

DOI: 10.19666/j.rlfed.202412269

固体颗粒性质对二氧化碳富液解吸促进作用的影响

刘健¹, 陈宝康¹, 顾振宇², 王乐乐¹, 何川¹, 雷嗣远¹, 王思源¹,
杨宇航¹, 张庆文², 朱磊², 朱松鹤², 陆晓林²
(1.西安热工研究院有限公司苏州分公司, 江苏 苏州 215153;
2.华能上海石洞口第二电厂, 上海 200942)

[摘要] 为探讨固体颗粒在促进富液CO₂解吸过程中的强化传质传热作用和催化作用的主导地位及作用机制, 选取纳米二氧化钛(TiO₂)和分子筛(HZSM-5)作为代表性颗粒, 分别代表具有强化传热传质作用和化学催化作用的2种典型颗粒。通过搭建连续搅拌反应器, 定义添加颗粒和未添加颗粒条件下富液CO₂解吸速率之比为解吸增强因子, 系统调节颗粒质量分数、颗粒粒径、搅拌转速、富液CO₂负载量和吸收剂种类等因素, 研究TiO₂和HZSM-5颗粒对富液解吸CO₂强化作用的影响。结果表明: HZSM-5颗粒相比TiO₂具有更高的解吸增强因子, 主要归因于HZSM-5颗粒具有更大微孔表面积和Brønsted酸位点耦合参数, 且TiO₂的解吸增强因子受操作条件变化的影响较小, 在1.00~1.20范围内波动; 相比之下, 提高颗粒的质量分数和富液CO₂负载均能显著提升HZSM-5的解吸强化效果, 解吸增强因子最高可达2.25; 通过拟合富液中HCO₃⁻浓度与HZSM-5解吸增强因子的关系, 发现两者呈线性相关, 表明HZSM-5颗粒通过强化与HCO₃⁻相关的反应路径从而促进CO₂的解吸过程, 这一发现为进一步优化固体颗粒的设计和提升富液CO₂解吸效率提供了理论依据。

[关键词] CO₂解吸; TiO₂; HZSM-5; 解吸增强因子; HCO₃⁻

[引用本文格式] 刘健, 陈宝康, 顾振宇, 等. 固体颗粒性质对二氧化碳富液解吸促进作用的影响[J]. 热力发电, 2025, 54(6): 119-129. LIU Jian, CHEN Baokang, GU Zhenyu, et al. Effect of solid particle property on carbon dioxide desorption enhancement from rich liquids[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 119-129.

Effect of solid particle property on carbon dioxide desorption enhancement from rich liquids

LIU Jian¹, CHEN Baokang¹, GU Zhenyu², WANG Lele¹, HE Chuan¹, LEI Siyuan¹, WANG Siyuan¹,
YANG Yuhang¹, ZHANG Qingwen², ZHU Lei², ZHU Songhe², LU Xiaolin²
(1.Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd. Suzhou Branch, Suzhou 215153, China;
2.Huaneng Shanghai Shidongkou No.2 Power Plant, Shanghai 200942, China)

Abstract: To investigate the dominant role and mechanism of solid particles in enhancing mass and heat transfer and catalytic effects during CO₂ desorption from rich liquids, nano-titanium dioxide (TiO₂) and zeolite (HZSM-5) are selected as representative particles to represent the enhancement of heat and mass transfer and chemical catalytic effects, respectively. A continuous stirring reactor was set up, and the ratio of CO₂ desorption rate from rich liquids with and without particle addition was defined as the desorption enhancement factor. The effects of varying particle mass fraction, particle size, stirring speed, CO₂ loading of the rich liquid, and absorbent type on the CO₂ desorption enhancement were systematically investigated. The results show that, the HZSM-5 particles

收稿日期: 2024-12-25 网络首发日期: 2025-04-11

基金项目: 西安热工研究院有限公司发展基金项目(GU-24-TYK16); 国家重点研发计划项目(2023YFB410400)

Supported by: Development Fund of Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd. (GU-24-TYK16); National Key Research and Development Program (2023YFB410400)

第一作者简介: 刘健(1993), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为烟气碳捕集技术, Liujiانش2024@163.com.

achieve a higher desorption enhancement factor compared with the TiO_2 particles, this is primarily due to the higher micropore surface area and Brønsted acid site coupling parameters of HZSM-5 particles. Additionally, the desorption enhancement factor for TiO_2 is less affected by operational conditions, fluctuating between 1.00 and 1.20. In contrast, increasing the particle mass fraction and CO_2 loading in the rich liquid significantly enhances the desorption effect of HZSM-5, with the desorption enhancement factor reaching up to 2.25. A linear relationship was observed between the HCO_3^- concentration in the rich liquid and the desorption enhancement factor for HZSM-5, indicating that HZSM-5 particles promote the CO_2 desorption process by enhancing the reaction pathway related to HCO_3^- . This finding provides a theoretical basis for further optimizing the design of solid particles and improving CO_2 desorption efficiency from rich liquids.

Key words: CO_2 desorption; TiO_2 ; HZSM-5; desorption enhancement factor; HCO_3^-

碳捕集利用与封存技术是大规模降低化石能源利用过程碳排放水平、实现碳中和目标的重要途径之一，在保障国家能源安全和推进能源强国战略中发挥着不可或缺的作用。在众多碳捕集技术中，化学吸收法最为成熟，具有吸收容量大、反应速率快、工艺简单和运行稳定等特点，已广泛应用于大规模 CO_2 捕集^[1]，然而该方法存在投资大和运行能耗高的缺点^[2]。目前，降低能耗和运行成本的方法主要有 3 种：1) 使用新型吸收剂；2) 添加新型颗粒添加剂促进 CO_2 捕集；3) 优化 CO_2 捕集工艺。其中添加颗粒促进富液解吸是一种新颖且具有一定可行性的强化技术。

目前，在固体颗粒促进吸收剂富液解吸 CO_2 研究领域存在两类研究，一类是针对具有促进传热传质作用的颗粒，如：Wang 等人^[3]发现，相对于空白 MEA 溶液，添加纳米颗粒可提高至少 10% 的 CO_2 解吸速率；贾萌川等^[4]研究了纳米颗粒对 TETA 富液解吸 CO_2 的强化效果，结果表明纳米流体的解吸效果明显高于空白溶液，且解吸强化因子的顺序为 $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ ；虽然大部分研究都认为纳米流体的解吸性能比空白溶液强，但是 Lee 等人^[5]的研究发现，添加 SiO_2 和 Al_2O_3 都会抑制富液解吸 CO_2 的过程，添加体积分数为 0.01% 的 Al_2O_3 使解吸效果降低 11.2%。

另一类是针对具有催化作用的颗粒，主要包括金属氧化物、分子筛和金属改性复合材料。Bhatti 等人^[6]研究发现：添加 MoO_3 和 V_2O_5 后，富液的 CO_2 解吸量比空白富液分别提高 94% 和 84%，而添加 TiO_2 、 CrO_3 和 WO_3 时， CO_2 解吸量仅比空白溶液多 44%； MoO_3 和 V_2O_5 的优异性能可归因于 Brønsted 酸位点的存在，虽然金属氧化物具有较多的酸位点，但通常具有较低的孔隙率和比表面积。与金属氧化物不同，分子筛具有较大的比表面积和适量的 Brønsted 酸位点。Shi 等人^[7]使用 HZSM-5

和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为 CO_2 解吸的催化剂，结果表明，添加 HZSM-5 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后，解吸能耗分别降低了 37.3% 和 27.5%。金属改性分子筛复合材料兼具金属氧化物和分子筛的优点，是另一种新型 CO_2 解吸催化剂。Zhang 等人^[8]将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 负载于 MCM-41 颗粒，发现与无催化剂的实验结果相比，添加 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 的 MEA 溶液的相对热负荷降低了 24.6%，表明复合材料具有优异的催化活性，为开发促进 CO_2 解吸的催化剂开辟了一条新的途径。

固体颗粒强化传质传热促进解吸的机理主要包括活化能效、热效应和表面效应。活化能效源于纳米颗粒的布朗运动，颗粒与气泡碰撞增多，加速气泡脱离，提升解吸速率。热效应通过提高溶液导热系数，增强传热，降低 CO_2 溶解度，促进气体解吸。表面效应则因纳米颗粒增加表面粗糙度，提高气泡核心形成几率，从而加快气体解吸速率。催化作用促进解吸的机理是固体颗粒表面的 Lewis 酸和 Brønsted 酸可以共同作用于胺溶液富液使其分解产生 CO_2 。两类研究中采用不同的实验工况，得到了不同的实验结果和强化解吸机理。

为解耦固体颗粒对吸收剂富液的解吸强化机理，明确传热传质机理和催化机理的适用工况，本文选择 TiO_2 和 HZSM-5 颗粒开展促进吸收剂富液解吸的研究。搭建了连续搅拌反应装置，确立了解吸增强因子的定义，研究了颗粒自身性质以及操作参数对 TiO_2 和 HZSM-5 颗粒解吸增强因子的影响。同时，分析了颗粒存在条件下影响富液 CO_2 解吸行为的因素及其机理，并探究了影响颗粒强化解吸性能的吸收剂关键组分，旨在为将来固体颗粒促进吸收剂富液解吸 CO_2 的应用提供技术支持。

1 实验系统、数据分析与表征

1.1 实验试剂及仪器

实验试剂和仪器的具体规格见表 1。

表 1 实验试剂和设备
Tab.1 Reagents and equipment used in the experiment

试剂或仪器设备名称	型号或规格	生产厂家
高纯氮气	≥99.9%	上海伟创标准气体分析技术有限公司
高纯二氧化碳	≥99.9%	上海伟创标准气体分析技术有限公司
N-甲基二乙醇胺 (MDEA)	≥99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
单乙醇胺 (MEA)	≥99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
纳米二氧化钛	25 nm	
分子筛 (HZSM-5)	≥99%	
氧化铝 (Al ₂ O ₃)	≥99%	天津南开大学催化剂厂
分子筛 (MCM-41)	≥99%	
1,4 二氧六环	≥99.5%	上海阿达玛斯试剂有限公司
比表面积分析仪	Autosorb-IQ3	康塔
吡啶红外吸收光谱仪	Nicolet iS50	赛默飞
核磁共振光谱仪	Quantum-I plus 400 Hz	武汉中科牛津波谱技术有限公司
CO ₂ 分析仪	GXH-3010E1	北京华云分析仪器研究所有限公司
连续搅拌解吸装置	2 L	上海予华仪器设备有限公司

1.2 实验装置及流程

固体颗粒-有机胺富液吸收剂再生实验装置如图 1 所示。该装置主要由以下几部分组成：球形反应釜用于提供密闭环境，进行吸收剂的再生反应；电加热套为解吸过程提供稳定热源，确保反应温度可控；冷凝管将解吸过程中产生的水蒸气冷凝为液体；CO₂ 气体分析仪用于实时监测并分析解吸过程释放的 CO₂ 浓度；高压气瓶提供实验所需气体；热电偶用于精确测量富液温度；电动搅拌桨则用于均匀混合反应液，强化传质传热过程。各部件协同工作，确保实验的准确性和可重复性。

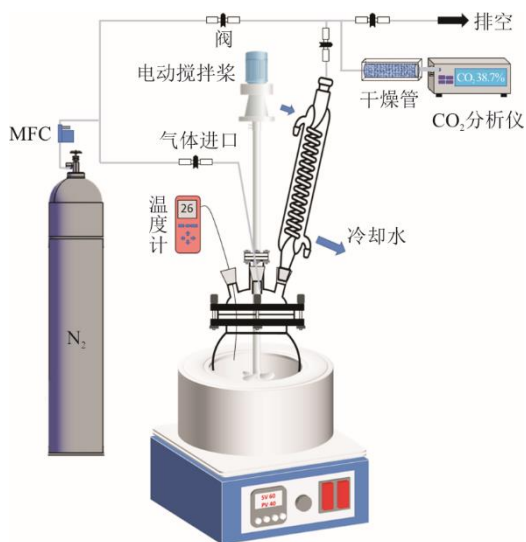


图 1 连续搅拌解吸实验系统装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the continuous stirring desorption experimental system

通过量筒称量 400 mL 吸收剂富液，与固体颗粒混合后使用搅拌转子在 600 r/min 转速下搅拌 10 min，然后将混合吸收剂移入超声震荡仪中震荡 10 min，使固体颗粒进一步分散均匀。完成固体颗粒分散之后，将吸收剂富液倒入球形反应釜中，使用 1 L/min 流速的 N₂ 对系统管路进行吹扫，出口气体中 CO₂ 体积分数低于 0.5% 后，开始实验。转动搅拌桨搅拌富液，避免颗粒沉淀并使溶液温度均匀，打开电加热套加热开关对富液加热，同时开启 CO₂ 气体分析仪和温度计，间隔 5 s 记录出口 CO₂ 浓度和吸收剂富液温度。电加热套的设定温度为 98 °C，每组实验进行 30 min。

1.3 实验数据分析方法

连续搅拌反应器出口的 CO₂ 解吸速率通过式(1)计算得到。

$$v(\text{CO}_2)_{\text{desorption}} = \frac{v(\text{N}_2) \cdot X(\text{CO}_2)}{(100 - X(\text{CO}_2))} \quad (1)$$

式中： $v(\text{CO}_2)_{\text{desorption}}$ 为 MEA 富液的 CO₂ 摩尔解吸速率，mol/min； $X(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 分析仪测得的反应器出口 CO₂ 体积分数，%； $v(\text{N}_2)$ 为恒定的 0.04 mol/min 的 N₂ 流速。

为了能够直观和定量地对比颗粒对吸收剂富液 CO₂ 解吸速率的强化作用，引入解吸增强因子。解吸增强因子的定义为：以添加颗粒后的吸收剂富液达到最大 CO₂ 解吸速率的温度作为基准温度，添加颗粒与未添加颗粒的富液吸收剂在此温度下 CO₂ 解吸速率的比值。

1.4 实验表征手段

1) 比表面积检测分析

通过比表面积检测法 (BET)，采用全自动比表面积及孔径分析仪测定了不同材料的比表面积和孔体积，实验在岛津生产的 Autosorb-IQ 3 设备上进行的，测试的颗粒粒径为 0.1 mm。

2) 吡啶吸附红外光谱分析

使用 Thermo Scientific 生产的 Nicolet iS50 型红外光谱仪，采用吡啶吸附红外光谱分析 (Py-IR) 测定了 150 °C 时 Brønsted 酸位点数量。

3) 核磁共振分析

使用 Quantum-I plus 400 Hz 液体核磁共振光谱仪在 25 °C 下获得吸收剂富液中定量碳 (¹³C) 的光谱 (¹³C NMR)，以重水中的 1,4 二氧六环作为外标物 (其中样品、重水、1,4 二氧六环的体积比为 500 μL：

50 μL :50 μL), 测定 ^{13}C 的化学位移。采用 MestReNova 软件处理实验结果的核磁共振数据。

2 颗粒表征结果与催化能力判定

目前, 采用颗粒强化吸收剂富液解吸的研究中所使用的固体颗粒根据自身属性主要分为两类, 即促进传热传质的颗粒(代表性颗粒为 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和多壁碳纳米管等)和具有催化强化作用颗粒(代表性颗粒为 HZSM-5、MCM-41、SBA-15 等)。本实验选取了 TiO_2 和 HZSM-5 作为代表性颗粒进行促进富液解吸 CO_2 实验。 TiO_2 和 HZSM-5 颗粒的结构特性和表面 Brønsted 酸位点浓度见表 2。结果表明, TiO_2 的比表面积较小, 只有 $50.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 其微孔表面积仅为 $3.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 HZSM-5 的微孔表面积较大, 高达 $179.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这是由于 HZSM-5 主要由硅氧四面体和铝氧四面体构成, 具有三维孔道结构, 而 TiO_2 通常为六角柱状或球形颗粒, 不具有微孔结构。张晓文^[9]认为, 颗粒的 Brønsted 酸位点浓度和微孔表面积(micropore surface area, MSA)对吸收剂富液的催化解吸性能有重要影响, 而 Brønsted 酸位点浓度和微孔表面积的乘积对颗粒的催化解吸性能起更重要的促进作用, 因此, 耦合 TiO_2 和 HZSM-5 颗粒的这两种参数, 得到的数据列于表 2。结果表明, TiO_2 颗粒的 Brønsted 酸位点浓度与微孔表面积的耦合参数为 $53.04 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^2/\text{g}^2$, HZSM-5 由于拥有较大的微孔表面积和适量的 Brønsted 酸位点, Brønsted 酸位点浓度与微孔表面积的耦合参数为 $1777.05 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^2/\text{g}^2$ 。因此, 在促进吸收剂富液解吸 CO_2 的过程中, 可以认为 TiO_2 颗粒不具有催化解吸能力, 而 HZSM-5 颗粒具有催化解吸能力。

表 2 TiO_2 和 HZSM-5 的结构特性、表面酸位点浓度和物理化学性质耦合关系

Tab.2 The coupling relationship between the structural characteristics, surface acid site concentration, and physicochemical properties of TiO_2 and HZSM-5

颗粒	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	B 酸位点/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	B \times MSA/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
TiO_2	50.3	3.4	15.6	53.04
HZSM-5	220.5	179.5	9.9	1777.05

3 实验结果与讨论

3.1 颗粒质量分数对富液解吸的影响

颗粒质量分数是影响富液解吸 CO_2 过程中的重

要因素, 若质量分数过小, 强化效果较弱; 若质量分数过大, 颗粒团聚及吸收剂的黏度和密度增加都会影响传质过程。目前研究中, 颗粒质量分数大多为 1.25%, 部分高达 5%^[10-12]或 10%^[13], 也有低至 0.1%^[4,14-15], 因此需要通过实验探究颗粒质量分数对富液 CO_2 解吸速率的影响, 实验条件见表 3。

表 3 颗粒质量分数对富液解吸 CO_2 影响的实验条件
Tab.3 Experimental conditions for the effect of particle mass fraction on CO_2 desorption from rich liquid

操作参数	内容
富液负载 (mol CO_2 /mol MEA)	0.556
颗粒种类	TiO_2 、HZSM-5
颗粒质量分数/%	0.10~1.25
搅拌速率/(r $\cdot\text{min}^{-1}$)	100
解吸温度/ $^{\circ}\text{C}$	98

添加不同颗粒质量分数后吸收剂富液的 CO_2 解吸速率如图 2 所示。由图 2 可以看出: 添加 TiO_2 和 HZSM-5 均有利于促进富液在前 15 min 内的 CO_2 解吸; 添加 TiO_2 颗粒后富液的最大解吸速率从 $0.93\times 10^{-2} \text{ mol}/\text{min}$ 增至 $1.04\times 10^{-2} \text{ mol}/\text{min}$, 并在颗粒质量分数为 0.3% 时达到最高值, 之后略有下降, 但依然高于空白溶液; HZSM-5 颗粒的质量分数变化对 MEA 富液的 CO_2 解吸性能有显著影响, 随 HZSM-5 颗粒的质量分数增加, 富液的最大 CO_2 解吸速率从 $0.98\times 10^{-2} \text{ mol}/\text{min}$ 增至 $1.80\times 10^{-2} \text{ mol}/\text{min}$ 。

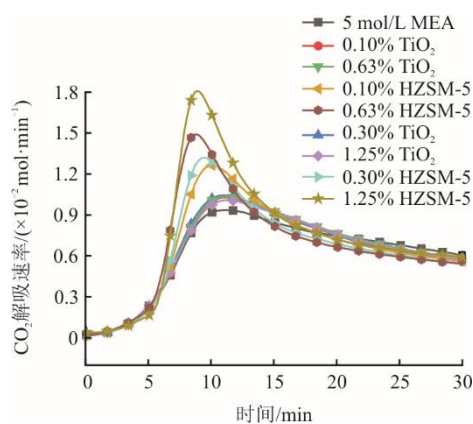


图 2 添加不同质量分数 TiO_2 和 HZSM-5 颗粒后的吸收剂富液 CO_2 解吸速率

Fig.2 The CO_2 desorption rate curves of MEA solution with additions of different mass fractions of TiO_2 and HZSM-5 particles

添加不同质量分数的 TiO_2 和 HZSM-5 颗粒对 MEA 吸收剂富液最大解吸增强因子的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出, 添加 TiO_2 颗粒后, MEA 吸收剂富液的解吸增强因子在 1.07~1.12 范围内变

化,而HZSM-5颗粒质量分数从0.10%增加至1.25%时,MEA吸收剂富液的解吸增强因子从1.38增加至2.25。这表明HZSM-5颗粒可以更有效地促进富液解吸。于伟^[16]认为,TiO₂颗粒通过增强传质和促进吸收剂内部传热,进而促进富液解吸CO₂。根据富液的温度图(图4),添加TiO₂和HZSM-5颗粒之后的富液温度均有所上升。但HZSM-5颗粒不仅为CO₂解吸提供气化核心,还能通过与吸收剂富液中的反应物(MEACOO⁻、HCO₃⁻)接触促进CO₂产生,更多的HZSM-5颗粒提供了更大的接触面积和更多的成核位点,因而随HZSM-5颗粒质量分数的增加富液CO₂解吸速率增加。

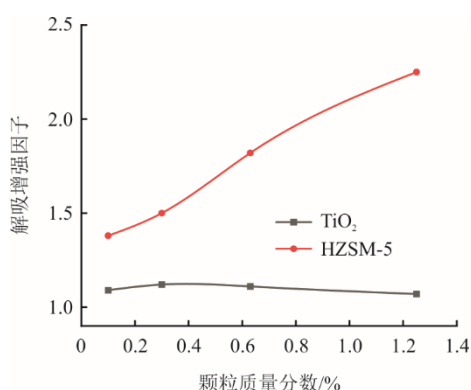


图3 MEA吸收剂富液的解吸增强因子随添加的TiO₂和HZSM-5颗粒质量分数的变化

Fig.3 Variations of desorption enhancement factor of MEA solution with mass fraction of added TiO₂ and HZSM-5

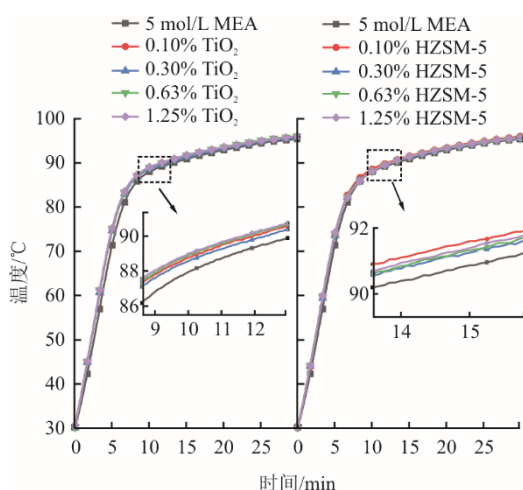


图4 添加不同质量分数TiO₂和HZSM-5后吸收剂富液温度曲线

Fig.4 Change curves of temperature of MEA solution with mass fraction of TiO₂ and HZSM-5

为探究颗粒强化吸收剂富液解吸的主导因素,比较相同温度下添加不同质量分数颗粒后富液的CO₂解吸速率,结果如图5所示。由图5可以看出,

添加TiO₂颗粒后的富液在低于87°C时的CO₂解吸速率低于未添加颗粒的MEA吸收剂,且仅在温度超过87°C时TiO₂颗粒的促进作用才开始显现。这表明TiO₂颗粒对富液的解吸促进作用与温度相关。这应该是由2个原因导致的:1)添加TiO₂颗粒增加了吸收剂的黏度^[17],对传质产生显著影响^[18],当温度上升后,吸收剂黏度降低,从而削弱了添加TiO₂颗粒带来的黏度增加的负面影响;2)高温条件下,富液内可以产生足够的CO₂,TiO₂颗粒可以为CO₂的成核提供气化核心,从而促进解吸。HZSM-5颗粒在整个温度范围内均显著提高了CO₂解吸速率,这主要归因于其自身的化学催化作用。值得注意的是,当富液温度超过90°C时,所有工况的解吸速率均明显下降,这是因为在富液温度从70°C升高到90°C的过程中,富液的不解吸使CO₂负载不断下降,导致富液整体解吸速率下降。

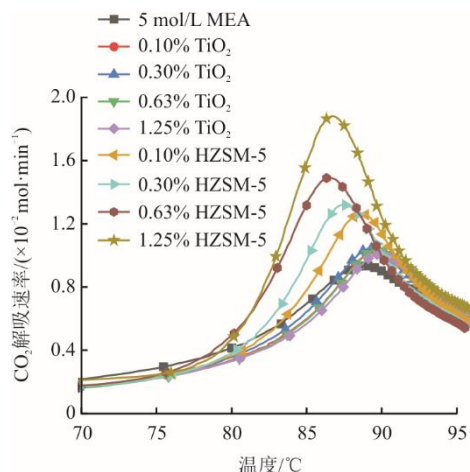


图5 添加不同质量分数TiO₂和HZSM-5后富液CO₂解吸速率随温度变化

Fig.5 Changes of CO₂ desorption rate with liquid temperature after adding different mass fractions of TiO₂ and HZSM-5

3.2 颗粒粒径对富液解吸的影响

固体颗粒尺寸是影响液相中固-液接触面积的重要参数。相同质量分数下,固-液接触面积随着颗粒粒径的减小而增大。目前文献中大多数研究未说明颗粒粒径,而作说明的研究中,颗粒粒径的差异较大。Jiang等人^[14]采用10~70 nm颗粒,Liang等人^[19]使用(2±0.1) mm颗粒,Shi等人^[7]使用3~4 mm颗粒。目前尚无颗粒粒径对解吸性能影响的研究,因此本实验采用不同粒径的颗粒研究其对富液解吸CO₂的影响。由于TiO₂颗粒对富液解吸的促进作用有限,不同粒径的TiO₂颗粒实验结果差异可能小于仪器误差,因此本实验只探讨不同粒径的HZSM-5颗粒

对富液解吸 CO₂ 性能的影响。实验条件见表 4。

表 4 HZSM-5 颗粒粒径对富液解吸 CO₂ 影响的实验条件
Tab.4 Experimental conditions for the effect of HZSM-5 particle size on CO₂ desorption

操作参数	内容
富液负载 (mol CO ₂ /mol MEA)	0.556
颗粒种类	HZSM-5
颗粒质量分数/%	1.25
颗粒粒径/mm	0.01~3.00
搅拌速率/(r·min ⁻¹)	100
解吸温度/°C	98

添加不同粒径 HZSM-5 颗粒后富液的 CO₂ 解吸速率如图 6 所示。由图 6 可以看出, 添加 0.800~2.000 mm 颗粒的富液 CO₂ 解吸速率最大, 达到 1.8×10^{-2} mol/min, 且解吸速率峰值出现得最早, 而添加 0.010 mm 粒径颗粒的解吸速率峰值出现时间最晚。

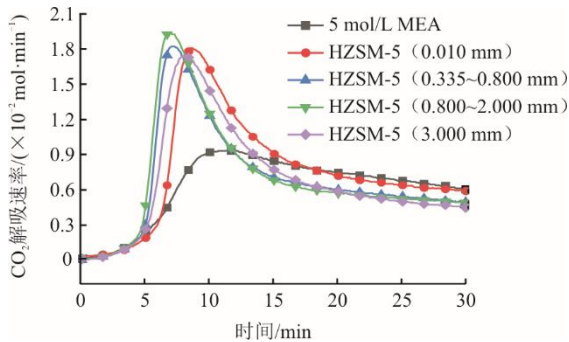


图 6 添加不同粒径 HZSM-5 颗粒后 MEA 富液 CO₂ 解吸速率变化

Fig.6 Changes of CO₂ desorption rate of MEA solution with different sizes of HZSM-5 particle

添加不同粒径 HZSM-5 颗粒后的解吸增强因子如图 7 所示。由图 7 可以看出: 解吸增强因子随颗粒粒径增大出现先增加后降低的趋势; 添加 0.010 mm 粒径颗粒后解吸增强因子为 2.25, 当颗粒粒径增至 0.800~2.000 mm 时, 解吸增强因子提升至 3.90, 而当颗粒替换成 3.000 mm 之后, 解吸增强因子降低到 2.50。

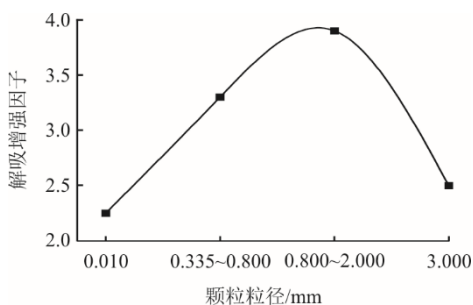


图 7 解吸增强因子随颗粒粒径的变化

Fig.7 Change of desorption enhancement factor with particle size

由上述结果可知, 0.010 mm 粒径的颗粒为最小颗粒, 其在实验使用粒径范围的颗粒中拥有最大的固-液接触面积, 但对 CO₂ 解吸速率的促进作用却并非最强。绘制添加不同粒径颗粒吸收剂的 CO₂ 解吸速率随温度的变化曲线, 如图 8 所示。

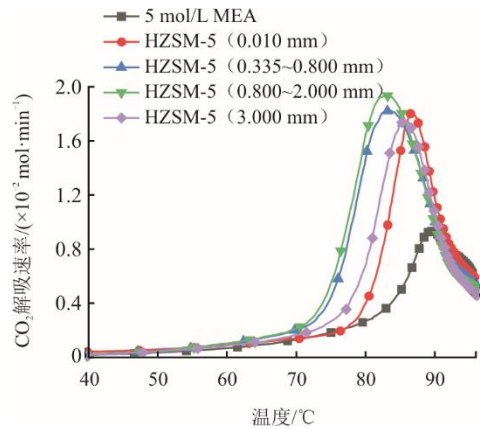


图 8 添加不同粒径 HZSM-5 后富液 CO₂ 解吸速率随温度的变化

Fig.8 Changes of CO₂ desorption rate of MEA solution with liquid temperature after adding different sizes of HZSM-5

从图 8 可以发现, 在相同解吸温度下, 添加 0.010 mm 粒径颗粒富液的 CO₂ 解吸速率最低, 且 CO₂ 解吸速率需要解吸温度高于 77 °C 后才开始出现急剧增长, 而添加 0.800~2.000 mm 粒径颗粒的富液在 70 °C 时就出现了快速增长。推测造成这一现象的机理如图 9 所示。图 9a) 为小粒径颗粒促进富液解吸过程: 首先富液在颗粒表面形成 CO₂ 富集层 (步骤 1), 随后气泡在颗粒表面成核长大 (步骤 2), 但未达到脱离半径时, 气泡占据在小粒径颗粒表面, 成为阻止颗粒催化反应的气膜 (步骤 3), 导致颗粒失效; 随后失效的颗粒将进入 2 个步骤, 富液继续受热产生的 CO₂ 进入气泡中, 使气泡继续长大脱离尺寸 (步骤 4 和步骤 5); 或者多颗气泡聚并达到脱离尺寸 (步骤 6 和步骤 7)。大粒径颗粒的解吸过程比较简单, 如图 9b) 所示。CO₂ 首先在颗粒表面成核长大, 由于颗粒的表面积远大于气泡与颗粒的接触面积, CO₂ 气泡可以接收来自颗粒表面 CO₂ 富集源源不断的 CO₂ 供给, 使气泡不断长大至脱离尺寸, 因此大粒径颗粒表面的解吸速率较高。但粒径过大会减小反应面积, 存在最佳粒径以提高 CO₂ 解吸速率。图 8 中解吸峰的温度位置偏移也能证明该机理, 小粒径颗粒的气泡需更高温度使内部气体膨胀或多颗气泡聚并才能脱离, 导致解吸峰向高温方向迁移。

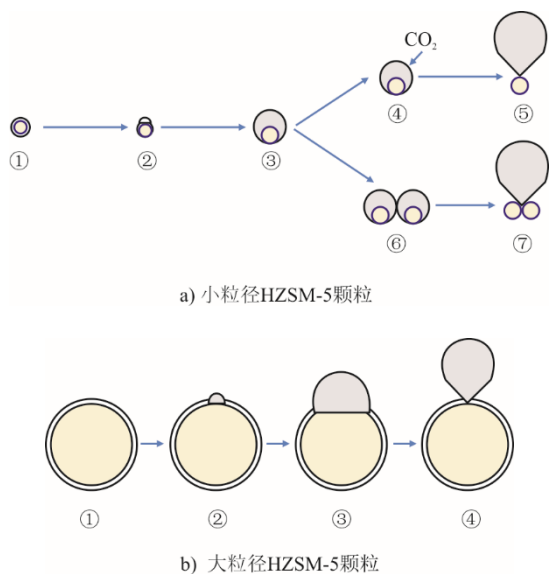


图 9 不同粒径 HZSM-5 颗粒对富液解吸过程的影响
Fig.9 Effects of particle size of HZSM-5 on desorption process of MEA solution

3.3 搅拌转速和 CO₂ 负载对颗粒促进解吸作用的影响

在固体颗粒促进富液解吸 CO₂ 过程的研究中，通常会使用搅拌装置，例如搅拌转子或者搅拌桨，从而改变溶液主体的湍流程度。搅拌富液不但可以维持富液中颗粒的悬浮，还可以使富液温度分布均匀。此外，搅拌富液还可以提高其传质速率。因为随湍流程度增加，富液的边界层厚度减小，传质距离缩短，传质阻力降低，进而传质速率提高。但是目前已报道的颗粒促进解吸实验的研究^[13,19-24]中采用的搅拌转速范围为 200~1 200 r/min，转速范围的差异使结果难以比较，因此本节考察了搅拌转速对颗粒促进富液解吸过程中 CO₂ 解吸速率和温度的影响。由于不搅拌会使富液温度分布不均，因此不考虑搅拌转速为 0 的情况。具体实验工况见表 5。

表 5 搅拌转速对富液解吸 CO₂ 影响的实验条件
Tab.5 Experimental conditions for the effect of stirred speed on CO₂ desorption

操作参数	内容
富液负载 (mol CO ₂ /mol MEA)	0.556
颗粒种类	TiO ₂ 、HZSM-5
颗粒质量分数/%	1.25
搅拌速率/(r·min ⁻¹)	100、200、300
解吸温度/℃	98

图 10 显示了 MEA 富液添加质量分数为 1.25% 的 TiO₂ 和 HZSM-5 后在不同搅拌转速下的 CO₂ 解吸速率。结果表明，未添加颗粒的 MEA 溶液 CO₂ 解

吸速率随搅拌速率的增加而提高，峰值 CO₂ 解吸速率从 0.93×10^{-2} mol/min 提高到 1.28×10^{-2} mol/min。这是由于搅拌桨转速提高可以增加富液的湍流程度，减小传质阻力，增加传质速率，进而提高富液的 CO₂ 解吸速率。添加 TiO₂ 和 HZSM-5 之后，富液的 CO₂ 解吸速率均大于未添加颗粒的吸收剂富液，但随转速增加，富液的 CO₂ 解吸速率出现了不同的变化。添加 HZSM-5 时，转速为 100 r/min 条件下富液的 CO₂ 解吸速率极值最大；当转速提高至 200 r/min 时，富液解吸速率降至 1.26×10^{-2} mol/min；当转速继续提高至 300 r/min 时，富液解吸速率峰值回升至 1.30×10^{-2} mol/min，接近未添加颗粒的富液 CO₂ 解吸速率。添加 TiO₂ 后，富液 CO₂ 解吸速率随转速增加而提高，但与未添加颗粒的富液解吸速率差距逐渐缩小，当转速为 300 r/min 时，添加 TiO₂ 和不添加 TiO₂ 的富液解吸速率几乎相同。

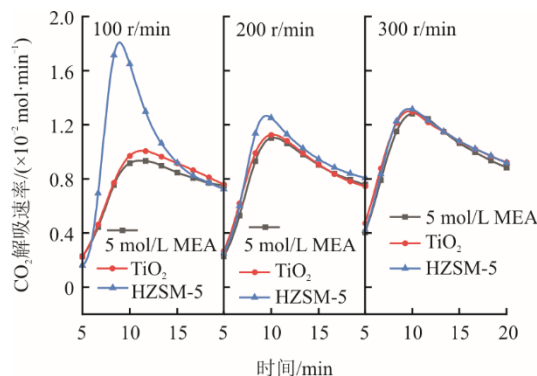


图 10 不同转速下添加 TiO₂ 和 HZSM-5 后的 MEA 富液 CO₂ 解吸速率

Fig.10 The CO₂ desorption rates of MEA solution with different stirred speeds after adding TiO₂ and HZSM-5

图 11 显示了不同搅拌转速下添加 TiO₂ 和 HZSM-5 颗粒后 MEA 富液的解吸增强因子的变化。由图 11 可以看出：随着搅拌转速的增加，添加 TiO₂ 和 HZSM-5 颗粒后 MEA 富液的解吸增强因子逐渐衰减；其中添加 TiO₂ 颗粒的解吸增强因子从 1.07 降低到 1.02，变化不明显，而添加 HZSM-5 颗粒的增强因子从 2.25 降低至 1.04，表明转速对 HZSM-5 颗粒促进效果影响较大。

根据之前的文献报道^[16]，TiO₂ 对富液的解吸增强效果主要通过强化吸收剂液相主体内的传质和传热来实现，从传质角度分析，随着搅拌转速的提高，富液的湍流增强，液相主体的传质性能增强，解吸速率可提升 18.0%~37.6%。因此 TiO₂ 颗粒的强化传质作用逐渐失去主导地位，且变得忽略不计。从传热角度分析，不同转速条件下富液的温度分布

如图 12 所示, 在低转速时添加 TiO₂ 可以促进液相的局部温度升高 2 °C。但随着转速的增加, 液相主体的温度更加均匀, 值得注意的是, 在 300 r/min 时, 添加颗粒和未添加颗粒的吸收剂富液温度曲线基本重合。以上结果表明, 高转速下 TiO₂ 颗粒强化传质传热作用消失。

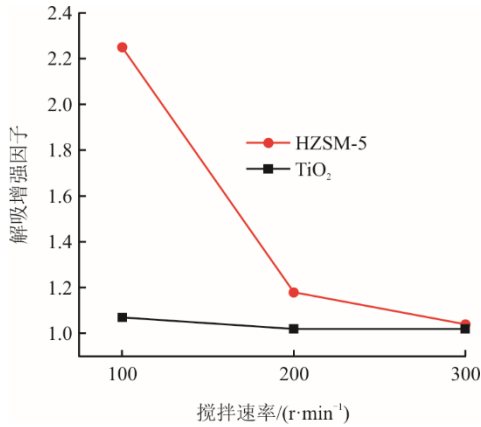


图 11 添加 TiO₂ 和 HZSM-5 颗粒后 MEA 富液的解吸增强因子随搅拌速率的变化

Fig.11 Variations of desorption enhancement factor of MEA solution after adding TiO₂ and HZSM-5 with stirred speed

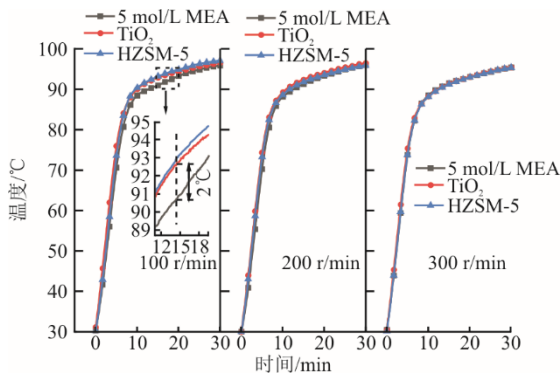


图 12 不同转速下吸收剂富液的解吸温度

Fig.12 Variations of solution desorption temperature with stirred speed

HZSM-5 颗粒对吸收剂富液的解吸增强因子随搅拌转速的提高而明显降低, 这与 TiO₂ 的趋势相似。一方面, HZSM-5 作为固体颗粒, 具有与 TiO₂ 类似的强化传质传热的作用, 但这种作用会随着搅拌转速的增加逐渐减弱。另一方面, 图 10 显示, 添加 HZSM-5 的吸收剂富液在 100 r/min 时的解吸速率最大, 但随着转速的增加, 解吸速率先降后升。这一现象表明 HZSM-5 受转速影响的机制比 TiO₂ 复杂。根据之前的研究报道^[25], HZSM-5 通过催化 MEACOO 和 HCO₃⁻ 分解在表面产生 CO₂, 并在表面形成 CO₂ 富集层。当液相主体发生扰动时, CO₂ 富集层被破坏, 已经形成的 CO₂ 会随着扰动耗散在液

相主体中。随着搅拌转速继续增加, HZSM-5 表面受到干扰, 不断被富液更新, 无法形成稳定的 CO₂ 富集层, 降低 CO₂ 生成速率, 甚至使 HZSM-5 颗粒失去解吸促进效果。

富液中 CO₂ 负载对解吸过程是一个重要参数, CO₂ 负载越高, 意味着单位体积或单位质量的富液中含有更多的 CO₂, 高 CO₂ 负载的富液可以提高碳捕集效率, 降低捕集设备的占地面积和运营成本。目前工业中循环使用的吸收剂富液的负载一般在 0.4 mol CO₂/mol MEA, 而已报道文献中采用的 CO₂ 负载多在 0.5 mol CO₂/mol MEA 及以上^[6,15,26-28]。因此本节探究 TiO₂ 和 HZSM-5 颗粒对不同 CO₂ 负载的 MEA 吸收剂富液解吸强化效果的影响, 具体实验条件见表 6。

表 6 CO₂ 负载对富液解吸 CO₂ 影响的实验条件
Tab.6 Experimental conditions for the effect of CO₂ loading on CO₂ desorption

操作参数	内容
富液负载 (mol CO ₂ /mol MEA)	0.400~0.556
颗粒种类	TiO ₂ 、HZSM-5
颗粒质量分数/%	1.25
搅拌速率/(r·min ⁻¹)	100
解吸温度/°C	98

TiO₂ 和 HZSM-5 的解吸增强因子随吸收剂富液中 CO₂ 负载变化如图 13 所示。

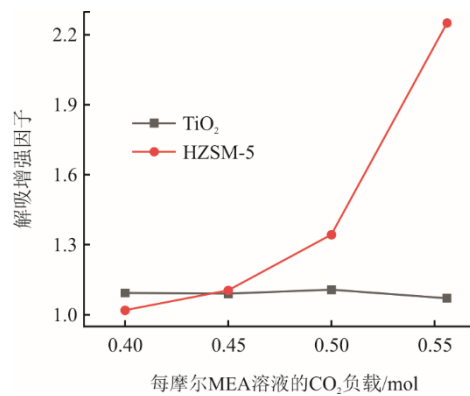


图 13 添加 TiO₂ 和 HZSM-5 富液的解吸增强因子随 CO₂ 负载的变化

Fig.13 Desorption enhancement factor of MEA solution with different CO₂ loadings after adding TiO₂ and HZSM-5

当富液 CO₂ 负载为 0.4、0.5 mol CO₂/mol MEA 时, 添加 TiO₂ 和 HZSM-5 后富液的解吸增强因子约为 1.10。随着富液的 CO₂ 负载增至 0.5 mol CO₂/mol MEA, 添加 HZSM-5 后富液的解吸增强因子显著提升至 1.34, 而添加 TiO₂ 的富液解吸增强因子保持在

1.10。进一步提高 CO₂ 负载至 0.556 mol CO₂/mol MEA 时, 添加 HZSM-5 的富液解吸增强因子增至 2.25, 而添加 TiO₂ 的富液解吸增强因子降至 1.07。这说明 TiO₂ 的促进作用不受富液的负载影响, 而 HZSM-5 的促进作用明显依赖于富液负载水平, 这可能与不同 CO₂ 负载富液存在的物质有关。

根据张瑞的研究^[29], 单一的 MEA 体系中吸收 CO₂ 后的主要物质包括 MEACOO⁻、MEA⁺、MEA、HCO₃⁻、CO₃²⁻。随着 CO₂ 负载变化, 溶液中的离子浓度会发生变化。将本实验的 HZSM-5 解吸增强因子结果与张瑞研究中的离子浓度关联, 结果如图 14 所示。由图 14 可以看出, 添加两种颗粒的富液解吸增强因子与 MEACOO⁻ 浓度无关联, 添加 TiO₂ 的富液解吸增强因子受 HCO₃⁻ 的变化影响较小, 而添加 HZSM-5 的富液解吸增强因子与 HCO₃⁻ 浓度存在明显关联。

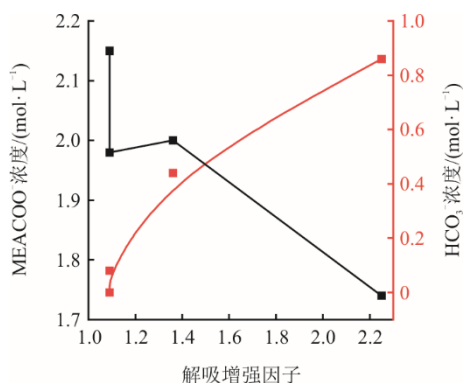


图 14 解吸增强因子与氨基甲酸酯和碳酸氢根浓度的对应关系

Fig.14 Correlation between desorption enhancement factor and the concentration of MEACOO⁻ and HCO₃⁻

3.4 吸收剂种类对颗粒促进解吸作用的影响

根据上述讨论, HZSM-5 颗粒对吸收剂富液的解吸增强作用似乎与 HCO₃⁻ 的浓度有关。为进一步探究 HZSM-5 颗粒的解吸增强效果与离子浓度的关系, 本节将 MEA 富液与 MDEA 富液进行复配, 得到不同配比的混合吸收剂富液, 用以调控吸收剂中的离子浓度。实验中采用吸收剂配比包括 MEA (5 mol/L) 和 MEA-MDEA (5 mol/L+1 mol/L; 4 mol/L+ 2 mol/L; 3 mol/L+3 mol/L)。通过 ¹³C NMR 技术在 25 °C 定量测试了富液在不同 CO₂ 负载下各离子的浓度, 从而建立颗粒对富液解吸的强化效果与离子浓度的相关性。

不同配比吸收剂添加 HZSM-5 颗粒后在不同 CO₂ 负载下的解吸增强因子如图 15 所示。由图 15

可以看出: 在相同 CO₂ 负载条件下, 添加 HZSM-5 的溶液解吸增强因子随 MDEA 比例的增加而提高; 且在相同配比的吸收剂中, 添加 HZSM-5 的溶液解吸增强因子随富液 CO₂ 负载的增加而增大; 当吸收剂负载为 0.556 mol CO₂/mol amine 时, 5 mol/L MEA 吸收剂的解吸增强因子为 2.25, 而 MEA+MDEA 吸收剂的解吸增强因子则提升至 3.23~8.23, 这表明在 MEA 吸收剂中添加 MDEA 吸收剂可以促进 HZSM-5 颗粒对富液解吸过程的强化。

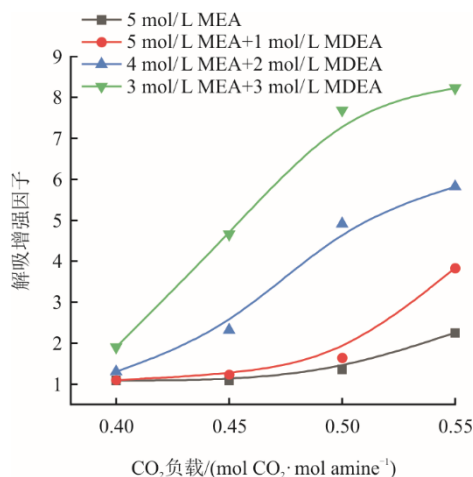


图 15 不同配比吸收剂添加 HZSM-5 颗粒后的解吸增强因子随 CO₂ 负载变化规律

Fig.15 Variations of desorption enhancement factor with different CO₂ loadings of different MEA/MDEA ratios solution after adding HZSM-5

不同配比吸收剂中 MEACOO⁻ 和 HCO₃⁻ 离子浓度随富液中 CO₂ 负载的变化如图 16 所示。

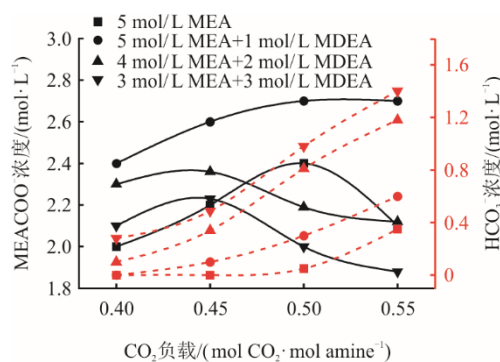


图 16 不同配比吸收剂中 MEACOO⁻ 和 HCO₃⁻ 浓度随 CO₂ 负载的变化

Fig.16 Variations of MEACOO⁻ and HCO₃⁻ concentrations in different MEA/MDEA ratios solution with different CO₂ loadings

由图 16 可以看出: 在 5 mol/L MEA 吸收剂中, CO₂ 参与反应后会先与 MEA 生成 MEACOO⁻, 随着 CO₂ 负载的升高, MEACOO⁻ 会发生水解生成

HCO_3^- ; 与 5 mol/L MEA 吸收剂相比, 5 mol/L MEA+1 mol/L MDEA 吸收剂在相同 CO_2 负载下会生成更多的 MEACOO^- , 这是因为 MDEA 作为一种碱性分子, 能够比水更容易夺取 MEA^+ 中的 H^+ 生成 MDEAH^+ , 从而使 MEA^+ 脱质子形成自由的 MEA, 自由的 MEA 可以继续与 CO_2 生成 MEACOO^- ; 当 MEACOO^- 的浓度到达一定程度后会发生水解, 使溶液中的 HCO_3^- 浓度上升; 与 5 mol/L MEA+1 mol/L MDEA 吸收剂相比, 4 mol/L MEA+2 mol/L MDEA 和 3 mol/L MEA+3 mol/L MDEA 吸收剂的 MEACOO^- 的水解会向更低的 CO_2 负载方向迁移; 在相同 CO_2 负载条件下, HCO_3^- 浓度随 MDEA 添加比例的增加而增加, 说明混合胺体系中 MDEA 比例的增加有利于 MEACOO^- 更早水解和 HCO_3^- 更早生成。

图 17 是不同 CO_2 负载条件下不同配比吸收剂添加 HZSM-5 后的解吸增强因子 $E_{\text{HZSM-5}}$ 随 HCO_3^- 和 MEACOO^- 浓度的变化。由图 17 可以看出, 解吸增强因子与 MEACOO^- 浓度没有关联性, 而与 HCO_3^- 浓度呈线性关系。对数据进行拟合, 可得公式(2), 方差为 0.92, 说明 HZSM-5 强化了与 HCO_3^- 有关的反应路径。

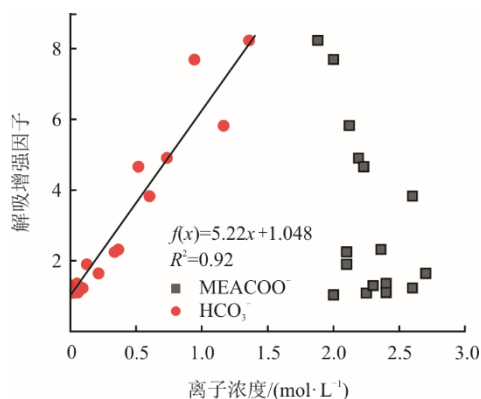


图 17 添加 HZSM-5 后富液解吸增强因子与 MEACOO^- 和 HCO_3^- 离子浓度相关性

Fig.17 Relationship between desorption enhancement factor of solution after adding HZSM-5 and concentration of MEACOO^- and HCO_3^-

$$E_{\text{HZSM-5}} = 5.22 \times C(\text{HCO}_3^-) + 1.048 \quad (2)$$

式中: $C(\text{HCO}_3^-)$ 为吸收剂富液中 HCO_3^- 的浓度。

4 结 论

本文选择 TiO_2 和 HZSM-5 作为具有强化传热传质和化学催化能力的代表颗粒, 研究其对 5 mol/L MEA 吸收剂富液解吸性能的影响, 并使用不同配

比的 MEA-MDEA 吸收剂探究富液组分对添加 HZSM-5 的富液解吸增强因子的影响, 主要结论如下。

1) 具有强化传热传质能力的 TiO_2 颗粒对 5 mol/L MEA 吸收剂富液解吸性能的促进作用弱于 HZSM-5 颗粒。

2) 颗粒质量分数、搅拌速率、富液 CO_2 负载以及吸收剂富液组分对添加 TiO_2 富液的解吸强化因子影响较小, 不同工况下解吸强化因子的浮动范围为 1.00~1.20。

3) 提高 HZSM-5 颗粒的质量分数可以通过增加有效反应面积提高解吸增强因子。富液 CO_2 负载的提高也可以通过增加 HCO_3^- 浓度来提高添加 HZSM-5 富液的解吸增强因子, HZSM-5 对 5 mol/L MEA 富液的解吸增强因子可达 2.25。然而增大搅拌速率会破坏催化颗粒表面的 CO_2 富集层, 抑制解吸增强因子的提升。

4) 添加 HZSM-5 的富液解吸增强因子与富液中 HCO_3^- 浓度具有线性关系, 二者间线性拟合结果方差为 0.92, 说明 HZSM-5 强化了与 HCO_3^- 有关的反应路径。

[参 考 文 献]

- [1] ZHANG W F, XU Y L, DENG Z X, et al. Experiments on continuous chemical desorption of CO_2 -rich solutions[J]. Energy, 2022, 239: 122354-122362.
- [2] RAO A B, RUBIN E S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO_2 capture technology for power plant greenhouse gas control[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 4467-4475.
- [3] WANG T, YU W, FANG M X, et al. Wetted-wall column study on CO_2 absorption kinetics enhancement by additive of nanoparticles[J]. Greenhouse Gases Science and Technology, 2015, 5: 682-694.
- [4] 贾萌川, 张忠孝, 江砚池, 等. 纳米颗粒强化 TETA 溶液富液解吸 CO_2 的实验研究[J]. 化学工程, 2019, 47(10): 37-41.
JIA Mengchuan, ZHANG Zhongxiao, JIANG Yanchi, et al. Desorption of CO_2 performance enhancement by nanoparticles in TETA rich solution[J]. Chemical Engineering, 2019, 47(10): 37-41.
- [5] LEE J, LEE J, KANG Y. CO_2 regeneration performance enhancement by nanoabsorbents for energy conversion application[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 103: 980-988.
- [6] BHATTI U, SHAH A, KIM J, et al. Effects of transition metal oxide catalysts on MEA solvent regeneration for the post-combustion carbon capture process[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 5862-5868.
- [7] SHI H C, NAAMI A, IDEM R, et al. Catalytic and non-catalytic solvent regeneration during absorption-

- based CO₂ capture with single and blended reactive amine solvents[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 26: 39-50.
- [8] ZHANG X W, ZHU Z Q, SUN X Y, et al. Reducing energy penalty of CO₂ capture using Fe promoted SO₄²⁻/ZrO₂/MCM-41 catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (10): 6094-6102.
- [9] 张晓文. 固体酸—碱复合催化剂用于催化富二氧化碳单乙醇胺溶液再生性能的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2020: 1.
ZHANG Xiaowen. Study of the carbon dioxide (CO₂) desorption performance in CO₂-loaded aqueous monoethanolamine solution using solid acid-based catalyst[D]. Changsha: Hunan University, 2020: 1.
- [10] BHATTI A, WARIS M, KAZMI W, et al. Acid-treated activated carbon as simple and inexpensive catalyst to accelerate CO₂ desorption from aqueous amine solution[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2023, 8: 100131-100140.
- [11] BHATTI U, NAM S, PARK S, et al. Performance and mechanism of metal oxide catalyst-aided amine solvent regeneration[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 12079-12087.
- [12] BHATTI U, SIVANESAN D, NAM S, et al. Efficient Ag₂O-Ag₂CO₃ catalytic cycle and its role in minimizing the energy requirement of amine solvent regeneration for CO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 10234-10240.
- [13] BHATTI U, SIVANESAN D, LIM D, et al. Metal oxide catalyst-aided solvent regeneration: a promising method to economize post-combustion CO₂ capture process[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93: 150-157.
- [14] JIANG Y C, ZHANG Z X, FAN J J, et al. Experimental study on comprehensive carbon capture performance of TETA-based nanofluids with surfactants[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 88: 311-320.
- [15] LEI X, LI M, LI M Y, et al. MOF-derived robust and synergetic acid sites inducing C-N bond disruption for energy-efficient CO₂ desorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56: 17936-17945.
- [16] 于伟. 纳米颗粒强化的二氧化碳吸收剂及新型再生工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 1.
YU Wei. Post-combustion CO₂ capture using liquid nano-absorbents and novel solvent regeneration process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019: 1.
- [17] ZHANG Y, ZHAO B, JIANG J Z, et al. The use of TiO₂ nanoparticles to enhance CO₂ absorption[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 50: 49-56.
- [18] 傅坤. CO₂在EHA+diglyme均相贫水系统中的吸收-解吸特性及机理研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2022: 1.
FU Kun. Absorption-desorption performance and mechanism of CO₂ in EHA+Diglyme Homogeneous water-lean absorbent[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2022: 1.
- [19] LIANG Z W, IDEM R, PAITON T, et al. Experimental study on the solvent regeneration of a CO₂-loaded MEA solution using single and hybrid solid acid catalysts[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62: 753-765.
- [20] LIU H L, ZHANG X, GAO H X, et al. Investigation of CO₂ Regeneration in single and blended amine solvents with and without catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 7656-7664.
- [21] BAIRQ Z, GAO H X, HUANG Y F, et al. Enhancing CO₂ desorption performance in rich MEA solution by addition of SO₄²⁻/ZrO₂/SiO₂ bifunctional catalyst[J]. *Applied Energy*, 2019, 252: 113440-113452.
- [22] ZHANG X W, ZHANG S S, TAN Z, et al. One-step synthesis of efficient manganese-based oxide catalyst for ultra-rapid CO₂ absorption in MDEA solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142878-142889.
- [23] HU X Q, YU Q, CUI Y Y, et al. Toward solvent development for industrial CO₂ capture by optimizing the catalyst-amine formulation for lower energy consumption in the solvent regeneration process[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33: 11507-11515.
- [24] LI L J, LIU Y Y, WU K J, et al. Catalytic solvent regeneration of a CO₂-loaded MEA solution using an acidic catalyst from industrial rough meta titanate acid[J]. *Greenhouse Gases-Science and Technology*, 2020, 10: 449-460.
- [25] LIU J, KONG C D, Jiang Y C, et al. Evaluating CO₂ desorption performance of MEA solution with MnO_x/HZ catalytic packings by visualization method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147650-147662.
- [26] GAO H X, HUANG Y F, ZHANG X W, 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: 114179-114190.
- [27] TAN Z, ZHANG S S, YUE X W, et al. Attapulgite as a cost-effective catalyst for low-energy consumption amine-based CO₂ capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121577-121586.
- [28] ZHANG R, LI Y F, ZHANG Y M, et al. Energy-saving effect of low-cost and environmentally friendly sepiolite as an efficient catalyst carrier for CO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11: 4353-4363.
- [29] 张瑞. 有机胺溶剂化学结构与二氧化碳吸收-解吸性能构效关系的探究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018: 1.
ZHANG Rui. Study of the relationship between the amine molecular structure and the carbon dioxide (CO₂) absorption-desorption performance[D]. Changsha: Hunan University, 2018: 1.

(责任编辑 李园)