10 000 t/a carbon capture project for coal-fired power plants[J]. *Huadian Technology*, 2021, 43(6): 69-78.
- [6] 吕晓娟. 二氧化碳吸收/吸附剂研究进展[J]. *现代化工*, 2015, 35(3): 45-49.
LYU Xiaojuan. Progress of separation of carbon dioxide[J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(3): 45-49.

- [7] ABU ZAHRA M. Carbon dioxide capture from flue gas: development and evaluation of existing and novel process concepts[J]. *Mechanical Maritime & Materials Engineering*, 2009: 1.
- [8] 王兰云, 张亚娟, 徐永亮, 等. 离子液体吸收CO₂及其机理研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2022, 22(3): 1525-1542.
WANG Lanyun, ZHANG Yajuan, XU Yongliang, et al. Research progress of CO₂ absorption and mechanism by ionic liquids[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2022, 22(3): 1525-1542.
- [9] 崔颖娜, 张殊佳, 王爱玲, 等. 低共熔溶剂用于CO₂捕集的研究进展[J]. *天然气化工—C1化学与化工*, 2022, 47(1): 33-43.
CUI Yingna, ZHANG Shujia, WANG Ailing, et al. Research progress of deep eutectic solvents for CO₂ capture[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2022, 47(1): 33-43.
- [10] QIN H, SONG Z, CHENG H Y, et al. Physical absorption of carbon dioxide in imidazole-PTSA based deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 326: 115292-115299.
- [11] KONG F, RIM G, SONG M, et al. Research needs targeting direct air capture of carbon dioxide: Material & process performance characteristics under realistic environmental conditions[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39(1): 1-19.
- [12] ZHANG Z E, LI Y F, ZHANG W X, et al. Effectiveness of amino acid salt solutions in capturing CO₂: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 98: 179-188.
- [13] DEY A, DASH S K, MANDAL B. Elucidating the performance of (N-(3-aminopropyl)-1, 3-propanediamine) activated (1-dimethylamino-2-propanol) as a novel amine formulation for post combustion carbon dioxide capture[J]. *Fuel*, 2020, 277.
- [14] 刘飞. 胺基两相吸收剂捕集二氧化碳机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 1.
LIU Fei. Study on mechanism of amine based biphasic solvents for CO₂ capture[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020: 1.
- [15] 李红, 吉轲, 齐天勤, 等. 复配醇胺溶液对CO₂的吸收解吸性能及其降解性[J]. *化工进展*, 2022, 41(2): 1025-1035.
LI Hong, JI Ke, QI Tianqinji, et al. The properties of CO₂ absorption-desorption based on alcohol amines solutions and their degradation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(2): 1025-1035.
- [16] XIAO M, CUI D, YANG Q, et al. Role of mono and diamines as kinetic promoters in mixed aqueous amine solution for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 229: 116009-116020.
- [17] 马伟春. 基于中空纤维膜接触器的混合胺吸收剂脱除烟气中CO₂[J]. *应用化工*, 2021, 50(1): 61-64.
MA Weichun. Removal of CO₂ from flue gas by mixed absorbent based on hollow fiber membrane contactor[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(1): 61-64.
- [18] SHAKIR S W, WIHEEB A D, AHMED S A. Tertiary amine blend for CO₂ capture: a kinetic investigation using monoethanolamine, triethanolamine and piperazine[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1076: 012019.
- [19] 董长勋. pH法用于乙醇胺吸收二氧化碳的研究[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2003, 19(6): 687-690.

- DONG Changxun. Study on absorption of CO₂ into aqueous of MEA by method of pH[J]. Journal of Harbin University of Commerce(Natural Sciences Edition), 2003, 19(6): 687-690.
- [20] PANDEY D, MONDAL M K. Thermodynamic modeling and new experimental CO₂ solubility into aqueous EAE and AEEA blend, heat of absorption, cyclic absorption capacity and desorption study for post-combustion CO₂ capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128334-128345.
- [21] CHOI B K, KIM S M, LEE J S, et al. Effect of blending ratio and temperature on CO₂ solubility in blended aqueous solution of monoethanolamine and 2-amino-2-methyl-propanol: experimental and modeling study using the electrolyte nonrandom two-liquid model[J]. ACS Omega, 2020, 5(44): 28738-28748.
- [22] LIU F, FANG M X, YI N T, et al. Biphasic behaviors and regeneration energy of a 2-(diethylamino)-ethanol and 2-((2-aminoethyl)amino) ethanol blend for CO₂ capture[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, 3(12): 3594-3602.
- [23] DONG Y, PING T, SHI X, et al. Density, viscosity and excess properties for binary mixtures of 2-(ethylamino) ethanol and 2-(butylamino)ethanol with 2-butoxyethanol at temperatures from (293.15 to 353.15) K[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 312(1): 113351-113362.
- [24] PING T, DONG Y, SHEN S. Energy-efficient CO₂ capture using nonaqueous absorbents of secondary alkanolamines with a 2-butoxyethanol cosolvent[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(49): 18071-18082.
- [25] WHITE C, ADAM E, SABRI Y, et al. Amine-infused hydrogels with nonaqueous solvents: facile platforms to control CO₂ capture performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(41): 14758-14767.
- [26] 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(10): 3871-3880.
- [27] ALKHATIB I I I, PEREIRA L M C, ALHAJAJ A, et al. Performance of non-aqueous amine hybrid solvents mixtures for CO₂ capture: a study using a molecular-based model[J]. Journal OF CO₂ Utilization, 2020, 35: 126-144.
- [28] CHEN S, HAN X, SUN X, et al. The comparative kinetics study of CO₂ absorption into non-aqueous DEEA/MEA and DMEA/MEA blended systems solution by using stopped-flow technique[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 386: 121295-121304.
- [29] 方梦祥, 狄闻韬, 易宁彤, 等. CO₂ 化学吸收系统污染物排放与控制研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(2): 8-16.
- FANG Mengxiang, DI Wentao, YI Ningtong, et al. Research progress on pollutant emission and control from CO₂ chemical absorption system[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 8-16.
- [30] 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(5): 35-42.
- HUANG Yuhui, FANG Mengxiang, WANG Tao, et al. Inhibitor for new MEA-AMP blended amine absorbent[J]. Energy Engineering, 2021, 2021(5): 35-42.
- [31] 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: 118700-118709.
- [32] LYU B, ZHOU X, ZHOU Z, et al. Kinetics and Thermodynamics of CO₂ absorption into a novel DETA-AMP-PMDETA biphasic solvent[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(15): 13400-13410.
- [33] LYU B, HUANG Q, ZHOU Z, et al. Novel biphasic amino-functionalized ionic liquid solvent for CO₂ capture: kinetics and regeneration heat duty[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(21): 26965-26973.
- [34] LIU F, FANG M, YI N, et al. Research on alkanolamine-based physical-chemical solutions as biphasic solvents for CO₂ capture[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(11): 11389-11398.
- [35] LIU F, FANG M, DONG W, et al. Carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine blends for biphasic solvents screening and evaluation[J]. Applied Energy, 2019, 233: 468-477.
- [36] LIU F, FANG M, YI N, et al. Biphasic behaviors and regeneration energy of a 2-(diethylamino)-ethanol and 2-((2-aminoethyl)amino) ethanol blend for CO₂ capture[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, 3(12): 3594-3602.
- [37] PERUMAL M, JAYARAMAN D. Amine-ionic liquid blends in CO₂ capture process for sustainable energy and environment[J]. Energy & Environment, 2023 34(3): 517-532.
- [38] LYU B, WU J, LIN C, et al. Kinetic and heat duty study of aprotic heterocyclic anion-based dual functionalized ionic liquid solutions for carbon capture[J]. Fuel, 2020, 263.
- [39] 谢佳林. 氨基酸离子液体-碳酸钾水溶液碳捕集与腐蚀特性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2019: 1.
- XIE Jialin. Absorption performance and corrosion behavior for CO₂ capture process using amino acid ionic liquids potassium carbonate aqueous solution[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2019: 1.
- [40] PENA C A, SOTO A, RODRIGUEZ H. Tetrabutylphosphonium acetate and its eutectic mixtures with common-cation halides as solvents for carbon dioxide capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128191-128200.
- [41] WU G, LIU Y, LIU G, et al. The CO₂ absorption in flue gas using mixed ionic liquids[J]. Molecules, 2020, 25(5): 1034.
- [42] SUN Z M, LI B. Research on synthesis, characterization and CO₂ absorption of functional room temperature ionic liquids[J]. Materials Science Forum, 2020, 984: 189-194.
- [43] PAN L, SHI W, LI B, et al. Experimental investigation on the performance of [APMIm][NTf₂] for capturing CO₂ from flue gas of the cement kiln tail[J]. Journal of Thermal Science, 2021, 30(5): 1780-1788.
- [44] LI C, ZHAO T, YANG A, et al. Highly efficient absorption of CO₂ by protic ionic liquids-amine blends at high temperatures[J]. ACS Omega, 2021, 6(49): 34027-34034.
- [45] DE MEYER F, BIGNAUD C. The use of catalysis for faster CO₂ absorption and energy-efficient solvent regeneration: an industry-focused critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131264-131276.
- [46] 谭方园, 李康康, 于海, 等. 金属离子促进乙醇胺捕集二氧化碳研究[J]. 化工学报, 2021, 72(2): 1026-1035.
- TAN Fangyuan, LI Kangkang, YU Hai, et al. Metal ions mediated amine-based post-combustion CO₂ capture[J]. CIESC Journal, 2021, 72(2): 1026-1035.

- [47] CHENG C H, LI K, YU H, et al. Amine-based post-combustion CO₂ capture mediated by metal ions: advancement of CO₂ desorption using copper ions[J]. *Applied Energy*, 2018, 211: 1030-1038.
- [48] LI K, VAN DER POEL P, CONWAY W, et al. Mechanism investigation of advanced metal-ion-mediated amine regeneration: a novel pathway to reducing CO₂ reaction enthalpy in amine-based CO₂ capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14538-14546.
- [49] ZHOU C, YU Y, ZHANG C, et al. CO₂ capture intensified by solvents with metal hydride[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 218: 106859.
- [50] BHATTI U H, SULTAN H, JIN S C, et al. Catalyst-aided regeneration of amine solvents for efficient CO₂ capture process[J]. *에너지공학*, 2019, 28: 1.
- [51] LAI Q H, SAM T, ASSIRI M A, et al. Catalyst-TiO(OH)₂ could drastically reduce the energy consumption of CO₂ capture[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2672-2679.
- [52] GAO H, HUANG Y, ZHANG X, et al. Catalytic performance and mechanism of SO₄²⁻/ZrO₂/SBA-15 catalyst for CO₂ desorption in CO₂-loaded monoethanolamine solution[J]. *Applied Energy*, 2020, 259: 114179-114191.
- [53] SHI H, HUANG M, HUANG Y, et al. Catalytic CO₂-MEA absorptions with the aid of CaCO₃, MgCO₃, and BaCO₃ in the batch and semi-batch processes[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2020, 207(4): 506-522.
- [54] SHI H, FU J, WU Q, et al. Studies of the coordination effect of DEA-MEA blended amines (within 1+4 to 2+3 M) under heterogeneous catalysis by means of absorption and desorption parameters[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116179-116199.
- [55] 林海周, 罗海中, 裴爱国, 等. 燃煤电厂烟气 MDEA/PZ 混合胺法碳捕集工艺模拟分析[J]. *化工进展*, 2019, 38(4): 2046-2055.
LIN Haizhou, LUO Haizhong, PEI Aiguo, et al. Simulation and analysis of carbon dioxide capture process using MDEA/PZ blend solution in a coal-fired power plant[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(4): 2046-2055.
- [56] MANUEL VADILLO J, HOSPITAL BENITO D, MOYA C, et al. Modelling and simulation of hollow fiber membrane vacuum regeneration for CO₂ desorption processes using ionic liquids[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119465-119478.
- [57] 林海周, 裴爱国, 方梦祥. 燃煤电厂烟气二氧化碳胺法捕集工艺改进研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(12): 4874-4886.
LIN Haizhou, PEI Aiguo, FANG Mengxiang. Progress of research on process modifications for amine solvent-based post combustion CO₂ capture from coal-fired power plant[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(12): 4874-4886.
- [58] KHALIFA O, ALKHATIB I I I, BAHAMON D, et al. Modifying absorption process configurations to improve their performance for post-combustion CO₂ capture-What have we learned and what is still missing?[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133096-133113.
- [59] CORMOS A M, DINCA C, CORMOS C C. Energy efficiency improvements of post-combustion CO₂ capture based on reactive gas-liquid absorption applied for supercritical circulating fluidized bed combustion (CFBC) power plants[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2018, 20(6): 1311-1321.
- [60] LI K, COUSINS A, YU H, et al. Systematic study of aqueous monoethanolamine-based CO₂ capture process: model development and process improvement[J]. *Energy Science and Engineering*, 2016, 4(1): 23-39.
- [61] ZHAO B, LIU F, CUI Z, et al. Enhancing the energetic efficiency of MDEA/PZ-based CO₂ capture technology for a 650 MW power plant: Process improvement[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 362-375.
- [62] AYITTEY F K, OBEK C A, SAPTORO A, et al. Process modifications for a hot potassium carbonate-based CO₂ capture system: a comparative study[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2020, 10(1): 130-146.
- [63] DUBOIS L, THOMAS D. Comparison of various configurations of the absorption-regeneration process using different solvents for the post-combustion CO₂ capture applied to cement plant flue gases[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 69: 20-35.
- [64] OH S Y, BINNS M, CHO H, et al. Energy minimization of MEA-based CO₂ capture process[J]. *Applied Energy*, 2016, 169: 353-362.
- [65] FANG M, XIANG Q, WANG T, et al. Experimental study on the novel direct steam stripping process for postcombustion CO₂ capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(46): 18054-18062.
- [66] WANG T, HE H, YU W, et al. Process simulations of CO₂ desorption in the interaction between the novel direct steam stripping process and solvents[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 4255-4262.
- [67] LIU K, TANG Q Q, HE C, et al. Hybrid modelling for combined design optimization of CO₂ removal and compression in raw natural gas treatment complexes[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2021, 173: 170-182.
- [68] 杨金焱. 基于 Aspen 的燃煤烟气低能耗二氧化碳捕集工艺的模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 1.
YANG Jinyao. Simulation of the low-energy carbon dioxide capture process based on Aspen[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019: 1.
- [69] WANG T, YU W, LE MOULLEC Y, et al. Solvent regeneration by novel direct non-aqueous gas stripping process for post-combustion CO₂ capture[J]. *Applied Energy*, 2017, 205: 23-32.

(责任编辑 杨乐)