

综论

二氧化碳捕集化学吸收剂的研究进展

赵然磊, 马文涛, 徐 晓, 李存磊, 马贵阳, 张秋实

(辽宁石油化工大学 石油天然气工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 为应对二氧化碳过度排放导致全球变暖的环境危机问题, 中国提出“碳达峰、碳中和”的战略目标, 二氧化碳捕集技术日益成为研究热点。该文主要针对液相化学捕集(溶剂吸收法)技术, 重点介绍了醇胺类化合物、碳酸钾、氨水、离子液体和相变材料等二氧化碳捕集化学吸收剂的最新研究进展, 详细介绍了各类吸收剂的化学反应机理、性能的优缺点、改进的方向以及面临的挑战, 并对化学吸收剂未来发展方向进行了展望。

关键词: 二氧化碳捕集; 化学吸收; 醇胺; 氨水; 离子液体; 相变

中图分类号: TQ028.17; X701

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 01-0001-09

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research progress of chemical absorbents for carbon dioxide capture

ZHAO Ranlei, MA Wentao, XU Xiao, LI Cunlei, MA Guiyang, ZHANG Qiushi

(College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: To cope with the environmental crisis of global warming caused by excessive CO₂ emissions, China has proposed the strategic goals of "carbon peak" and "carbon neutrality". And CO₂ capture technology has become the scientific research focus. This review focused on the liquid-phase chemical capture (solvent absorption) technology, especially the latest research progress of chemical adsorbents for carbon dioxide capture including alcohol-amine absorbents, potassium carbonate absorbents, ammonia absorbents, ionic liquid absorbents, and phase change absorbents with detailed analysis on the chemical reaction mechanism as well as the advantages and disadvantages of various adsorbents. Finally, the improvement directions and the existing challenges were discussed, and the future development of the chemical absorbents was presented.

Key words: carbon dioxide capture; chemical absorption; alcohol-amine; ammonia; ionic liquids; phase change

二氧化碳作为造成温室效应的主要因素, 成为全球变暖的罪魁祸首。如何实现“二氧化碳减排”成为人们日益关注的热点^[1-2]。“碳减排”的主要途径包括提高能源利用率、开发清洁可再生能源和二氧化碳捕集、利用与封存(CCUS)等。其中, CCUS是指将CO₂从工业过程、能源利用或大气中分离出来, 直接加以利用或注入地层以实现CO₂永久减排的过程。其作为一种温室气体减排技术, 可为中国“双碳”目标的实现提供助力。开展CCUS最前期的工作便是CO₂捕集, 是将CO₂从工业生产、能源利用或大气中分离出来的过程^[3]。主要分为燃烧前捕集、燃烧后捕集、富氧燃烧和化学链捕集^[2]。

燃烧后捕集指的是燃烧排放的烟气通过分离设备产生比较纯净的CO₂的过程, 因其具有成本低、经济性高、技术成熟、不需要对已有设备进行大规模改装以及适用范围广等优点, 成为人们关注的热点, 主要的方法包括低温精馏法^[4]、膜分离法^[5]、吸附法^[6]、溶剂吸收法等。低温精馏法又称深冷分离法, 是通过低温冷凝分离CO₂的物理过程, 一般是将烟气进行多次压缩和冷却, 引起各气体组分相变来达到分离烟气中CO₂的目的。膜分离法是指原料气在膜两侧压力差的驱动下, 由于不同气体分子透过膜的速率不同, 利用气体分子的渗透速率差使不同气体在膜两侧实现富集分离。吸附法是指利用吸

收稿日期: 2022-05-09; 定用日期: 2022-08-19; DOI:10.13550/j.jxhg.20220450

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究经费项目(L2020047); 辽宁省海洋经济发展项目(HYZX202110)

作者简介: 赵然磊(1986—), 男, 讲师, E-mail: zhanranlei@foxmail.com。

附剂来实现对 CO₂ 的分离, 常见的吸附剂材料包括离子交换纤维^[7]、硅酸锂和陶瓷^[8]、钙基和锆基材料^[9]、介孔分子筛^[10]、碳基吸附剂^[11]以及新型纳米材料^[11]等, 是 CO₂ 的捕集和储存的重要研究领域。

溶剂吸收法分为物理吸收法和化学吸收法^[12]。物理吸收法是利用溶剂对 CO₂ 与其他气体组分的溶解度不同的特点实现分离脱除 CO₂, 因其在低浓度条件下没有理想的分离效果且成本偏高, 故一般不应用于工业排放的烟气中 CO₂ 的捕集。化学吸收法指的是采用化学溶剂, 通过化学反应选择性, 自气相中脱除易溶于吸收剂成分的方法。其实质是碱性化学溶液通过与酸性 CO₂ 发生酸碱中和反应, 形成不稳定的盐, 从而达到对二氧化碳吸收分离的作用, 当外部条件如温度或压力发生改变时, 反应逆向进行, 实现二氧化碳的解吸及吸收剂的循环再生^[13]。化学吸收法对低分压 CO₂ 气体吸收效果好、反应稳定, 虽然解吸时能耗较大, 但这是目前最成熟、最可行的 CO₂ 捕集技术^[14]。另外, 近年来部分专家学者整合了化学和生物的催化模块, 以生物技术创新的方式利用 CO₂ 催化合成了甲醇、多糖、淀粉等, 对 CO₂ 的捕集和综合利用技术的发展提供了新的思路^[15]。

本文对化学吸收法捕集二氧化碳中化学吸收剂进行了详细介绍, 并对发展前景进行了展望, 以期对二氧化碳捕集化学吸收剂的开发及应用提供借鉴。

1 醇胺类吸收剂

醇胺类吸收剂常被用于醇胺吸收法中, 醇胺吸

收法(醇胺法)是一种发展时间较长、应用范围较广的 CO₂ 捕集工艺, 目前已广泛应用于烟道气、天然气和炼厂气的净化^[13]。传统的醇胺类吸收剂包括乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)以及 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)等。MEA 是一种伯胺, 室温下呈无色透明黏稠液体, 该物质具有很强的碱性, 能较快地与 CO₂ 反应生成氨基甲酸盐化合物。加热条件下氨基甲酸盐分解, CO₂ 从中解吸出来, 从而达到脱除 CO₂ 的目的^[16-17], 其与 CO₂ 反应示意图如图 1 所示。DEA 属于二级胺, 室温下呈无色晶体或白色黏稠性液体, 带轻微氨味, 与水、乙醇互溶。MDEA 是一种叔胺, 室温下呈无色液体, 与水、丙酮和苯等互溶。AMP 是一种空间位阻胺, 由于与氨基相连的碳原子上有两个甲基, 使其与 CO₂ 反应生成大量的碳酸氢根, 碳酸氢根不稳定, 有利于解吸的进行, 并且能耗较低。醇胺类吸收剂优缺点对比如表 1 所示, 其中 MEA 和 DEA 因较高的脱除速率受到重点关注, 且在实际工业项目中应用广泛; 以 MDEA 和 MEA 为基础的混合吸收剂成为脱除 CO₂ (简称脱碳) 实验的主要研究对象。

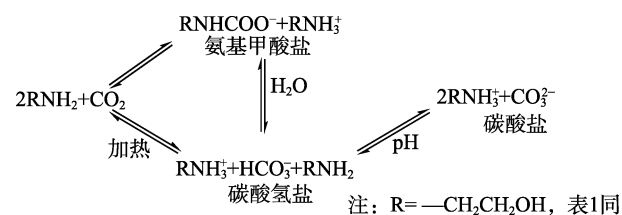


图 1 MEA 吸收剂脱碳原理示意图^[17]

Fig. 1 Schematic diagram of MEA absorbent decarbonization^[17]

表 1 醇胺法常用吸收剂对比

Table 1 Comparison of common absorbents by alcohol-amine method

吸收剂	主要反应式	优点	缺点	参考文献
MEA	$\text{CO}_2 + 2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{HNCOO}^- + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	反应速率快; 气体净化度高; 在质量浓度相同条件下, 比其他胺类吸收剂有更大的吸收能力	吸收反应热高; 再生能耗大; 反应产物如氨基甲酸盐、碳酸氢盐等腐蚀设备; 易形成不溶性铁盐, 使 MEA 降解	[16]
DEA	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+ + \text{HCO}_3^-$	吸收速率较 MEA 快; 成本较低	易降解; 腐蚀性强; 再生能耗大	[13]
MDEA	$\text{R}_2\text{CH}_3\text{N} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R}_2\text{CH}_3\text{NH}^+ + \text{HCO}_3^-$	吸收容量大; 生成物稳定; 再生能耗小; 不易挥发; 不易降解	$n(\text{原料气}) : n(\text{碳硫}) \geq 20 : 1$ 时, 吸收速率较 MEA 慢	[18]
AMP	$\text{CO}_2 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}_3^-$	吸收能力高; 再生能耗低; 溶液循环量少	价格昂贵; 制作成本高; 挥发损耗大	[19]

传统的醇胺类吸收剂虽然已在工业中捕集 CO₂ 广泛应用, 但是在吸收 CO₂ 的过程中仍存在两个主要缺点: (1) 单一的吸收剂不能同时满足吸收速率高、吸收容量大、再生能耗低、损失量小的需求;

(2) 解吸过程需要消耗大量潜热, 能源损耗高^[20]。

为满足吸收剂吸收速率快、吸收容量大等需求, 郭超等^[16]提出采用多种不同溶剂混合来吸收 CO₂, 如 MEA-醇无水吸收剂, 在 MEA 水溶液的基础上用

醇(二甘醇、苯甲醇、*N*-甲基吡咯烷酮)来代替水, 结果表明, 与 MEA-水吸收剂相比, MEA-醇无水吸收剂具有较大的 CO₂ 循环处理量和吸收速率。任恩泽等^[20]进行了 MEA-正丙醇与 MEA-苯甲醇吸收 CO₂ 实验, 在 100 °C 时, 通过醇作为溶剂促进了 CO₂ 的解吸, MEA-正丙醇与 MEA-苯甲醇的 CO₂ 溶解度远小于 MEA-水吸收剂, 结果表明, 其循环处理量分别为 0.405 和 0.336 mol/mol, 较 MEA-水吸收剂分别提高了

84.93%和 53.42%, 具有较好的工业应用价值。

为解决解吸过程能耗高的问题, KANG 等^[21]提出通过使用高沸点溶剂或者离子液体代替水与有机胺混合形成复配溶液, 从而降低了解吸能耗。YANG 等^[22]对[Bmim][BF₄]+MEA+H₂O体系进行模拟, 结果表明, 该混合离子液体溶液用于吸收剂再生的能耗比 MEA 水溶液低 37.2%, 混合溶液每吨捕获 CO₂ 的 MEA 损失为 1.16 kg, 远低于醇胺水溶液的 3.55 kg。ZHANG 等^[23]开展了 MDEA 中加入[C₂OHmim][Gly]离子液体的研究, 结果表明, 在再生温度 373.15 K 下, 既降低了解吸能耗, 又使 MDEA 水溶液再生循环中热稳定性得到显著提高。但由于离子液体有黏性, 会出现替代溶液黏度影响 CO₂ 脱除速率的问题。为此, 赵毅等^[24]提出在混合体系中加入一定量的降黏剂, 使得吸收和解吸达到相对平衡的状态, 从而提高 CO₂ 的脱除效率。与传统醇胺类吸收剂相比, 离子液体价格较高是其无法大规模应用的主要原因, 改进离子液体的合成步骤, 体系中引入低成本原料, 将是未来离子液体-醇胺复配溶

液的发展方向。

2 碳酸钾吸收剂

碳酸钾水溶液是用于热钾碱溶液法捕集 CO₂ 的吸收剂, 经过长时间的发展, 该类吸收剂已被广泛应用到天然气、制氢等行业的脱碳工艺中^[25]。碳酸钾吸收剂捕集 CO₂ 原理是碳酸钾吸收剂在 90~110 °C 及加压条件下吸收 CO₂ 生成碳酸氢钾溶液, 之后在高温加热并减压的条件下, 使碳酸氢钾溶液解吸 CO₂ 进行捕集。

主要反应式为: $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2KHCO_3$

碳酸钾吸收剂较醇胺吸收剂具有成本低、低毒性和无降解等优点, 但受其吸收速率相对较慢等因素的影响, 该类吸收剂在处理低浓度 CO₂ 烟气中优势较小^[26]。为了克服其缺点, 许多改良的方法应运而生, 改良的热碱钾溶液法在溶液配方上未作较大变化, 只是在碳酸钾中加入不同的活化剂, 从而提高吸收剂的性能, 各种改良热钾碱溶液法常用活化剂优缺点对比如表 2 所示。

表 2 热钾碱溶液法常用活化剂对比

Table 2 Comparison of common activators by hot potassium-alkali solution method

改良方法	活化剂	优点	缺点	参考文献
苯菲尔法	二乙醇胺	成本较低; 挥发性较低	再生热耗高; 生成物有强腐蚀性	[27]
砷碱法	三氧化二砷	难挥发; 较稳定	生成物有毒	[28]
改良砷碱法	氨基乙酸、三氧化二砷	无毒; 难挥发; 较稳定	吸收效率低	[29]
双活化催化热钾碱法	氨基乙酸、二乙醇胺、硼酸	成本较低; 挥发性较低	吸收能力一般; 易降解	[30]
二亚乙基三胺热钾碱法	二亚乙基三胺	吸收速率快; 有较高的吸收容量; 腐蚀性低; 无毒	再生能耗大; 成本较高	[28]
卡特卡朋法	烷基醇胺硼酸盐	CO ₂ 吸收容量大; 不易降解; 挥发性较低; 无腐蚀性	吸收速率低; 成本较高	[31]

20 世纪 60 年代初期, 官知义^[32]在碳酸钾溶液中添加三氧化二砷作为活化剂和缓蚀剂吸收 CO₂ 的方法。通过将碳酸钾溶液进行活化, 从而提高溶液的传质速率、吸收能力和解吸速率, 降低再生能耗。但由于砷有剧毒, 容易使操作人员中毒并造成环境污染, 因此, 在推广使用过程中受到一定程度的限制。

为了克服砷有剧毒的缺点, 澳大利亚的 Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization 机构和美国的 UCB (University of California, Berkeley) 大学尝试开发新型的稠浆型碳酸钾吸收工艺, 稠浆型碳酸钾溶液利用 K₂CO₃ 和 KHCO₃ 溶解度的差异, 通过结晶手段沉淀 KHCO₃, 之后将高浓度的 KHCO₃ 浆液再生来降低再生能耗^[33]。徐志明等^[26]采用真实热流法对不同质量分数 (30%、40%和 50%)、不同温度 (40 和 70 °C) 下的稠浆型碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的反应热进行了测量。结果显示, 在没有结晶出现的情况下, 反应温度和碳酸钾质量分数的影响较小, 吸收热随 CO₂ 负载的增加而

减小。出现结晶后, 温度和碳酸钾质量分数的影响增大, 同时由于结晶热效应的作用, 导致吸收热变大。

张羽^[34]提出将碳酸钾吸收剂负载在膨润土表面, 经过负载后膨润土表面呈疏松多孔的特征, 有利于 CO₂ 气体与吸收剂接触反应。负载 K₂CO₃ 前后膨润土 SEM 图如图 2 所示。

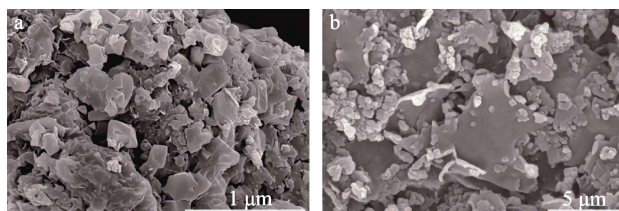


图 2 负载 K₂CO₃ 前 (a) 后 (b) 膨润土的 SEM 图^[34]
Fig. 2 SEM images of bentonite before (a) and after (b) K₂CO₃ loading^[34]

结果表明, 在 1 个标准大气压下, 60~80 °C 内, 膨润土负载碳酸钾后形成的吸收剂中碳酸钾的质量分数为 43.8% 时, 碳酸钾吸收剂对 CO₂ 吸收容量最大,

可达 115.3 mg/g, 达到理论吸收容量的 96.8%, 并且吸收剂循环使用多次 (7~8 次), 吸收性能不发生明显衰减。

LU 等^[35]和 KHODAYARI^[36]在 K_2CO_3 溶液工艺研究中均发现, 在 25 °C 时添加碳酸酐酶 (CA) 于 K_2CO_3 溶液中能将 K_2CO_3 溶液的 CO_2 吸收速率提高 5~20 倍, 但 CA 在 CO_2 吸收过程中的热稳定性和活性持久性等问题需进一步解决。因此, 探索经济、高效的活化剂是碳酸钾吸收剂捕集 CO_2 的重点和难点。

3 氨水吸收剂

1905 年, FRITZ HABER 发明传统工业合成氨技术^[37], 为氨水捕集二氧化碳奠定了基础。钦淑均等^[38]和张成芳等^[39]进行氨水吸收和解吸二氧化碳的研究, 验证了氨水再生捕集 CO_2 的可行性。氨水吸收剂捕集 CO_2 的原理是氨水与二氧化碳在一定温度下反应生成碳酸铵, 当有过量的 CO_2 存在时, 会继续反应生成碳酸氢铵^[40], 反应过程如图 3 所示。主要反应式为:

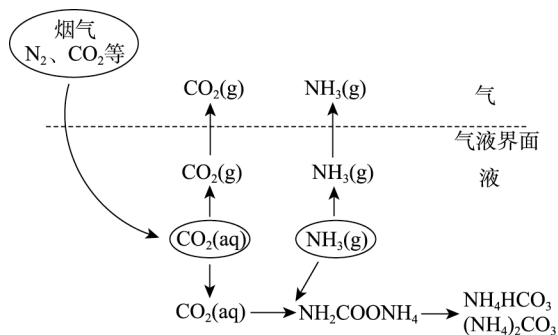
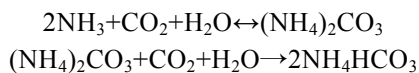


图 3 氨水吸收 CO_2 过程的物质传递示意图^[41]

Fig. 3 Schematic diagram of material transport during CO_2 absorption by ammonia^[41]

氨水吸收剂相比于醇胺吸收剂有如下优点: (1) 吸收速率快, 其吸收速率远远高于 MEA 溶剂; (2) 吸收容量大, 在 0 °C、101.325 kPa 条件下, 500 mL 氨水 (浓度为 1 mol/L) 可吸收 11.2 L CO_2 ^[42]; (3) 再生能耗低, 35 °C 下, 氨水吸收 CO_2 吸收热为 60 kJ/mol, 低于 MEA 的吸收热 85 kJ/mol, 说明其在降低能耗方面具有一定的优势^[43]。

虽然氨水吸收剂有如上优点, 但氨水吸收剂易挥发的特性使捕集过程中氨水再生环节极易损失。为此, 部分专家学者提出了冷冻氨法^[44], 其吸收剂为氨水, 吸收过程中将温度控制在 0~10 °C 进行碳酸铵-碳酸氢铵的转化。冷冻氨法与传统氨水法相比, 其 CO_2 捕集过程中的氨挥发量和解吸能耗都显著降低。此外, 研究者提出通过往氨水中添加其他

物质组成混合吸收剂来促进 CO_2 吸收和抑制氨的逃逸, 以期降低系统能耗。YU 等^[45]研究了在氨水溶液中加入 MEA、哌嗪 (PZ)、1-甲基哌嗪 (1-PZ)、4-氨基哌啶 (4-PD)、甘氨酸、牛磺酸以及肌氨酸 7 种化合物, 通过增大混合吸收剂总气相传质速率, 来提高氨水与 CO_2 的反应速率, 促进 CO_2 的吸收。其中, PZ 与 CO_2 的反应速率较高, $NH_3 \cdot H_2O$ /PZ 混合吸收剂具有较高的传质速率。

BAI 等^[46]和 YEH 等^[47]采用氨水吸收法对 CO_2 的脱除效果进行研究, 并与 MEA 法脱除 CO_2 进行了对比。结果发现, 氨水吸收剂对 CO_2 的脱除率可达 99%, 吸收能力可达 1.20 kg CO_2 /kg NH_3 , 而 MEA 吸收剂的脱除率和吸收能力分别为 94% 和 0.40 kg CO_2 /kg MEA。LI 等^[48]将氨气注入带有水蒸气的模拟烟气中, 直接与 CO_2 反应, 反应产物经过固体核磁共振技术分析证实为 NH_4HCO_3 晶体。该实验中 CO_2 脱除率可达 50%。中国国家电站燃烧工程技术研究中心 (NPCC)^[49]针对煤粉燃烧产生的实际烟气开展喷淋氨水脱除 CO_2 实验, 结果发现, NH_3 与 CO_2 的物质的量比为 4 : 1, 氨水质量分数为 30% 时, CO_2 脱除率为 95%。

刁永发等^[50]进行了筛板塔中氨法吸收 CO_2 脱除实验, 结果发现, CO_2 脱除率可保持在 95%~99%, 其吸收 CO_2 的再生能耗为 26.73 kJ/mol, 低于 MEA 的再生能耗。张君等^[51]采用碟片式旋转超重力场强化氨水常压吸收烟气中低浓度 CO_2 , 研究了氨水质量分数、 CO_2 浓度与 CO_2 脱除率和氨气溢出量的关系。结果表明, 超重力场强化作用比传统鼓泡吸收法更有利于 CO_2 的吸收反应, 提高氨水质量分数有利于 CO_2 脱除, 但氨气的溢出量随氨水质量分数的增加而增大, 氨水质量分数为 10% 左右为宜。马双忱等^[40]利用鼓泡反应器研究了温度、氨水质量分数、 CO_2 浓度等因素对 CO_2 脱除率的影响。结果表明, 氨水吸收剂的最佳脱除温度为 45 °C; 提高氨水质量分数和 pH 均可增大 CO_2 脱除率; 但增大 CO_2 的体积分数和入口气体流量后脱除率明显降低。

RESNIK 等^[52]利用质量分数分别为 7%、14% 和 21% 的氨水在 60、80 和 100 °F 下, 对体积分数为 15% CO_2 和 85% N_2 混合气体进行吸收实验, 结果表明, 有 60% 的 CO_2 可实现循环再生, 且与标准 MEA 溶液相比再生能耗可减少 64%。

李永华等^[53]研究了氨法回收烟道气中 CO_2 , 以碳酸铵和碳酸氢铵溶液返回尿素装置与尿素生产联合的新工艺。结果发现, 该工艺流程简化, 免去再生环节, 技术上完全可行。 CO_2 回收工段蒸汽消耗明显降低, 从而降低总体消耗, 且成本明显降低, 经济可行。

由于氨水有弱碱性, 能够直接与烟气中的 SO_2 和 NO_x 反应, 生成硫酸铵和硝酸铵。因此, 应当在捕集前对烟气进行预处理, 以除去工业烟气中硫氮化合物。此外, 针对这一问题, 利用同一吸收剂联合脱除其他酸性气体, 减少多污染物的脱除成本是氨水吸收剂捕集 CO_2 的研究方向。

4 离子液体吸收剂

离子液体 (简称 ILs), 是一种由阴阳离子组成的有机盐^[54]。常温下呈液态, 具有热稳定性好、蒸汽压小等特点, 是一种环境友好的“绿色溶液”。1999 年, BLANCHARD 等^[55]首次报道了 298.2 K, 8×10^6 Pa 条件下, 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF₆])的 CO_2 溶解度为 0.6 mol/L, 为 ILs 用于吸收 CO_2 奠定了基础。近年来, 很多学者在功能化 ILs 吸收 CO_2 领域进行了不同温度、压力下的 CO_2 吸收容量以及单、多位点 ILs 对 CO_2 吸收分离影响因素等相关研究^[56]。

传统离子液体吸收 CO_2 主要是通过离子液体和 CO_2 之间的物理作用, 将 CO_2 固定于离子液体的网状孔隙中, 利用离子液体特有的氢键网络结构及阴离子与 CO_2 的特殊作用来达到吸收 CO_2 的目的^[57]。

传统离子液体可以分为咪唑类、吡啶类、吡咯类、氨基酸类等。这些离子液体虽然稳定性好、蒸汽压小, 但是由于离子液体的黏度大、吸附与解吸速率较低、成本过高等缺点, 传统离子液体还不能满足作为 CO_2 吸收剂的要求。

针对以上缺点, 部分专家学者根据离子液体自身结构可调性和 CO_2 气体具有酸性的特点, 设计合成了一些具有特定目标和某种特殊性质的离子液体, 即功能化离子液体。此类离子液体中, 带有氨基的功能化离子液体最多, 其中包括乳酸盐类、磺酸盐类^[58]。氨基酸功能化离子液体合成路线如图 4 所示。BATES 等^[60]发现, 以天然的氨基酸为原料合成的氨基酸离子液体对 CO_2 等酸性气体具有良好的吸收作用。这类离子液体被称为氨基酸离子液体, 具有初始原料无毒性、生产成本低、生物可降解等特性, 引起研究者们关注。

将离子液体与醇胺溶液复配后用于吸收 CO_2 不但能够提高醇胺溶液的化学性质, 还对 CO_2 有较大的吸收容量, 且可在一定程度上避免设备腐蚀, 已成为国内外研究的重点, 不同离子液体-醇胺体系性能如表 3 所示。

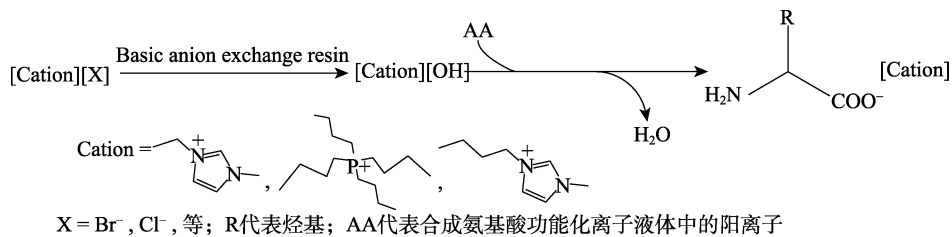


图 4 氨基酸功能化离子液体合成路线示意图^[59]

Fig. 4 Schematic diagram of amino acid functionalized ionic liquids synthesis^[59]

表 3 不同离子液体-醇胺溶液体系性能

Table 3 Properties of various ionic liquid-alcoholic amine solution systems

体系	组分	性能	参考文献
[Bmim][BF ₄]+MEA 体系	w(ILs)=50%; w(MEA)=50%	在 298 K 和 100 kPa 条件下, CO_2 吸收容量为 0.519 mol CO_2 /mol MEA	[61]
[Bmim][BF ₄]+MEA+H ₂ O 体系	w(ILs)=40%; w(MEA)=30%	在 0 °C、101.325 kPa 条件下, 再生能耗比 MEA 水溶液低 37.2%, 捕集 1 t CO_2 损失 MEA 1.16 kg, 远低于 MEA 水溶液的 3.55 kg, 稳定性高	[22]
[Bmim][BF ₄]+MCA+H ₂ O 体系	w(ILs)=50%; w(MEA)=30%	在 323 K 下, 再生能耗比 MEA 水溶液低 33.8%	[62]
[Bmim][BF ₄]+MCA+H ₂ O 体系	w(ILs)=30%; w(MCA)=30%	最优解吸温度为 0 °C, 前 15 min 解吸速率远高于质量分数 30% MEA 水溶液	[63]
[N ₁₁₁₁][Gly]+MEA 体系	ILs: 0.3 mol/L; MEA: 0.7 mol/L	最佳再生温度为 393 K, 最佳解吸时间为 2 h, 经 5 次再生实验后, 再生效率仅下降 2%	[64]
[N ₁₁₁₁][Gly]+DMEE 体系	w(ILs)=10%; w(DMEE)=90%	在 353 K 下, CO_2 再生效率高于 97%, 且重复再生实验对再生效率影响不大	[65]
[N ₁₁₁₁][Gly]+MDEA+H ₂ O 体系	w(ILs)=15%; w(MDEA)=15%	在 353 K、4 kPa、再生 240 min 的条件下, 再生效率高达 98%	[66]
[C ₂ OHmim][Gly]+MEA 体系	ILs: 0.3 mol/L; MEA: 0.7 mol/L	在 O_2 体积分数为 8% 的条件下, 与无氧情况相比吸收容量下降 12.6% (MEA 水溶液下降 24.0%), 具有较高的抗氧化能力; 在 O_2 体积分数为 3% 的条件下, 该体系循环使用 4 次后再生效率为 90.2%, 具有较高的再生能力	[67]

注: [Bmim][BF₄]-1-丁基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐离子液体; MCA-N-甲基环己胺; [N₁₁₁₁][Gly]-四甲基铵甘氨酸功能离子液体; DMEE-二甲氨基乙氧基乙醇; [C₂OHmim][Gly]-亲水性氨基酸功能性离子液体。

5 相变吸收剂

相变吸收剂是由于在吸收 CO₂ 过程中出现吸收剂-吸收产物分相现象而得名^[68], 从产物形态上可以分为液-固相变吸收剂和液-液相变吸收剂。

液-固相变吸收剂, 即反应产物在吸收 CO₂ 后以固态的形式析出, 再生时需要加热固相来分离 CO₂, 该固相产物基本不含水, 能避免消耗传统解吸过程中水分加热所需的大量汽化潜热, 使再生能耗大幅度降低, 但也存在固体产物不方便运输的问题^[69]。PERRY 等^[70]研发了一种 1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷液-固相变吸收剂, 该吸收剂具有热稳定性良好、能耗低和 CO₂ 循环处理能力高的特点, 与 MEA 吸收剂相比能耗下降了 12%。ZHENG 等^[71]提出三乙烯四胺 (TETA) + 乙醇液-固相变吸收剂, 该吸收剂不仅提高了 CO₂ 在液相的溶解度还促进了 TETA 与 CO₂ 的反应, CO₂ 脱除率为 81.8%, 最佳分解温度为 90 °C。WANG 等^[72]开发了一种独特的相变氨基酸盐吸收剂, 该吸收剂具有较高的 CO₂ 负载能力, 在吸收 CO₂ 后形成液固两相, 由碳酸氢盐组成的固相 CO₂ 负载占总 CO₂ 负载的 90%。

液-液相变吸收剂, 即吸收剂在吸收 CO₂ 后反应产物以液相的形态存在, 但是因为 CO₂ 负载量不同, 贫 CO₂ 液和富 CO₂ 液会明显地分为两相。该类吸收剂一般由胺、醇和水 3 种物质所构成, 其分相原理主要基于亲脂性胺构建, 吸收剂中亲脂性胺分子中烷基和氨基具有水溶性差异, 并且受温度影响显著。氨基为亲水性基团, 在低温时氨基与水分子形成氢键, 亲脂性胺则可溶于水。当温度升高到某一临界值, 氨基与水间的氢键断裂, 此时烷基的疏水性使胺分子发生自聚, 与水分离, 从而发生液-液分相^[73]。典型的基于 MEA 的相变吸收剂分相示意图如图 5 所示。

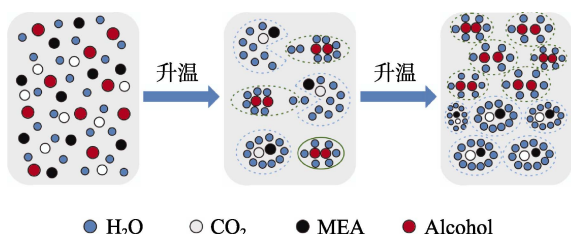


图 5 典型的基于 MEA 的相变吸收剂分相示意图^[23]

Fig. 5 Schematic diagram of typical phase change absorbent based on MEA^[23]

液-液相变吸收剂的相变模式主要包括吸收剂吸收 CO₂ 后从吸收塔流出时就形成分相和均一相两种; 其中后者需经贫富液换热器进入解吸塔再生时发生分相, 该法复杂且设备成本较高, 一般不用于

实际生产。

液-液相变吸收剂在 CO₂ 捕集过程中, 与普通醇胺吸收剂在解吸 CO₂ 时汽化消耗大量的相变潜热不同, 相变吸收剂只是液-液分相, 不会汽化消耗相变潜能, 从而能够节约一部分能量; 但也存在相变过程中吸收剂降解、挥发等问题, 为此部分专家学者开展了大量的理论和实验研究工作。

为解决相变吸收剂在捕集 CO₂ 过程中降解的问题, ZHANG 等^[74]提出 *N,N*-二甲基环己胺 (DMCA) + *N*-甲基环己胺 (MCA) + 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP) 体系, 该体系的相变吸收剂具有良好的抗氧化降解和热降解能力且再生能耗较低; WANG 等^[75]提出 MEA+环丁砜体系, 用物理添加剂环丁砜来提高热降解能力, Aspen Plus 过程模拟表明, 该体系吸收剂热降解能力显著提高。为解决相变吸收剂挥发性的问题, KIERZKOWSKA-PAWLAK 等^[76]提出甲胺丙胺 (MAPA) + 二乙胺乙醇 (DEEA) 体系, 该体系吸收剂具有低挥发性、低能耗的特点。同时, 为了降低捕集 CO₂ 时的能耗, ZHANG 等^[77]提出 MEA+1-丙醇+水体系, 结果表明, 循环负载 (即再生后吸收剂的 CO₂ 负载量与其再次吸收后达到的 CO₂ 负载量间的差值) 可达到 1.7 mol/kg, 有效降低了能耗; 涂巍巍等^[68]开发了 MEA+叔丁醇+水体系, 使得进入解吸塔的吸收剂体积降低了 65%, 大幅度降低了 CO₂ 的捕集能耗; ZHANG 等^[78]研发了 DMCA+TETA 体系, 该体系吸收剂具有较高的 CO₂ 吸收循环能力, 以及良好的相分离能力和较低的再生能耗, 与 MEA 相比, 其再生能耗可降低约 40%; XU 等^[79]等制备 1,4-丁二胺 (BDA) + DEEA 相变吸收剂, 该吸收剂在 40 °C 吸收、90 °C 解吸条件下循环处理量约为 3.2 mol/kg, 比 5 mol/L MEA 的处理量提高了 48%; ZHANG 等^[80]开发了一种亲脂性胺构成的相变吸收剂, 此吸收剂吸收 CO₂ 前和后都是均相, 只在解吸过程中由于温度升高形成两相, 其最优解吸温度低于 80 °C, 最大循环负载量达到 3.34 mol/L。KIM 等^[81]提出了 MEA + 正庚醇/正辛醇/异辛醇体系无水相变吸收剂, 研究发现, 质量分数为 20% 的 MEA/正庚醇、MEA/正辛醇和 MEA/异辛醇的 CO₂ 负载量 (单位物质的量吸收剂负荷的 CO₂ 的物质的量, mol/mol) 分别为 0.386、0.381 和 0.363。ALEIXO 等^[82]和 RAYNAL 等^[83]对 300 余种胺类吸收剂进行了再生能耗实验, 结果发现, 性能较好的吸收剂为 DMXTM-1, 在 313.15 K、0.001~0.01 MPa 的条件下再生能耗可降低至约 2.1 GJ/t, 具有很大的发展潜力。

6 结束语与展望

在当今时代背景下, 化石燃料仍是世界上的主要能源, 如何寻找更加高效的 CO₂ 捕集技术是当前

亟需解决的问题。众多 CO₂ 捕集技术中最具工业应用潜力的是化学吸收法,其中吸收剂的选择是基础和关键。作为应用较早的吸收剂,醇胺类吸收剂捕集 CO₂ 已经有近一百年的发展历史,并成为 CO₂ 捕集中最为常用的吸收剂,但吸收速率较慢和能耗过高等问题阻碍着该类吸收剂的进一步推广应用,可采用多种不同溶剂混合来提高吸收速率,并将高沸点溶剂或离子液体代替水与胺形成复配溶液来降低反应过程中的能耗。热钾碱溶液吸收 CO₂ 的温度与其吸收液逆向反应释放 CO₂ 的温度非常接近,大大降低了吸解所需的能耗,但存在吸收 CO₂ 速率较低的问题,部分专家学者通过添加活化剂来改善其性能,且取得了一定的研究进展;但 CO₂ 吸收过程中的热稳定性和活性持久性问题并未改善,在后续研究中应注重解决此类问题。氨水吸收剂较醇胺吸收剂有更大的吸收能力,使其在 CO₂ 捕集上具有巨大的前景,但氨水吸收剂易挥发的特性导致捕集过程中氨水再生环节极易损失。采用冷冻氨法可以使 CO₂ 捕集过程中的氨挥发量和解吸能耗都有显著降低;另外,氨水吸收剂在捕集 CO₂ 过程中可反应生成副产碳酸氢铵直接用作农业化肥,不但解决了脱碳过程中氨逃逸问题,而且能够产生一定的经济效益,是未来发展的一个重要方向。离子液体吸收剂作为一种“绿色环保”的吸收剂,未来工业前景非常广阔,特别是作为一种功能化离子液体,可实现对 CO₂ 的吸收并转化成其他对大气没有污染的物质,减少生产消耗。其与醇胺溶液组成离子液体-醇胺复配溶液体系是下一步研究的重要方向;并且随着离子液体基础研究和工业研究的不断深入,未来离子液体可在固定 CO₂ 的同时转化为汽油添加剂等可利用资源。相变吸收剂的提出为解决解吸能耗高的问题提供了一个新思路,但在吸收过程中存在着吸收剂降解和挥发等问题。为此,专家学者提出多元复配溶剂体系来解决此类问题,同时相变吸收剂在吸收速率和吸收容量上还无法与醇胺类吸收剂相媲美,未来 CO₂ 的两相吸收应向着高吸收效率、低反应热且在不影响吸收效果的前提下克服设备腐蚀和保证工艺高效运行的方向发展。

国内外专家学者针对以上几种化学吸收剂展开了大量的研究工作,并取得了一定的研究成果,部分吸收剂已经应用到 CO₂ 捕集商业化或工业示范项目中。但在实际生产中仍然存在成本高、能耗大、工艺配套不完善等问题。在未来的研究中,应注重开发高 CO₂ 吸收能力、低再生消耗、无毒、腐蚀性小、低成本且能大规模应用于工业生产新型吸收剂,为实现低碳排放以及“碳中和”目标的如期顺利实现提供支撑。

参考文献:

- [1] XU Y H (徐永辉), XIAO B H (肖宝华), FENG Y Y (冯艳艳), *et al.* Research progress of carbon dioxide capture materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1513-1521.
- [2] The annual report on carbon dioxide capture, utilization and storage (CCUS) of China (2021)[R]. Beijing: Institute of Environmental Planning, Ministry of Ecology and Environment, 2021.
- [3] ZHU M (朱敏), WANG Y F (王艳芳), CHEN S J (陈树军), *et al.* Simulation study on the adsorption and separation of CO₂ from natural gas by M-MOF-74[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学学报)*, 2019, 39(3): 40-45.
- [4] LU S J (陆诗建), CAO W (曹伟), SUN Y T (孙岳涛), *et al.* Progress in recycling technology of CO₂ produced gas from CO₂ drive in oilfield[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2016, 41(6): 105-109, 114.
- [5] GUO Z (郭智), ZHANG X M (张新妙), ZHANG C L (章晨林), *et al.* Research development of membrane materials for separation of CO₂ from flue gas[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2016, 36(6): 42-45, 47.
- [6] ZHU X C (朱炫灿), GE T S (葛天舒), WU J Y (吴俊晔), *et al.* Large-scale application and challenges of adsorption carbon capture technology[J]. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 2021, 66(22): 2861-2877.
- [7] QIU X X (仇雪霞). Preparation of ion-exchange resin from waste plastics and its application in CO₂ capture[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2020.
- [8] QIU Y Q (邱亚琴), WANG W Z (汪文哲), CHEN X X (陈潇湘), *et al.* Current research status of lithium zirconate ceramic for high temperature CO₂ separation[J]. *Ceramics (陶瓷)*, 2015, (3): 9-13.
- [9] LI L L (李玲玲), CHEN R (陈韧), SUN Y (孙野), *et al.* Adsorption of CO₂ by calcium-based material prepared from refining slag[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2020, 45(5): 62-66.
- [10] YUE M B (岳明波), ZHU J H (朱建华). Efficient CO₂ capturer derived from as-synthesized mesoporous silica modified with amines[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2008, (10): 1051-1057.
- [11] LEE J W, KIM S, PINEDA I T, *et al.* Review of nanoabsorbents for capture enhancement of CO₂ and its industrial applications with design criteria[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, (138): 110524.
- [12] HONG Z P (洪宗平), YE C M (叶楚梅), WU H (吴洪), *et al.* Research progress in CO₂ removal technology of natural gas[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2021, 72(12): 6030-6048.
- [13] WU B (吴彬), HUANG K R (黄坤荣), LIU Z J (刘子健). Research progress on carbon dioxide capture by chemical absorption[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2017, 45(11): 11-14.
- [14] LIU Z Z (刘珍珍). Research on mixed absorbent and optimization of CO₂ capture process[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2021.
- [15] CAI T, SUN H B, QIAO J, *et al.* Cell-free chemoenzymatic starch synthesis from carbon dioxide[J]. *Science*, 2021, 373(6562): 1523-1527.
- [16] GUO C (郭超), CHEN S Y (陈绍云), CHEN S M (陈思铭), *et al.* Mixture absorption system of non-aqueous MEA solution for CO₂ capture[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2014, 34(8): 107-109.
- [17] GRAY M, SOONG Y, CHAMPAGNE K. Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents[J]. *Fuel Process Technology*, 2005, 86(14/15): 1449-1455.
- [18] DONALDSON T L, NGUYEN Y N. Carbon dioxide reaction and transport in aqueous amine membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1980, 19(3): 260-266.
- [19] LI Q F (李清方), LU S J (陆诗建), ZHANG J (张建), *et al.* Experimental study on absorption of carbon dioxide in flue gas by

- MEA-AMP binary compound solution[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 2010, 27(6): 19-23.
- [20] REN E Z (任恩泽), ZHANG H Y (张宏宇), YANG Y (杨云), *et al.* Study of CO₂ capture performance in nonaqueous absorbents comprised by ethanolamine and alcohols[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2021, 46(S1): 68-73, 121.
- [21] KANG M K, JEON S B, CHO J H, *et al.* Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into aqueous, quasi-aqueous and non-aqueous MEA solutions[J]. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2017, 63: 281-288.
- [22] YANG J, YU X H, YAN J Y, *et al.* CO₂ capture using amine solution mixed with ionic liquid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(7): 2790-2799.
- [23] ZHANG W D, JIN X H, TU W W, *et al.* Development of MEA-based CO₂ phase change absorbent[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 316-323.
- [24] ZHAO Y (赵毅), WANG Y B (王永斌), WANG T H (王添颖). Research progress on absorption of carbon dioxide by organic amines[J]. *Renewable Resources and Circular Economy (再生资源与循环经济)*, 2020, 13(7): 26-29.
- [25] MUMFORD K A, SMITH K H, ANDERSON C J, *et al.* Post-combustion capture of CO₂: Results from the solvent absorption capture plant at hazel wood power station using potassium carbonate solvent[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(10): 138-146.
- [26] XU Z M (徐志明), WANG Y C (王颖聪), GAO S W (郜时旺), *et al.* Heat of CO₂ absorption in aqueous potassium carbonate solutions[J]. *Proceedings of the CSEE (中国电机工程学报)*, 2015, 35(9): 2254-2260.
- [27] LI X H (栗肖红), LI J G (李建广), WU X Y (吴新勇). Summary of thermal potassium alkali removal of carbon dioxide catalyzed by diethanolamine[J]. *Chemical Engineering and Equipment (化学工程与装备)*, 2008, (1): 49-55.
- [28] SHEN S F (申淑锋). Research progress in carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate-based solutions[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology (河北大学学报)*, 2013, 34(2): 142-146.
- [29] ZHANG R W (张仁伟), TU J L (涂晋林), SHI Y J (施亚钧). Kinetic study on absorption of carbon dioxide by activation of thermopotassium base with amino-acetic acid[J]. *Chemical Fertilizer Industry (化肥工业)*, 1988, (1): 3-8.
- [30] DAI X (戴星), TU J L (涂晋林), SHI Y J (施亚钧). Study on decarbonization of hot potassium base activated by diethanolamine and amino acetic acid[J]. *Journal of East China Institute of Chemical Technology (华东化工学院学报)*, 1986, (3): 273-284.
- [31] CLARE A, TRENT H, MINH H, *et al.* Developments in the CO₂ CRC UNO MK 3 process: A multi-component solvent process for large scale CO₂ capture[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37(1): 225-232.
- [32] GUAN Z Y (官知义). The superiority of improved arsenic-alkali method[J]. *Chemical World (化学世界)*, 1964, (4): 147-150.
- [33] FEI W Y (费维扬), AI N (艾宁), CHEN J (陈健). Capture and separation of greenhouse gases CO₂-The challenge and opportunity for separation technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2005, (1): 1-4.
- [34] ZHANG Y (张羽). Study on characteristic of CO₂ with alkali metal based sorbent using bentonite as the supporter[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) [中国地质大学(北京)], 2012.
- [35] LU Y, KHODAYARI A, EMAMIPOUR H, *et al.* Experimental evaluation of CO₂ absorption promoted by a biocatalyst in a vacuum carbonate absorption process for post-combustion CO₂ capture[C]. Nashville: Tennessee, The 2009 AIChE Annual Meeting, 2009.
- [36] KHODAYARI A. Experimental and theoretical study of carbon dioxide absorption into potassium carbonate solution promoted with enzyme[D]. Urbana-Champaign, Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.
- [37] SHI F (石方). Synthetic ammonia inventor-Professor F. Haber[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 1980, (2): 63.
- [38] QIN S J (钦淑均), ZHENG Z S (郑志胜), ZHANG C F (张成芳), *et al.* Study on absorption rate of carbon dioxide in pure ammonia water[J]. *Journal of East China Institute of Chemical Technology (华东化工学院学报)*, 1983, (2): 155-167.
- [39] ZHANG C F (张成芳), ZHENG Z S (郑志胜), QIN S J (钦淑均), *et al.* Study on desorption of carbon dioxide by carbonized ammonia water[J]. *Institute of Chemical Technology (华东化工学院学报)*, 1987, (2): 175-182.
- [40] MA S S (马双忱), SUN Y X (孙云雪), ZHAO Y (赵毅), *et al.* Experimental and mechanism research on CO₂ capture from simulating flue gas using ammonia solution[J]. *Journal of Chemical (化学学报)*, 2011, 69(12): 1469-1474.
- [41] MA S S (马双忱), WANG M X (王梦璇), MENG Y N (孟亚男). Research on absorption of CO₂ from flue gas and the desorption of decarbonization solution using ammonia method[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2012, 31(5): 1143-1148, 1159.
- [42] WANG C (王川). Experiments and simulation of CO₂ capture by aqueous ammonia[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2012.
- [43] YU J W (余景文). Study on energy requirement for CO₂ capture with aqueous ammonia solution[D]. Beijing: Tsinghua University (清华大学), 2016.
- [44] BRIAN S, MIKE H, GARY S, *et al.* CCS with Alstom's chilled ammonia process at AEP's mountaineer plant[C]. //The 7th Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium 2008. Waste Management Association, 2008: 123-137.
- [45] YU H, XIANG Q Y, FANG M X, *et al.* Promoted CO₂ absorption in aqueous ammonia[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2012, 2(3): 200-208.
- [46] BAI H, YEH A C. Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(6): 2490-2493.
- [47] YEH J T, RESNIK K P, RYGLE K, *et al.* Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia[J]. *Fuel Process Technol*, 2005, 86: 1533-1546.
- [48] LI X, HAGAMAN E, TSOURIS C, *et al.* Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(1): 69-74.
- [49] ZHANG Y, LI Z Z, LI C Z, *et al.* Experimental study on sequestering of CO₂ in the true flue gas by ammonia spray and producing NH₄HCO₃[C]. Nanjing: The Fifth International Symposium on Coal Combustion, 2003: 562-566.
- [50] DIAO Y F (刁永发), ZHENG X Y (郑显玉), CHEN C H (陈昌和). Study on removal mechanism of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing[J]. *Acta Science Circumstantiae (环境科学学报)*, 2003, 23(6): 753-757.
- [51] ZHANG J (张君), GONG M L (公茂利), JIA J X (姜江霞). Study on removal of low concentration CO₂ from flue gas by aqueous ammonia under HIGEE at normal atmosphere[J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology (安徽理工大学学报)*, 2006, 26(1): 48-51.
- [52] RESNIK K P, YEH J T, PENNLINE H W. Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂, and NO_x[J]. *Environmental Technology and Management*, 2004, 4(1/2): 89-104.
- [53] LI Y H (李永华), LI B (李泊), WU K (吴珂). Ammonia recovery of flue gas CO₂ combined with urea production[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2019, 44(2): 67-71.
- [54] JIANG W M (江文敏). Simulation and experimental research of CO₂ chemical absorption system[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2015.
- [55] BLANCHARD L A, DAN H, BECKMAN E J, *et al.* Green processing

- using ionic liquids and CO₂ [J]. *Nature*, 1999, 399(6731): 28-29.
- [56] CUI G K (崔国凯), LYU S Z (吕书贞), WANG J J (王键吉). Functional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(1): 16-25, 429.
- [57] LI M Y (李孟盈), LYU C J (吕春捷), XU L H (徐立华), *et al.* Research progress in CO₂ capture by ionic liquids-alkanolamine aqueous solutions[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2021, 41(2): 70-74.
- [58] XIA P W (夏裴文), DING B H (丁保宏), ZHANG P J (张鹏军), *et al.* Preparation of amino acid ionic liquid and its absorption of carbon dioxide[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 2019, 36(4): 74-78.
- [59] ZHANG D. Synthesis, characterization and properties of ether amino acid functionalized ionic liquids[D]. Shenyang: Liaoning University, 2020.
- [60] BATES E D, MAYTON R D, NTAI I, *et al.* CO₂ capture by a task-specific ionic liquid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926-927.
- [61] YU G R, FAN S S, CHEN X C, *et al.* CO₂ absorption by binary mixture of ionic liquids-monoethanol amine at lower pressure[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 44: 52-58.
- [62] YANG J, YU X H, AN L, *et al.* CO₂ capture with the absorbent of a mixed ionic liquid and amine solution considering the effects of SO₂ and O₂[J]. *Applied Energy*, 2017, 194: 9-18.
- [63] LI J (李京), ZHAN Z G (湛志钢), DING C F (丁常富), *et al.* Experimental study on decarbonization absorption enthalpy of *N*-methylcyclohexylamine (MCA)-ionic liquid aqueous solution and calculation of regenerative energy consumption[J]. *Journal of North China Electric Power University (华北电力大学学报)*, 2018, 45(5): 101-110.
- [64] LIU Z H (刘忠海). Performance of carbon dioxide absorption/desorption in tetramethylammonium glycin complex solution[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [65] GAO K X (高凯璇). Absorption of [N₁₁₁₁][Gly] and DMEE mixed anhydrous absorbent to CO₂[D]. Nanjing: Nanjing University (南京大学), 2016.
- [66] ZHANG F, FANG C G, WU Y T, *et al.* Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA[J]. *Chemical Industry & Engineering Progress*, 2013, 160(2): 691-697.
- [67] LYU B H (吕碧洪). Mechanism of mass transfer with chemical reaction of CO₂ absorption into the mixed aqueous solution of MEA and ionic liquid[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2014.
- [68] TU W W (涂巍巍), FANG J W (方佳伟), LI Z S (李竹石), *et al.* Development of CO₂ phase change absorbent based on MEA[J]. *Scientia Sinica Chimica (中国科学:化学)*, 2018, 48(6): 641-647.
- [69] ZHANG W F (张卫凤), ZHOU W (周武), WANG Q H (王秋华). Recent developments of phase-change absorption technology for CO₂ capture from flue gas[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(4): 2090-2101.
- [70] PERRY R J, WOOD B R, GENOVESE S, *et al.* CO₂ capture using phase-changing sorbents[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2528-2538.
- [71] ZHENG S D, TAO M N, QING L, *et al.* Capturing CO₂ into the precipitate of a phase-changing solvent after absorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8905-8910.
- [72] WANG X, AKHMEDOV N Q, HOPKINSON D, *et al.* Phase change amino acid salt separates into CO₂-rich and CO₂-lean phases upon interacting with CO₂[J]. *Applied Energy*, 2016, 161: 41-47.
- [73] XU M M (许咪咪), WANG S J (王淑娟). Research progress in CO₂ capture technology using liquid-liquid biphasic solvents[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2018, 69(5): 1809-1818.
- [74] ZHANG J, QIAO Y, WANG W, *et al.* Development of an energy-efficient CO₂ capture process using thermomorphic biphasic solvents[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1254-1261.
- [75] WANG L D, ZHANG Y F, WANG R J, *et al.* Advanced monoethanolamine absorption using sulfolane as a phasesplitter for CO₂ capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14556-14563.
- [76] KIERZKOWSKA-PAWLAK H, KATARZYNA S. Heat of absorption of CO₂ in aqueous solutions of DEEA and DEEA+MAPA blends—A new approach to measurement methodology[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 100: 103102.
- [77] ZHANG W D, JIN X, TU W, *et al.* A novel CO₂ phase change absorbent: MEA/1-propanol/H₂O[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 4273-4279.
- [78] ZHANG S, YAO S, SHAO P, *et al.* Kinetics, thermodynamics, and mechanism of a novel biphasic solvent for CO₂ capture from flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3660-3668.
- [79] XU Z C, WANG S J, CHEN C H. CO₂ absorption by biphasic solvents: Mixtures of 1,4-butanediamine and 2-(diethylamino)-ethanol[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 16(10): 107-115.
- [80] ZHANG J, QIAO Y, AGAR D W. Intensification of low temperature thermomorphic biphasic amine solvent regeneration for CO₂ capture [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(6): 743-749.
- [81] KIM Y E, PARK J H, YUN S H, *et al.* Carbon dioxide absorption using a phase transitional alkanolamine-alcohol mixture[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 1486-1492.
- [82] ALEIXO M, PRIGENT M, GIBERT A, *et al.* Physical and chemical properties of DMXTM solvents[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 148-155.
- [83] RAYNAL L, ALIX P, BOUILLON P, *et al.* The DMXTM process: An original solution for lowering the cost of post-combustion carbon capture[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 779-786.