

非胺类 CO₂ 吸收剂的研究进展

刘均隆¹ 成怀刚^{1,2*} 刘 倩^{1,3} 钱阿妞¹

(¹ 山西大学资源与环境工程研究所 CO₂ 减排与资源化利用教育部工程研究中心 太原 030032;

² 青海大学化工学院 西宁 810016; ³ 山西大地生态环境技术研究院 太原 030000)

摘 要 针对 CO₂ 所带来的全球气候变化问题,本文综述了可用于捕集 CO₂ 的非胺类吸收剂类型,认为氨基酸盐、氨基酸-碳酸钾体系、离子液体、生物型吸收剂、钙基吸收剂分别具有较高的 CO₂ 循环吸收负荷、低毒性、热稳定性好、较优的生物相容性、钙源易获取的优势,可以弥补胺类吸收剂在吸收-解吸 CO₂ 时腐蚀性强、再生能耗高、对环境产生二次污染等方面的不足。氨基酸盐、氨基酸-碳酸钾体系可应用于具有一定规模的 CO₂ 捕集工业中;离子液体可应用于精准、绿色环保去除 CO₂ 工业中;生物型吸收剂可用于规模小、CO₂ 浓度低的工业中;钙基吸收剂可运用于 CO₂ 浓度高的工业中。上述吸收剂皆具有一定的工业前景。

关键词 二氧化碳 非胺类吸收剂 氨基酸盐 碳酸钾 离子液体 生物型吸收剂。

Research Progress in Non Amine Carbon Dioxide Absorbents

Liu Junlong¹, Cheng Huaigang^{1,2*}, Liu Qian^{1,3}, Qian Aniu¹

(¹ Institute of Resource and Environmental Engineering, Shanxi University, Engineering Research Center of CO₂ Emission Reduction and Resource Utilization, Ministry of Education, Shanxi University, Taiyuan, 030032;

² School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining, 810016; ³ Shanxi Dadi Ecological Environment Technology (Research Institute) Co., Ltd, Taiyuan, 030000)

Abstract In response to the global climate change issues brought about by carbon dioxide, this article reviews the types of non amine absorbents that can be used to capture carbon dioxide. It is believed that amino acid salts, amino acid potassium carbonate systems, ionic liquids, and biological absorbers have the advantages of high carbon dioxide cycle absorption load, low toxicity, good thermal stability, and low cost, respectively, which can compensate for the shortcomings of amine absorbents in terms of strong corrosiveness, high energy consumption and secondary pollution to the environment during the absorption-desorption process of CO₂. Amino acid salts and amino acid potassium carbonate systems can be applied to carbon dioxide capture industries with a certain scale; Ionic liquids can be applied in precise, green, and environmentally friendly carbon dioxide removal industries; Biological absorbents can be used in small-scale and low carbon dioxide concentration industries. The above absorbents all have certain industrial prospects.

Keywords CO₂, Non amine absorbents, Amino acid salts, Potassium carbonate, Ionic liquids, Biological absorbent.

CO₂ 是温室气体的主要组成部分,世界多国在《巴黎协定》的政策下,愈发重视对 CO₂ 的治理^[1]。在众多治理 CO₂ 的措施中,我国主要采用 CO₂ 捕集、利用与封存技术(CCUS)^[2~4]。从捕集端进行吸收剂的改进不仅可以提高 CO₂ 捕集效

率,还可以减少在捕集过程中产生的污染问题。

在 CO₂ 捕集过程中,常见的方法有化学吸收法^[5]、吸附法^[6]、膜分离法^[7]和低温蒸馏法^[8],燃煤电厂最常用的 CO₂ 吸收方法为化学吸收法。为了突破燃烧后捕集技术中所存在的再生能耗

* 联系人,成怀刚 男,教授,主要从事 CO₂ 捕集方面的研究,E-mail: chenghg@sxu.edu.cn

山西省重点研发计划项目(202102090301010)、山西省黄河实验室项目(YRL-202108)、国家重点研发计划项目(2022YFB4102102)和山西省研究生教育创新项目(2021YJJG010)资助

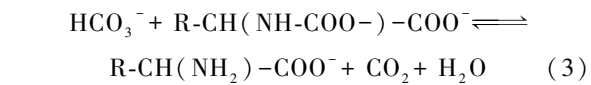
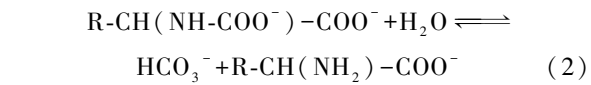
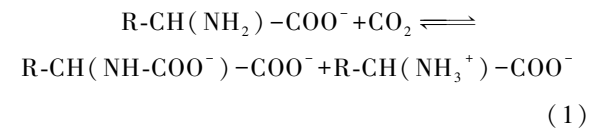
2023-08-30 收稿,2023-11-20 接受

高、CO₂ 捕集过程中吸收剂循环效率低的困境,吸收剂的筛选尤为重要^[9]。醇胺类吸收剂因能有效吸收 CO₂,被大量专家、学者研究,其也已被广泛应用在吸收 CO₂ 中,但其吸收 CO₂ 时有待改进之处。如乙醇胺 (MEA) 与二乙醇胺 (DEA) 存在吸收反应热高、易挥发、腐蚀性强、再生能耗高等不足之处^[10,11];N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 反应速率慢于 MEA 和 DEA^[12,13]。在这种情况下,不少研究学者开始进行非胺类吸收剂的研究。

本文介绍了氨基酸盐、氨基酸-碳酸钾、离子液体和微藻在 CO₂ 捕集中的研究,综述上述吸收剂的研究现状,并分析各类吸收剂的优缺点,为工业生产过程提供借鉴。

1 氨基酸盐吸收剂

在过去的几十年中,单一氨基酸盐溶液吸收 CO₂ 一直是研究的热点。氨基酸盐吸收剂在吸收 CO₂ 的过程中有着与醇胺类吸收剂相当的吸收量,且具有腐蚀性小、低挥发性、高表面张力、较好的抗氧化降解能力以及来源广泛和环境友好等优点^[14,15]。氨基酸可结合 CO₂ 形成氨基甲酸酯(式(1)),氨基甲酸酯再与水反应生成碳酸氢盐(式(2))。最后,通过高温分解氨基甲酸酯和碳酸氢根离子还原成 CO₂ 和氨基酸(式(3)),以达到循环吸收-解吸 CO₂ 的目的^[16]。



氨基酸盐有较高的 CO₂ 循环吸收负荷,这也是氨基酸盐在国际上备受关注的的原因之一。在多次循环吸收后甘氨酸盐、丙氨酸盐、脯氨酸盐和赖氨酸盐的 CO₂ 吸收负荷分别为 0.465、0.535、0.412 和 0.378 mol/mol^[17,18],强于传统 MEA 吸收剂的 0.368mol/mol^[19]。经研究发现,肌氨酸盐、甘氨酸盐、L-脯氨酸盐相较于其他常见的氨基酸盐有更好的反应速率和总传质系数^[20,21]。周旭萍等^[20]对 L-脯氨酸钾、甘氨酸钾、肌氨酸钾三种氨基酸盐进行动力学实验,得出在常压下的反应速率常数 k_2 与温度的关系(表 1)。

表 1 几种氨基酸盐反应速率常数 k_2 与温度的关系 ^[20]		
Tab.1 Relationship between reaction rate constants k_2 and temperature of several amino acid salts ^[20]		
吸收剂	动力学方程	活化能 / (kJ·mol ⁻¹)
L-脯氨酸钾	$k_2 = 9.32 \times 10^7 \exp(-2209.37/T)$	18.4
甘氨酸钾	$k_2 = 1.56 \times 10^{10} \exp(-4112.29/T)$	34.2
肌氨酸钾	$k_2 = 2.72 \times 10^{11} \exp(-4930.62/T)$	41.0

与燃煤电厂常用的 CO₂ 吸收剂 MEA ($E_a = 41.2\text{ kJ/mol}$)^[22]、MDEA ($E_a = 41.93\text{ kJ/mol}$)^[22]、DEA ($E_a = 53.1\text{ kJ/mol}$)^[23] 相比,氨基酸盐从正常状态转变为容易发生化学反应的活性状态所需的活化能比醇胺类吸收剂与 CO₂ 反应所需的活化能要更低,反应更易于进行。氨基酸盐吸收剂除了有较好的吸收性能外,还可循环利用。张卫风^[24]研究表明,经过 20 次的氨基酸盐溶液循环吸收-解吸 CO₂ 后,吸收剂溶液保留了初次吸收液 46.48% 的吸收负荷;胡一雯等^[25]在甘氨酸钾解吸时,加入甘氨酸 (Gly) 可再生率提高约 26%。李亦易等^[26]采用无需加热的低能耗的矿化解吸的方法,成功解吸出了氨基酸盐里的 CO₂。氨基酸盐在吸收 CO₂ 时生成的氨基甲酸盐需要较高再生能量损耗,氨基酸盐可作为碳酸钾溶液中的促进剂共同吸收 CO₂^[27,28]。

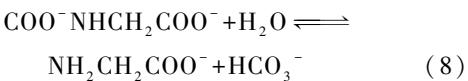
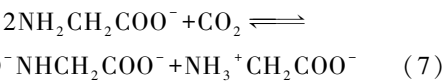
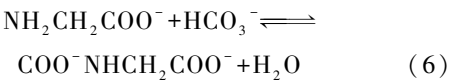
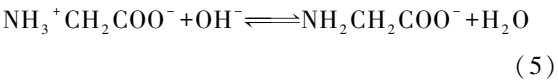
氨基酸盐有着良好的 CO₂ 循环吸收负荷,但在解吸过程中存在着能耗较高、循环再生率低、再生时间较长等缺点导致过高的 CO₂ 捕集成本。在解吸端改进氨基酸盐的捕集工艺,成为了当下的一个热点研究方向。

2 氨基酸-碳酸钾混合吸收剂

碳酸钾溶液吸收 CO₂ 时具有腐蚀性低、溶液可循环利用等优点,是一种良好的 CO₂ 吸收剂^[29]。尽管碳酸钾与传统的胺类溶剂相比有许多优势,但其与 CO₂ 的反应动力学相对较慢,无法高效吸收 CO₂^[30]。有研究发现,在碳酸钾溶液中加入氨基酸可提高碳酸钾体系的 CO₂ 吸收速率,Hu 等^[31]将甘氨酸、亮氨酸、赖氨酸等多种氨基酸对促进碳酸钾吸收 CO₂ 效果进行比较,结果发现甘氨酸在兼顾获取原料成本的同时,可有效地促进 CO₂ 的吸收。

Li 等^[32]研究发现,在碳酸钾溶液中,碳酸钾会被水解为碳酸氢盐和羟基(式(4)),当甘氨酸加入碳酸钾溶液中,甘氨酸与羟基反应生成去质

子化的甘氨酸(式(5)),再与碳酸氢盐反应生成氨基甲酸酯(式(6)),氨基甲酸酯的浓度会随着溶液储存时间的增加而增加。在吸收 CO₂ 时,CO₂ 与去质子化的甘氨酸反应形成氨基甲酸酯(式(7)),而氨基甲酸酯不能完全水解,溶液中的氨基甲酸盐会被水解成碳酸氢盐和去质子化的甘氨酸(式(8)),氨基甲酸盐的比例随着 CO₂ 吸收时间的增加而降低^[32]。



基于碳酸钾溶液与甘氨酸共混溶液机理,通过不同的混合条件,可提高 CO₂ 的捕集效率,如表 2 所示。

表 2 不同条件下的碳酸钾与氨基酸共混溶液吸收 CO₂

Tab. 2 CO₂ absorption by potassium carbonate and amino acid blend solutions under different conditions

措施	效果	文献
在温度为 60℃ 时,将 1mol/L 的甘氨酸与 30 (wt) %碳酸钾共混	CO ₂ 的总反应速率可提高 22 倍	[33]
在 pH > 10 的停流仪中使用甘氨酸促进碳酸钾溶剂吸收 CO ₂	显著提高 CO ₂ 的吸收速率	[34]
10 (wt) %甘氨酸与 40 (wt) % ~ 45 (wt) %碳酸钾混合体系捕集 CO ₂ 进行研究	从单一碳酸钾体系 CO ₂ 回收率的 5% ~ 10% 提高到 30%	[35]

除了实验数据可支撑氨基酸可促进碳酸钾溶液捕集 CO₂ 外, Lee 等^[36] 利用 Aspen Plus 中的 ENRTL 模型建立了含甘氨酸钾的碳酸钾溶剂的热力学模型。 α_E 代表溶液中只有 CO₂ 负载(CO₂ 会溶于水以后变成碳酸根和碳酸氢根,故此为一个理想状态,式(9)), α_A 表示为从新鲜溶剂到负载溶液每摩尔 K⁺ 二氧化碳含量的增加(真实反应 CO₂ 负载情况,式(10)),由于甘氨酸钾和碳酸钾都含有 K⁺,可直接用 K⁺ 表示化学计量计算碳酸盐离子与 K⁺ 的比值(式(11)、式(12)),基于式(9 ~ 12),最终确定热力学模型 α_A 表达式,最大理论负载在 0.5 (无甘氨酸) 到 1 (全甘氨酸) 之间变化^[36]。利用回归模型预测了不同浓度甘氨酸在

K₂CO₃ 溶液体系中的 CO₂ 分压和溶解度,在实验和模拟中对比甘氨酸与碳酸钾混合体系和纯碳酸钾体系,结果发现,甘氨酸能有效地促进碳酸钾溶液中 CO₂ 的吸收,不含甘氨酸的碳酸钾的 CO₂ 分压比含甘氨酸的碳酸钾的 CO₂ 分压高一个数量级。这说明 CO₂ 气体与甘氨酸之间的驱动力对碳酸钾的促进作用更深,从而促进了该体系在液相和气相中的传质。

$$\alpha_E = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{evolved}}}{[\text{K}^+]} \quad (9)$$

$$\alpha_A = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{evolved}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{unloaded}}}{[\text{K}^+]} =$$

$$\alpha_E - \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{unloaded}}}{[\text{K}^+]} \quad (10)$$

$$[\text{K}^+] = 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{unloaded}} + [\text{Glycine}]_{\text{total}} \quad (11)$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{unloaded}}}{[\text{K}^+]} = \frac{[\text{K}^+] - [\text{Glycine}]_{\text{total}}}{2[\text{K}^+]} \quad (12)$$

$$\alpha_A = \alpha_E - \frac{1}{2} \times \left(1 - \frac{[\text{Glycine}]_{\text{total}}}{[\text{K}^+]} \right) \quad (13)$$

了解溶液的物理性质,如密度和粘度,对溶液的实际开发、设计和实施至关重要,密度和粘度是建立速率模型和确定反应速率常数的关键要求。Shaikh 等^[37] 测定了碳酸钾与甘氨酸共混溶液捕获 CO₂ 的水溶液的物理性能。实验结果分析表明,共混溶液的密度与粘度随碳酸钾和甘氨酸浓度的增加而增加,并随温度的升高而减小。密度与粘度的数据可在一定程度上从机理上探究溶液吸收 CO₂ 的性能。

在碳酸钾溶液中加入氨基酸可以解决其与 CO₂ 在动力学反应上较为缓慢的不足,但原料的增加,也使得 CO₂ 捕集成本增加。如何控制氨基酸-碳酸钾体系的原料成本,成为了此体系中较为关键的问题。

3 离子液体

自 1999 年 Blanchard 团队^[38] 首次发现离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐有较高的 CO₂ 溶解度,对于离子液体吸收 CO₂ 的研究引起了国际上的关注。

氨基酸除了可以作为碳酸钾的促进剂吸收 CO₂ 以外,还可合成氨基酸离子液体。氨基酸离子液体是一种绿色溶剂,其毒性低、有较高 CO₂

吸收能力、热稳定性好,但其具有较高的粘度和成本阻碍了它们的工业应用^[39,40]。氨基酸离子液体与 CO₂ 反应时,一个质子从氨基酸中的 N 原子转移到氨基酸中羧基的氧原子,CO₂ 的氧原子和阴离子的羧基之间共用质子^[41]。Rezaeian 等^[42]将 1-乙基-3-甲基咪唑鎓[Emim]⁺作为阳离子组分,与 Gly⁻、Ala⁻、Lys⁻、Arg⁻ 四种阴离子结合,以此考察烷基侧链长度和氨基数量对氨基酸离子液体吸收 CO₂ 的影响。结果表明,虽然氨基数量的增加有助于 CO₂ 的吸收,但有着相同氨基数的 [Emim][Gly] 与 [Emim][Ala],因 [Emim][Gly] 烷基链较短、空间位阻小,[Emim][Gly] 的 CO₂ 吸收速率大于 [Emim][Ala]。从动力学的角度来看,[Emim][Arg] 的活化能较其他三个离子液体而言最低(如表 3 所示),相对应的 CO₂ 反应速率最快,[Emim][Arg] 是四种离子液体中最适用于 CO₂ 吸收的试剂。

离子液体普遍有着较高的粘度,不利于 CO₂ 的捕集。Feng 等^[43]为了改进离子液体高粘度的问题,使用 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([emim]

表 3 四种离子液体与 CO₂ 的活化能^[42]
Tab.3 activation energy of the CO₂ Absorption by

Different ILs ^[42]	
离子液体	$E_a/(kJ\cdot mol^{-1})$
[Emim][Gly]	138.35
[Emim][Ala]	141.55
[Emim][Lys]	130.49
[Emim][Arg]	125.72

[Ac])作为氨基酸离子液体(AAILs)的稀释剂,因为其对 CO₂ 具有化学亲和力,且粘度较低,在吸收 CO₂ 后粘度的增加不明显。他们发现,AAIL+[emim][Ac]混合物具有增强的 CO₂ 吸收动力学,且在吸收 CO₂ 后其粘度的增加显著小于纯 AAILs。聚乙二醇(PEG)具有无毒性、热稳定性、极性和低成本等特点,通过改变阳离子或阴离子来用于特定的反应过程,使其具备设计性的功能溶剂和材料的特性,同时又可保持原始特性^[44],并且研究发现其具有较高的 CO₂ 溶解度和选择性^[45]。有研究者将 PEG 与离子液体混合,以提高 CO₂ 的溶解度,如表 4 所示。

表 4 PEG 与离子液体结合吸收 CO₂ 的效果

Tab.4 Effect of PEG combined with ionic liquids on absorbing carbon dioxide

化学试剂	效果	文献
胆碱与 PEG200 混合	显著提高了 CO ₂ 的吸收和解吸动力学	[46]
AAILs 与 PEG400 混合	混合液具有较高的 CO ₂ 选择性、低粘度、低挥发性	[47]
丙烯酸酯、二乙胺和溴代戊烷对聚乙二醇(PEG)进行修饰合成了 PDBr,再将 PDBr 与 KBF ₄ 进行交换反应生成 PDBF ₄	PDBF ₄ 在 1.2×10 ⁶ Pa 压力下具有 0.577 摩尔分数的 CO ₂ 吸收能力,且在 70℃ 的条件下经历在 4 个循环后与原始容量的变化小于 0.5%	[48]
[P4444][Gly] 与 PEG400 混合	混合溶剂的粘度随着 PEG400 的添加增加而降低,在 200℃ 时具有较高的热稳定性,在 60℃ 温度和 1.7×10 ⁶ Pa 压力下,CO ₂ 吸收负荷可达到 1.23mol/mol,但溶液的 CO ₂ 循环去除效率较低	[49]

虽然离子液体有着一定的 CO₂ 吸收能力,并且热稳定性好、蒸汽压小,但粘度过大是制约其工艺发展的一个重要因素,使用合适的稀释剂降低离子液体的粘度是解决其缺陷的重要方法,如何在混合稀释剂时不影响 CO₂ 的吸收能力并且控制原料成本是离子液体吸收剂的一个重点研究方向。

4 生物型吸收剂

微藻因其光合效率高、固碳性能好、生长速度快、可耐恶劣环境和较低的生产成本,可在一定程度上作为 CO₂ 的吸收剂,具有 CCUS 工艺应用前景^[50,51]。

不同的微藻种类,光合效率不同。Velea

等^[52]将电厂烟气通入微藻培养基中发现,在 35 种细菌和微藻中,小球藻在烟气培养条件下具有较高的生长速率以及较高的光合效率。小球藻的水源的生长环境极为简单,它们可以在海水或废水中种植,因此与使用其他水源的微藻相比,节省获取原料的成本^[53]。小球藻可适宜生长的 pH 为 5.5~11.5,在 pH 为 9.0 时可达到最大生长量^[54]。Tang 等^[55]发现,小球藻在 5(vol)%~20(vol)% CO₂ 浓度下具有较强的 CO₂ 固定能力,可有效去除 CO₂;在 CO₂ 浓度为 10% 时,有最大 CO₂ 固定速率,其 CO₂ 固定速率在反应第 1 天约为 0.153g·L⁻¹·d⁻¹,第 2 天迅速增加,达到大约 0.258g·L⁻¹·d⁻¹ 后趋于平缓,直到反应第 7 天 CO₂ 固定速率的最大值可达 0.260g·L⁻¹·d⁻¹^[55]。Sufia

等^[56]在蓝绿 11 (BG-11) 培养基上接种 0.015g/L 的微藻进行培养,培养条件为 10 (vol) % 的 CO₂、115 μmol·m⁻²·s⁻¹ 光强、16:8 光暗周期比。此条件下的生物量浓度为 0.7480g/L,生物固定速率可达 1.37g·L⁻¹·d⁻¹。Leflay 等^[57]在 5 (vol) % CO₂ 条件下,使用 5000m² 的管式光生物反应器下进行 CO₂ 的去除,结果表明 14d 平均 CO₂ 去除率为 17.5%,可用于 CCUS 工程技术中。

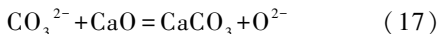
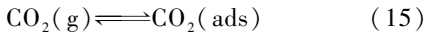
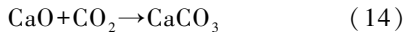
除了天然的微藻外,人工合成的生物型 CO₂ 吸收剂也具备一定的 CO₂ 捕集前景。Smerigan 等^[16]开发了一种新型生物基 CO₂ 吸收剂-微藻氨基酸盐溶液 (MAASS),发现 MAASS 的吸收能力为 1.27mol CO₂/molMAASS,是单乙醇胺的 3.4 倍,在经过多次吸收和解吸循环后,在傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪 (ATR-FTIR) 观察下,吸收前和解吸后的峰相似,溶剂组成无明显变化,MAASS 十分稳定,可有效再生。他们推算了 MAASS 的 CO₂ 捕获系统在 100 兆瓦的发电量的电厂中捕获 CO₂ 所需的总能量约为 338MWh/d,MAASS 的 CO₂ 捕获过程将消耗捕获烟气中 CO₂ 的发电量的 14%。当 MAASSCO₂ 捕获系统的吸收循环周期为 100、1000 和 5000 次时,所需的总热量分别为 1331、1276 和 1271 MWh/d。这相当于电厂热容量的 37%、35% 和 35%,MAASS 可在一定程度上用于工业中。

相比于物理、化学法捕集 CO₂,以微藻为代表的生物法节省能源、成本较低,微藻碳减排技术可行性,已经得到了初步验证^[58],但生物法目前实验室研究和理论研究居多,工业应用与中试试验较少、CO₂ 去除率较低,微藻捕集 CO₂ 后的产物和能源产物的协同合成需要进一步的研究,需要通过更大规模的示范与实践,进行市场推广与经济性的验证。

5 钙基吸收剂

钙基吸收剂是当今较为成熟的非胺类 CO₂ 吸收剂之一,CaO 基吸收剂是常用的 CO₂ 钙基吸收剂,其兼具良好的吸收效果与低廉的原料价格^[59],适用于高温环境。从宏观角度来看,CaO 基吸收剂与 CO₂ 在 600℃~800℃ 的条件下进行气固相放热反应 (式 (14));从微观角度来看,CO₂ 分子在吸收剂表面形成吸附态 CO₂ 后与 O²⁻ 反应生成 CO₃²⁻,CO₃²⁻ 最终与 CaO 反应生成 CaCO₃ (式 (15~17))^[60]。CaCO₃ 最后经过 800℃

~900℃ 的高温煅烧后释放 CO₂,以此达到循环吸收 CO₂ 的目的。



赵士林等^[61]对钙基吸收剂循环煅烧/碳酸化反应特性做了研究,结果发现前 10 次循环是碳酸化转化率衰减的主要发生阶段,之后的转化率会降至 30% 以下;并且钙基吸收剂的颗粒粒径直接影响其循环碳酸化的转化率,当粒径为 25~74 μm 时转化率可获得最大值。提高碳酸化氛围中 CO₂ 浓度,增加水蒸气体积浓度可使转化率增加;提高煅烧氛围中 CO₂ 浓度则降低转化率。除了 CaO 外,钙基吸收剂中的钠石灰也可以有效吸收 CO₂,但单一钠石灰对 CO₂ 的吸收能力有限。Ghughe 等^[62]研究了添加二氧化硅对钠石灰珠 CO₂ 吸收能力的影响,结果发现二氧化硅为制造的珠子提供了更大的强度,并提供了更好的 CO₂ 吸收能力,且在室温下 CO₂ 的吸收能力随二氧化硅添加量的增加而增加,但解吸 CO₂ 时仍需 800℃ 的高温回收钙基吸收剂。

尽管很多学者通过添加碱金属盐优化钙基吸收剂的吸收性能以及循环使用寿命,但其捕集 CO₂ 需要一个极高的温度,这加大了工业能耗,阻碍了其工业化应用。控制钙基吸收剂与 CO₂ 的反应温度成为了一个重要研究方向。

6 结论

近年来,CO₂ 吸收剂的研究正朝着绿色、经济、高效的方向发展,非胺类吸收剂的研究已取得了一定的进展。若应用于工业中,氨基酸盐吸收剂有着和醇胺类吸收剂相当的 CO₂ 吸收能力,并且不会腐蚀设备,挥发性较低,降低吸收时对大气的污染;但其解吸过程中存在着能耗较高、循环再生率低、再生时间较长使得捕集成本较高,可通过吸收剂间的复配弥补单一氨基酸盐在捕集 CO₂ 时的不足。氨基酸-碳酸钾混合体系解决了单一碳酸钾溶液吸收 CO₂ 时动力学缓慢的缺陷,在工艺上可加快 CO₂ 的吸收速度,提高 CO₂ 回收率;不过氨基酸-碳酸钾混合体系相较于传统醇胺类吸收剂而言原料成本过高,不利于大规模工业化,可通过寻找合适的吸收剂间的配比、实验温度、压力或添加固体酸催化剂来提高捕集能力,以减少

原料的用量。离子液体具有蒸汽压低、热稳定性好等优点,然而过大的粘度是限制其工艺发展的一个重要因素。尽管有部分研究者提出可用聚乙二醇降低离子液体的粘度,可是聚乙二醇-离子体系在捕集 CO₂ 中循环能力有限及 CO₂ 去除率较低,可寻找合适的化学溶剂,在不影响离子液体对 CO₂ 吸收能力的前提下降低溶液粘度。生物型吸收剂相较于物理、化学吸收剂,在捕集 CO₂ 中能耗、成本较低,污染小,而 CO₂ 去除率有待提高,可通过化学转化等手段强化 CO₂ 去除。钙基吸收剂原料获取成本低,拥有一定的 CO₂ 吸收性能,但需要在一个较高的温度环境下才可对 CO₂ 进行捕集。可通过化学手段使钙基吸收剂在低温条件下分解释放 CO₂,并且回收、利用其产生的副产物。

虽然上述几种吸收剂经过研究积累了一些实验数据,具有 CO₂ 捕集商业化潜力,但对于氨基酸盐、氨基酸-碳酸钾体系、离子液体、生物型吸收剂、钙基吸收剂的工业优化应用还需进一步试验。研究吸收剂之间如何进行联动相耦合,可以发挥各自优势,降低成本。CO₂ 吸收剂的选取对于 CO₂ 减排、推动低碳经济有着重大而深远的意义。

参 考 文 献

[1] 汪万发,李宏涛,于晓龙. 中国环境管理, 2021, 13(03): 79~85.

[2] 阳平坚,彭栓,王静,等. 中国环境科学, 2023: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20230815.001.

[3] 胡其会,李玉星,张建,等. 油气储运, 2022, 41(04): 361~371.

[4] 黄雅宁,陈梅瑛,孙自欢,等. 煤炭加工与综合利用, 2023(04): 88~92.

[5] Babar M, Mukhtar A, Mubashir M, et al. Proc. Saf. Environ. Protect., 2021, 147: 878~887.

[6] 靖宇,韦力,王运东. 化工进展, 2011, 30(S2): 133~138.

[7] 郭智,张新妙,章晨林,等. 现代化工, 2016, 36(06): 42~45.

[8] Macdowell N, Florin N, Buchard A, et al. Energy Environ. Sci., 2010, 3(11): 1645~1669.

[9] 李耀东,李振林,王辉,等. 现代化工, 2023, 43(04): 60~65.

[10] 郭超,陈绍云,陈思铭,等. 现代化工, 2014, 34(08): 107~109.

[11] Rosli A, Ahmad A L, Kiang L J, et al. J. Phys. Sci., 2017, 28(S 1): 121~144.

[12] Liang Z W, Wichitpan R, Liu H L, et al. Int. J. Greenh. Gas Control, 2015, 40: 26~54.

[13] Chai S Y W, Ngu L H, Bing S H. Greenh. Gases, 2022, 12(3): 394~427.

[14] Jing G, Zhou L, Zhou Z. Chem. Eng. J., 2012, 181-182: 85~92.

[15] 王永飞,崔丽云,丁忠伟,等. 北京化工大学学报(自然科学版), 2015, 42(03): 23~27.

[16] Smerigan A, Uludag-Demirer S, Cutshaw A, et al. J. CO₂ Util., 2023, 69: 102394.

[17] Mazinani S, Ramazani R, Samsami A, et al. Fluid Phase Equilibria, 2015, 396: 28~34.

[18] Song H J, Park S, Kim H, et al. Int. J. Greenh. Gas Control, 2012, 11: 64~72.

[19] Aronu U E, Hoff K A, Svendsen H F. Chem. Eng. Res. Design, 2011, 89: 1197~1203.

[20] 周旭萍,方梦祥,项群扬,等. 浙江大学学报(工学版), 2016, 50(02): 312~319.

[21] Holst J V, Versteeg G F, Brilman D, et al. Chem. Eng. Sci., 2009, 64(1): 59~68.

[22] Hikita H, Asai S, Ishikawa H, et al. Chem. Eng. J., 1977, 14(1): 27~30.

[23] Rangwala H A, Morrell B R, Mather A E, et al. Can. J. Chem. Eng., 1992, 70: 482~490.

[24] 张卫风,邓兆雄,王秋华,等. 中国电机工程学报, 2021, 41(11): 3676~3683.

[25] 胡一雯,丁忠伟,刘丽英. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(02): 7~11.

[26] 李亦易,孙峤昝,马琳鸽,等. 无机盐工业, 2021, 53(02): 38~41.

[27] Shen S F, Feng X X, Ren S F. Energy Fuels, 2013, 27(10): 6010~6016.

[28] Shen S F, Feng X X, Zhao R H, et al. Chem. Eng. J., 2013, 222: 478~487.

[29] Hu G, Nicholas N J, Smith K H, et al. Int. J. Greenh. Gas Control, 2016, 53: 28~40.

[30] 徐志明,王颖聪,郜时旺,等. 中国电机工程学报, 2015, 35(09): 2254~2260.

[31] Hu G, Smith K H, Wu Y, et al. Energy Fuels, 2017, 31(4): 4280~4286.

[32] Li Q Y, Bao Z H, Novruz G, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2022, 61(34): 12545~12554.

[33] Thee H, Nicholas N J, Smith K H, et al. Int. J. Greenh. Gas Control, 2014, 20: 212~222.

[34] Guo D F, Thee H, Tan C Y, et al. Energy Fuels, 2013, 27(7): 3898~3904.

[35] Smith K, Lee A, Mumford K, et al. Fuel Process Technol, 2015, 135: 60~65.

[36] Lee A, Mumford K A, Wu Y, et al. Int. J. Greenh. Gas Control, 2016, 47: 303~309.

[37] Shaikh S M, Shariff Azmi M, Bustam Mohd A, et al. J. Serbian Chem. Soc., 2014, 79(6): 719~727.

[38] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Nature, 1999, 399(6731): 28~29.

[39] Kaur G, Kumar H, Singla M, et al. Colloid. Surf. A, 2022, 642: 128661.

[40] Sistla Y S, Khanna A. Chem. Eng. J. , 2015, 273: 268~276.

[41] Zhang B, Van Duin A C T, Johnson J K. J. Phys. Chem. , 2014, 118(41) : 12008.

[42] Rezaeian M, Izadyar M, Pour A N. J. Phys. Chem. A, 2018, 122(26) : 5721~5729.

[43] Chen F F, Huang K, Fan J P, et al. AIChE J. , 2017, 64(2) : 632~639.

[44] Cecchini M, Bendjeriou A, Mnasri N, et al. New J. Chem. , 2014, 38(12) : 6133~6138.

[45] Lin H, Freeman B D. J. Mol. Struct. , 2005, 739(1-3) :57~74.

[46] Li X Y, Hou M Q, Zhang Z F, et al. Green Chem. , 2008, 10(8) :879~884.

[47] Li J, Dai Z D, Usman M, et al. Int. J. Greenh. Gas Control, 2016, 45: 207~215.

[48] Prashant S K, Prathamesh R, Wa K M, et al. New J. Chem. , 2023, 47(27) : 12944~12954.

[49] Usman M, Huang H, Li J, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2016, 55(46) : 12080~12090.

[50] 黄云, 彭虹艳, 富经纬, 等. 洁净煤技术, 2022, 28(09) : 55~68.

[51] Thomas D M, Mechery J, Paulose S V. Environ. Sci. Pollut. Res. , 2016, 23(17) : 16926~16940.

[52] Velea S, Dragos N, Serban S, et al. Roman. Biotechnol. Lett. , 2009, 14(4) : 4485~4500.

[53] Cheng J, Zhu Y, Zhang Z, et al. Bioresource Technology, 2019, 291: 121850.

[54] 郑逸, 刘宪斌, 褚强. 环境科学与技术, 2019, 42(11) : 31~39.

[55] Tang D, Han W, Li P, et al. Bioresource Technology, 2011, 102(3) : 3071~3076.

[56] Hena S, Bhatelia T, Patel H, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2023, 62(45) : 19104~19115.

[57] Leflay H, Pandhal J, Brown S. J. CO₂ Util. , 2021, 52: 101657.

[58] 郭宝文, 李煦, 宗保宁, 等. 石油学报(石油加工), 2023, 39(03) : 668~678.

[59] 薛原, 韩伟嘉, 林海雷, 等. 中外能源, 2022, 27(01) : 17~25.

[60] 赖晓玲, 周微, 臧甲忠, 等. 无机盐工业, 2023, 55(05) : 16~23.

[61] 赵士林, 刘浩, 夏雯, 等. 南京师范大学学报(工程技术版), 2013, 13(04) : 35~39.

[62] Ghuge N S, Mandal D. Ind. Eng. Chem. Res. , 2023, 62(19) : 7592~7598.

(上接第 498 页)

[22] Boddula R, Bolagam R, Srinivasan P. Ionics, 2018, 24: 1467~1474.

[23] Sun H, Liu C, Qian J, et al. Facile Synthesis of Mn₃O₄ Nanoparticles Decorated Graphene as Enhanced Performance Electrode for Supercapacitor//Advanced Functional Materials: Proceedings of Chinese Materials Conference, 2017, 18th. Springer Singapore, 2018: 109~118.

[24] Makgopa K, Raju K, Ejikeme P M, et al. Carbon, 2017, 117: 20~32.

[25] Meng S, Mo Z, Li Z, et al. J. Solid State Chem. , 2019, 274: 134~141.

[26] Jiang M, Liu Z, Hu J, et al. Diamond Relat. Mater. , 2021, 118: 108506.

[27] Jin G, Xiao X, Li S, et al. Electrochim. Acta 2015, 178: 689~698.

[28] Miankushki H N, Sedghi A, Baghshahi S. Int. J. Electrochem. Sci, 2018, 13: 2462~2473.

[29] Shen H, Huang J, Wei Y, et al. ChemistrySelect, 2019, 4(14) : 4035~4043.

[30] Zhou T, Mo S, Zhou S, et al. J. Mater. Sci. , 2011, 46: 3337~3342.

[31] Zhao X, Xu D, Liu K, et al. Appl. Surf. Sci. , 2020, 512: 145746.

[32] Wang L, Li Y, Han Z, et al. J. Mater. Chem. A, 2013, 1(29) : 8385~8397.

[33] Gao M, Wu X, Qiu H, et al. RSC Adv. , 2018, 8(37) : 20661~20668.

[34] Huang Z, Li S, Li Z, et al. J. Alloys Compd. , 2020, 830: 154637.

[35] Kumaresan L, Harshini K S, Amir H, et al. J. Alloys Compd. , 2023, 942: 169121.

[36] Lin Y, Su S, Cui Y, et al. J. Mater. Sci. Mater. Electron. , 2023, 34(16) : 1308.

[37] Wu H, He D, Wang Y. Mater. Lett. , 2020, 268: 127613.

[38] Chen R, Zhitomirsky I. Mater. Lett. , 2023, 335: 133811.