2023年 4月

燃煤电厂烟气 CO₂ 化学吸收捕集液-液两相 吸收剂开发进展

林海周1,吴大卫1,范永春1,罗必雄2,裴爱国3,方梦祥4

(1.中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司,广东广州 510663;2.中国电力工程顾问集团有限公司,北京 100120;3.中国能源建设股份有限公司,北京 100022;4.浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

摘 要:燃烧后化学吸收技术是现阶段最成熟的燃煤电厂烟气 CO₂捕集技术之一。由于传统的胺基 吸收剂再生能耗较高,不利于化学吸收碳捕集技术的推广应用。液-液两相吸收剂能大幅降低再生 能耗,具备替代传统吸收剂的前景。综述了两相吸收剂的技术特点和研发进展,根据吸收剂组成将两 相吸收剂分成混合胺型两相吸收剂(活性胺+三级胺分相剂+水)、有机溶剂型两相吸收剂(活性胺+ 有机溶剂分相剂+水)和无水型两相吸收剂(活性胺+三级胺/有机溶剂分相剂)3 种类型,重点对这 3 种类型两相吸收剂的分相行为、能耗、黏度、吸收负荷等特性进行分析。其中有机溶剂型两相吸收剂 在能耗(1.5~3.2 GJ/t)、黏度(可控制在 20 mPa · s 以下)和成本(有机溶剂分相剂+水更具成本潜力) 等方面优势相对更明显。两相吸收剂作为新型吸收剂,相比传统胺吸收剂在工业应用方面仍存在富 相黏度较高、吸收剂成本较高、分相稳定控制难等较多挑战。为加快两相吸收剂的工程应用,未来需 要在低能耗配方体系优化、降低富相黏度和吸收剂损耗、提升分相控制能力以及开展长周期运行测 试,提升工艺稳定和可靠性等方面开展更深入研究。

关键词:二氧化碳捕集;化学吸收法;液-液两相吸收剂;工业应用;再生能耗;黏度

中图分类号:X701.7;TQ028.1 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2023)04-0021-10

Development progress of liquid-liquid biphasic solvents for carbon dioxide chemical absorption capture from flue gas of coal-fired power plants

LIN Haizhou¹, WU Dawei¹, FAN Yongchun¹, LUO Bixiong², PEI Aiguo³, FANG Mengxiang⁴

(1. China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China; 2. China Power

Engineering Consulting Group Co., Ltd., Beijing 100120, China; 3. China Energy Engineering Co., Ltd., Beijing 100022, China;

4. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract:Post-combustion chemical absorption is one of the most mature technologies for CO_2 capture from coal-fired power plants. However, the high energy consumption for regeneration of traditional amine-based solvents is not conducive to the commercial application of chemical absorption technology. Liquid-liquid biphasic solvents, which can greatly reduce the regeneration energy consumption, have the prospect of replacing traditional solvents. The technical characteristics and solvents development of liquid-liquid biphasic solvents were reviewed in this paper. The liquid-liquid biphasic solvents can be divided into three types according to the composition, namely blending amine type (active amine + tertiary amine phase separation agent + water), organic solvent type (active amine + organic solvent phase separation agent + water) and water-free type (active amine + tertiary amine/organic solvent phase separation agent). The analysis focused on the phase separation behavior, energy consumption, viscosity and CO_2 absorption load of three different type biphasic solvents. Among them, organic solvent type biphasic solvents have more advantages in regeneration energy consumption (1.5–3.2 GJ/t), viscosity (can be controlled below 20 mPa \cdot s), and cost (organic solvent phase separation agent + water shows better potential in cost). As a new

收稿日期:2023-04-01;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.RM23040101

作者简介:林海周(1989—),男,广东汕头人,高级工程师,博士。E-mail:linhaizhou@gedi.com.cn

通讯作者:范永春(1976—),男,广东佛山人,教授级高级工程师。E-mail:fanyongchun@gedi.com.cn

引用格式:林海周,吴大卫,范永春,等.燃煤电厂烟气 CO,化学吸收捕集液-液两相吸收剂开发进展[J].洁净煤技术,2023,29

(4):21-30.

LIN Haizhou, WU Dawei, FAN Yongchun, et al. Development progress of liquid-liquid biphasic solvents for carbon dioxide chemical absorption capture from flue gas of coal-fired power plants [J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(4):21-30.



移动阅读

基金项目:中国电力工程顾问集团有限公司重大科技专项资助项目(GSKJ3-J02-2021)

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

type of solvent, liquid-liquid biphasic solvents still face many challenges in industrial application compared to traditional solvents, such as high viscosity of rich phase, high cost of solvents and difficult in phase separation control, etc. In order to accelerate the industrial application of biphasic solvents, it is necessary to carry out more in-depth research on optimizing the formula system with low energy consumption, reducing the rich phase viscosity and the loss of solvents, improving the phase separation control ability and carry out long cycle operation tests to improve process stability and reliability.

Key words: CO2 capture; chemical absorption; liquid-liquid biphasic solvents; industrial application; regeneration energy consumption; viscosity

0 引 言

CO₂捕集、利用与封存技术(CCUS)是将 CO₂从 工业过程、能源利用或大气中分离出来,加以利用或 注入地层以实现 CO₂永久减排的技术^[1]。CCUS 通 过捕集、运输、利用和封存环节,可大幅降低大气中 碳排放,是实现碳中和目标的重要技术路线。燃煤 电厂是我国稳定可靠的电力供应源,在碳中和目标 下新型电力系统建设仍将发挥重要作用,为实现碳 中和目标,CCUS 将是燃煤电厂发展不可或缺的技 术支撑^[1]。

针对燃煤电厂 CO₂捕集,主要有燃烧后捕集、燃烧前捕集和富氧燃烧捕集三大技术。近十余年来,从 2008 年华能北京高碑店热电厂 3 000 t/a 碳捕集项目到 2021 年国家能源集团国华锦界电厂 15 万 t/a 碳捕集项目,我国已建成了多个不同规模的燃煤电厂碳捕集项目,我国已建成了多个不同规模的燃煤电厂碳捕集项目等大型项目正在建设中。这些燃煤电厂 60 万 t/a 碳捕集项目等大型项目正在建设中。这些燃煤电厂 碳捕集项目绝大多数采用燃烧后化学吸收法碳捕集 技术,主要是由于燃烧后化学吸收法具有工艺简单、易于放大等优点,现阶段及未来较长时间内燃烧后 化学吸收法都将是应用规模最大、应用数量最多的 燃煤电厂碳捕集技术。

化学吸收法碳捕集技术在众多燃煤电厂碳捕集 技术工业化应用进程最快,但仍存在能耗高、运行成 本高、投资成本高等问题,直接影响化学吸收技术的 推广应用^[2]。针对这些问题,开展低能耗吸收剂和 工艺研发是关键^[3-4],其中吸收剂是整个化学吸收 法碳捕集技术的核心和基础。早期碳捕集吸收剂采 用一乙醇胺(MEA)等单一组分,再生能耗在 3.8 GJ/t左右。目前工业应用上已形成以2-氨基-2-甲基-丙醇(AMP)、哌嗪(PZ)等胺组分复配的第 二代混合胺吸收剂,再生能耗降至 3.0 GJ/t 左右。 为进一步降低化学吸收法碳捕集能耗和成本,新型 碳捕集吸收剂研发受到重视,其中两相吸收剂、少水 吸收剂、离子液体吸收剂等新型吸收剂具有良好的 应用前景^[2-3]。 笔者主要介绍两相吸收剂这类新型吸收剂的研 究进展,简述两相吸收剂的分类和工艺,重点对比分 析不同类型液-液两相吸收剂的组成、能耗、黏度、 分相行为等特性,指出当前液-液两相吸收剂在工 业应用面临的挑战并提出未来研发重点,为液-液 两相吸收剂的发展和应用提供参考。

1 两相吸收剂特点与工艺

两相吸收剂是指吸收剂在吸收烟气中 CO₂后可 发生分相,按分相后相态有液-液分相和液-固分 相,其中液-固分相型吸收剂在输送和再生工艺设 计较复杂,关注较少^[5]。本文主要关注液-液分相 型吸收剂,根据液-液分相的触发点可分为加热后 分相和不需加热分相,前者也称热致型两相吸收剂, 后者称为自发型两相吸收剂^[6],特点见表1。

表1 两相吸收剂特点

biphasic solvents
1

两相吸收剂	工艺	经过贫富液换热 器的溶液	节能效果
热致型	加热后分相	贫相+富相	一般
自发型	吸收后分相	富相	较好

热致型两相吸收剂主要由亲脂性胺溶液构成, 其分相原理是利用亲脂性胺分子中疏水烷基和亲水 烷基与水分子氢键作用强弱受温度影响从而控制分 相,高于某一温度时氨基与水之间氢键断裂导致 液-液分相^[7]。热致型两相吸收剂为吸收后加热分 相工艺,如图1所示,富液经贫富液换热器加热形成 CO₂贫相和CO₂富相,仅富相进入解吸塔,降低进入 解吸塔的溶液量,从而减少再沸器负荷。然而,由于 贫相也经过贫富液换热器加热,这一过程消耗了额 外热量,还需冷却,使吸收后加热分相工艺的节能效 果不突出^[8]。

自发型两相吸收剂在吸收 CO₂后分为 CO₂贫相 和 CO₂富相^[9],为吸收后分相工艺,如图 2 所示。仅 需将富相送入贫富液换热器和解吸塔,可有效减少 再生能耗,近年来受到关注,因此两相吸收剂一般也 指自发型液-液两相吸收剂,本文重点介绍这一类 型两相吸收剂。



图1 热致型两相吸收剂工艺

Fig.1 Process flow of thermomorphic biphasic solvents



图 2 自发型两相吸收剂工艺 Fig.2 Process flow of spontaneous biphasic solvents

2 两相吸收剂特性

两相吸收剂在吸收 CO₂后可发生分相,其组成 主要包括活性胺、分相剂和助剂,其中活性胺作为吸 收 CO₂的主体,通常为含有吸收速率较快的伯氨基 或仲氨基的胺,分相剂在活性胺吸收 CO₂后形成第 二相,一般为三级胺或有机溶剂。助剂可为水或有 机溶剂,主要作为活性胺吸收 CO₂分相后的溶 剂^[10]。近年来两相吸收剂相关研究^[9,11-36]见表 2, 根据分相剂和助剂的不同,可分为混合胺型(含 水)、有机溶剂型(含水)和无水型。混合胺型两相 吸收剂的分相剂主要为反应速率较慢的三级胺,有 机溶剂型两相吸收剂利用有机溶剂替代部分水作为 分相剂,无水型两相吸收剂则采用有机溶剂完全替 代水。

2.1 混合胺型两相吸收剂

混合胺型两相吸收剂是由反应速率较慢的三级 胺作为分相剂,其分相机理与 CO₂与活性胺和分相 三级胺的反应进程有关,CO₂吸收前期,CO₂主要与 活性胺反应生成离子形态的氨基甲酸盐;吸收后期, 部分三级胺分相剂参与 CO₂反应,生成碳酸氢盐。 氨基甲酸盐、碳酸氢盐及质子化胺带电荷能与水之 间产生较强的离子-偶极键作用,从而溶解富集于 水相中,而未参与反应的三级胺和少量活性胺分子 因极性较弱而形成有机相^[37]。

典型的分相剂三级胺有二乙基乙醇胺 (DEEA)、N,N-二甲基环己胺(DMAC)和五甲基二 乙烯三胺(PMDETA),其中DEEA分相特性最突出, 形成了较多两相吸收剂组合。徐志成等^[11]发现了 2 mol/L 1,4-丁二胺(BDA)和4 mol/L DEEA可组 成两相吸收剂。吸收后,97.4%的 CO₂分布在下层 富液中,富液负荷达 3.3 mol/kg(以 CO₂计,下同), 其中91%的 CO₂以氨基甲酸根形式存在,剩余以自 由态 CO₂以及碳酸根、碳酸氢根形式存在。YE 等^[12]筛选了约 50 种以 DEEA 和 DMCA 为分相剂的 两相吸收剂。结果表明 1 mol/L 三乙烯四胺 (TETA)与4 mol/L DEEA 形成的两相吸收剂效果 最好,反应时间为 60 min 时,分相比例为 62%,富液 负荷达到 4.5 mol/L,能耗相比 MEA 吸收剂下降 30%以上,其中反应热下降 15%,显热下降 50%。

Table 2 Components and characteristics of typical biphasic solvents

年第	\$4\$	朝											法	净	煤	技	术										第 29 卷
文献	[11]	[12]	[13-14]	00 [15]	[16]	[17]	[18]	[18]	[19]	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[26]	[27]	[6]	[28]	[29]	[30]	[28]	[31]	[32]	[33]	[34] [35]	[36]
黏度(40℃)/(mPa·s)	1	I	I	目 5.00~9.00, 富相 26.00~114.	I	富相 41.20	富相 541.00	富相 152.00	1	富相 1.81~8.86		富相 25.00	I	轻相 3.35, 富相 12.03	富相 17.50	I	I	I	富相~30.00	富相 13.10	富相大于 35.00	富相~100.00	轻相~2.00,富相~10.00	富相 16.42	富相 37.14	— 富相 13.92	富相 39.40
循环负荷	1.20 mol/kg			轻		0.30 mol/mol	1.85 mol/L	4.28 mol/L	1.20~2.50 mol/kg	0.90 mol/mol	0.80 mol/mol		2.48 mol/kg	0.31 mol/mol	3.77 mol/L		1.0 mol∕mol		1.70 mol/kg		2.70 mol/kg	1.75 mol/kg	2.09 mol/kg	1.50 mol/kg	$\sim 0.40 \text{ mol/mol}$	2.68 mol/kg ~0.50 mol/mol	1.20 mol/mol
富液负荷	3.30 mol/kg	4.50~4.80 mol/L	~5.00 mol/kg	1.00~2.95 mol/kg	1.39 mol/mol	0.75 mol/mol	7.38 mol/mol	5.29 mol/L	1	1.26 mol/mol	1.00 mol/mol	6.54 mol/L	2.80 mol/kg	l mol/mol(2 mol/kg)	4.23 mol/L		1.40 mol/mol	3.88 mol/L	~2.50 mol/kg	4.92 mol/L	2.99 mol/kg	~3.60 mol/kg	3.49 mol/kg	2.44 mol/kg	1.06 mol/mol	4.56 mol/kg 0.88 mol/mol	1.75 mol/mol
再生能耗	1	比 30% MEA 低 30%以上	$2.20 \sim 2.40 \text{ GJ/t}$	$2.20 \sim 2.58 \text{ GJ/t}$	220% MEA,解吸焓或降低 63.3%	2.07 GJ/t	ట相比 30% MEA 下降 17.7%	赎相比 30% MEA 下降 66.2%	2.40~3.30 GJ⁄t	2.74 GJ⁄t	I	2.14 GJ⁄t		3.10 GJ/t 0.51	1.56 GJ/t	l比 5 mol/L MEA 降低 60%	I	2.67 GJ/t	2.62 GJ⁄t	1.81 GJ/t	1.75 GJ⁄t	2.55 GJ⁄t	2.69 GJ/t	2.33 GJ/t	2.84 GJ⁄t	1.94 GJ/t 显热和蒸发热分别下降	63.1% 利1 94.8% 1.66 GJ/t
分相比例/%	~ 80.0	$62.0 \sim 88.0$	$47.0 \sim 75.0$	$\sim\!40.0\!\sim\!80.0$	45.0 相比	65.0	38.0 显素	59.6 显表	45.0~50.0	58.0	I	42.0		46.1	55.8	-	60.0	49.1	$60.0 \sim 71.0$	39.0	74.0	$44.0 \sim 47.0$	~58.5	55.9	~ 30.0	~45.0 56.8	49.6
吸收剂成分比例	2 mol/L-4 mol/L	14.6%-46.9%-38.5%(质量分数)	2 mol/L-5 mol/L	25%-50%-25%(质量分数)	20%-40%-40%(质量分数)	1 mol/L-3 mol/L	2 mol/L-3 mol/L	0.5 mol/L-1.5 mol/L-3.0 mol/L	30% MEA,20%~60%正丙醇(质量分数)	20%-40%-40%(质量分数)	30%-30%-40%(质量分数)	30%-50%-20%(质量分数)	30%-40%-30%(质量分数)	30%-40%-30%(质量分数)	30%/7%-33%-30%(质量分数)	5 mol/L-4 mol/L	20%-40%-40%(质量分数)	4 mol/L-5 mol/L	12%/22%-40%-26%(质量分数)	1 mol/L-4 mol/L-2 mol/L	30%-30%-40%(质量分数)	12%/22%-50%-16%(质量分数)	10%/15%-40%-35%(质量分数)	2.0 mol/L-2.0 mol/L-3.5 mol/L	1 mol/L DMAPA, NHD: 水体积比=8:2	5 mol/L 1.7 mol/L MEA ,0.3 mol/L AMP ,	DMSO:PMDETA体积比=4:6 1 mol/L AEEA,DMSO:PMDETA体积比=4:6 积比=4:6
类型 吸收剂成分	BDA-DEEA-水	TETA−DEEA− <i>λ</i> K	MAPA−DEEA−⊅k	混合 AEEA-DEEA-水	胺型 DETA-DMAC-水	TETA-DMAC-7K	DETA-PMDETA-7k	DETA/AMP-PMDETA-7k	MEA-正丙醇-水	AEP-正丙醇-水	DETA-正丙醇-水	DETA-正丙醇-水	MDEA-正丁醇-水	MAE-正丁醇-水	DMEA/PZ-正丁醇-水	MAE-环丁砜-水	有机 _{※浏刑} DETA-环丁砜-水	疳™垩 MEA−环丁砜−水	MEA/AMP-环丁砜-水	TETA-DEEA-环丁砜-水	TEPA-DGME-水	MEA∕AMP-DEGDME-水	MEA∕AEEA-DEGDME -水	MAE∕3DMA1P-DEGDME −水	DMAPA-NHD-1/k	MAE-DEGDME MEA/AMP-DMSO-PMDETA	无水型 AEEA-DMSO-PMDETA

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

PINTO 等^[13-14] 研究了 2 mol/L 3-甲氨基丙胺 (MAPA)和5 mol/L DEEA 组成的两相吸收剂,该吸 收剂在 40 ℃、10 kPa CO₂分压时,分相比例为 54%, 富液负荷约5 mol/kg,再生热负荷低至 2.2~2.4 GJ/t (以 CO₂计,下同)。刘飞^[15]研究了质量分数 25% 羟乙基乙二胺(AEEA)和 50% DEEA 组成的两相吸 收剂特性,富液负荷由 1.0 mol/kg 增至 2.95 mol/kg 时,分相比例由约 40% 提高至约 80%,富液黏度由 26 mPa · s 增至 114 mPa · s,再生能耗为 2.58 GJ/t。 进一步研究发现,提高 AEEA 浓度可提高吸收速率 和吸收负荷,而 DEEA 浓度越高,则 CO₂解吸速率和 循环容量 越大,优化胺浓度可将再生能耗降 至2.2 GJ/t。

刘练波等^[16]研究了 20%二乙烯三胺(DETA)+ 40% DMAC 两相吸收剂的碳捕集特性,吸收剂在 CO,吸收负荷达 0.94 mol/mol 后发生分相。富相 中,DETA 含量随负载升高而逐渐升高,DMAC 含量 随负载增大而逐渐减小,总负载为 1.39 mol/mol 时 富相占比约45%,CO,分布占比达97%。在120 ℃ 解吸条件下,相比 20% MEA,该两相吸收剂单位 CO₂解吸焓变降低 63.3%。ZHANG 等^[17] 发现 TETA+DMAC 两相吸收剂在低 CO,负荷时保持两相 行为,吸收 CO,初期,TETA 的伯氨基先参与反应,之 后仲氨基再参与反应,随 TETA 消耗, DMCA 逐渐从 上相转移至下相。该两相吸收剂 CO,吸收容量 比 MEA 高 70%,再生能耗可低至 2.07 GJ/t,富相黏 度为 41.2 mPa · s。ZHOU 等^[18,38] 研究了以 PMDETA 为分相剂、DETA 为活性胺的两相吸收剂, 在吸收 CO,过程中, DETA 与 CO,反应生成两性离 子,而 PMDETA 则对两性离子进行去质子化生成 HCO₃/CO₃²⁻, PMDETA 作为质子受体促使 DETA 形 成高 CO2吸收容量, HCO3/CO32浓度提高促使 PM-DETA 形成分相。由于该体系中水含量较少,导致 富相黏度较高,在通过添加空间位阻胺 AMP 进行调 配后,吸收剂的循环负荷由 1.85 mol/L 提升至 4.28 mol/L, 富相黏度可从 541 mPa · s 降至 152 mPa \cdot s_o

混合胺型两相吸收剂作为较早研发的两相吸收 剂,以较低能耗(2.0~2.6 GJ/t)引发关注。由于混 合胺型两相吸收剂主要采用活性胺+三级胺分相 剂,总胺浓度占比较高,一般在 60%以上,甚至 80% 以上,提升了吸收剂成本,此外较高的总胺浓度更易 导致吸收剂的胺挥发和降解,分相后富相黏度较大, 进一步增加成本,影响其进一步工业应用。

2.2 有机溶剂型两相吸收剂

近年来,有机溶剂型两相吸收剂受到重视,典型 的有机溶剂型两相吸收剂配比和吸收特性见表 2。 该类型吸收剂通过利用有机溶剂替代部分水作为分 相剂,活性胺吸收 CO₂后发生分相,其分相机理主要 利用有机溶剂的盐析效应,即活性胺与 CO₂反应的 氨基甲酸盐、HCO₃/CO₃⁻等产物提升了水溶液中离 子强度,导致有机溶剂被排挤出水相并因分子间作 用力形成有机相^[28]。相比混合胺型两相吸收剂,有 机溶剂型两相吸收剂可大幅减少有机胺使用,在吸 收剂成本、氨逃逸控制等方面更具潜力。

有机溶剂的筛选是开发有机溶剂型两相吸收剂 的关键。由表2可知,醇类、醚类和环丁砜是较有效 的选择。对于醇类, ZHANG 等^[39]分析了甲醇、乙 醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇5种醇对 MEA 吸收 CO, 分相的影响,发现正丙醇、异丙醇、叔丁醇在一定浓 度比例下可产生分相,进一步筛选出了 MEA-正丙 醇两相吸收剂。WANG 等^[19]研究了 MEA-正丙醇 两相吸收剂对 CO,的吸收特性和再生能耗,发现相 比 MEA 溶液,添加正丙醇后有效提高了吸收 CO,的 传质系数,此外,随着正丙醇质量分数由 20%提高 至 60%, CO, 吸收循环容量由 1.2 mol/kg 增加至 2.5 mol/kg,再生能耗由 3.3 GJ/t 降至 2.4 GJ/t。沈 丽^[20]开发了由 20% N-氨乙基哌嗪(AEP)+40%正 丙醇组成两相吸收剂,分相比例为58%,富液负荷 和循环负荷分别达 1.26 mol/mol 和 0.90 mol/mol,显 著高于 MEA 溶液,再生能耗为 2.74 GJ/t,且富相黏 度低于 10 mPa · s。LI 等^[21]发现烷基多元胺 DETA 和 TETA 与醇类溶液吸收 CO2后易于形成分相,且 具有较高的 CO, 吸收负荷。WANG 等^[22] 优化了 DETA 和正丙醇的配比,在 30% DETA+50% 正丙醇 的组合下,分相后富相体积占比为42%,富相负荷 达 6.54 mol/L,富相黏度为 25 mPa · s,经评估再生 能耗低至 2.14 GJ/t。

由于正丙醇沸点较低且饱和蒸汽压较高,一些研究者选择了以沸点较高和饱和蒸汽压较低且水溶性较好的醇类如丁醇为分相剂。YANG等^[23]研究了N-甲基二乙醇胺(MDEA)与C₄~C₆醇水溶液的共溶效应,发现MDEA与正丁醇组成的两相吸收剂在初始吸收速率、循环容量和再生性方面均明显优于30%MEA溶液。WANG等^[24]开发了由30%二级胺N-甲基单乙醇胺(MAE)与40%正丁醇水溶液组成的两相吸收剂,吸收性能良好,富相分相比例为46.1%,富液负荷和循环负荷分别达0.51 mol/mol和0.31 mol/mol,同时富相黏度为12.03 mPa·s,经

计算评估,再生能耗为 3.1 GJ/t,相比 30% MEA 的 4.75 GJ/t 下降约 35%。经测试吸收剂经 8 次循环 吸收和解吸后性能仍保持稳定,整体应用潜力较好。 WANG 等^[25]认为两相吸收剂由于仅有富相溶液进 入解吸塔,在降低显热和潜热方面效果明显,降低反 应热是进一步降低整体再生能耗的关键,故选择以 反应热更低的三级胺加活化剂作为胺吸收剂,开发 二甲基乙醇胺(DMEA)/PZ+正丁醇水溶液的两相 吸收剂。结果表明,该吸收剂反应热低至 1.17 GJ/t,整体再生能耗低至 1.59 GJ/t,为现有文献报道的最 低能耗值,该吸收剂的富相负荷达 4.23 mol/L,循环 负荷达 3.77 mol/L,富相黏度为 17.5 mPa · s,富相 腐蚀速率仅为 MEA 富液的 1.35%。

环丁砜作为一种常用的工业溶剂,沸点高,对酸 性气体溶解性较好,目前广泛应用于天然气净化脱 酸,研究表明环丁砜可作为两相吸收剂的分相剂,有 很好的兼容性,与 MEA、MAE、1-氨基-2-丙醇(1-AP)、2-氨基-1-丙醇(2-AP)、3-氨基-1-丙醇(3-AP)、二乙醇胺(DEA)、DETA 和 TETA 等多种有机 胺的混合水溶液吸收 CO,可形成分相^[26-27,40]。 WANG 等^[9]研究了 MEA 与环丁砜两相吸收剂,发 现环丁砜对酸性气体有很强的亲和性,使该吸收剂 吸收 CO,速率提高了 2.7 倍,富液负荷达 3.88 mol/L, 因环丁砜密度更大,分相后富 CO,相在上层,环丁砜 相在下层,经 Aspen 模拟计算评估,再生能耗为 2.67 GJ/t,相比 30% MEA 吸收剂的 3.85 GJ/t,降低 约 31%,其中显热和潜热分别降低 62.4%和 47.9%。 LIU 等^[28]在 MEA/AMP 混合胺吸收剂基础上添加 了环丁砜形成了两相吸收剂,富液负荷和循环负荷 分别达 2.5 mol/L 和 1.7 mol/L, 再生能耗为 2.62 GJ/t,富相黏度约 30 mPa · s。WANG 等^[29]采 用环丁砜对 TETA-DEEA 两相吸收剂进行调控,添 加环丁砜后,分相后富 CO,相比例由 83%降至 39%, 富相 CO,负荷由 3.10 mol/L 提高至 4.92 mol/L, DEEA 和环丁砜共同作为分相剂,主要分布在上层 有机相,而 TETA 则均集中在下层富相。该吸收剂 富相黏度较低,为13.1 mPa·s,再生能耗则降至 1.81 GJ/t_o

高沸点的水溶性乙二醇醚类作为两相吸收剂分 相剂应用前景良好。WANG 等^[30]以伯仲四元胺四 乙烯五胺(TEPA)为活性胺,测试了 11 种不同类型 有机溶剂作为分相剂的效果,筛选出二乙二醇单甲 醚(DGME)作为分相剂,该组合的吸收容量相对较 大,达 2.99 mol/kg,在 130 ℃ 解吸循环容量达 2.7 mol/kg,经计算评估,再生能耗低至 1.75 GJ/t, 但富相黏度超过 350 mPa·s。方梦祥等^[28,31-32]先 后研究了多种以二乙二醇二甲醚(DEGDME)为分 相剂的两相吸收剂,采用的活性胺吸收剂包括 MEA/AMP、MEA/AEEA、MAE/3DMA1P,均具有良 好的分相特性、吸收负荷和再生能耗,分相比例在 40%~60%,循环负荷在 1.5~2.1 mol/kg,再生能耗 在 2.3~2.7 GJ/t,其中 MEA/AEEA、MAE/3-二甲氨 基-1-丙醇(3DMA1P)与 DEGDME 的富液黏度低于 20 mPa·s。QIU等^[33]以聚乙二醇二甲醚(NHD)为 分相剂、3-二甲胺基丙胺(DMAPA)为活性胺开发了 两相吸收剂,NHD 比例降低可提高吸收容量,并降低分 相比例和富液黏度,DMAPA 浓度为 1 mol/L,NHD 和 水体积比例为 8 : 2 时,富相比例为 30%,黏度为 37.14 mPa·s,经计算评估再生能耗为 2.84 GJ/t,相比 30% MEA 下降 42%。

以醇类、环丁砜和乙二醇醚类等有机溶剂为分 相剂的两相吸收剂,对多种活性胺均具有较好的兼 容性。由表2可知,该类型两相吸收剂能耗分布在 1.5~3.2 GJ/t,降低能耗方面潜力更大,同时富相黏 度更易控制在20 mPa·s以下,此外,环丁砜、丁醇 和 DEGDM 等有机溶剂工业应用较广,成本相对较 低,因此有机溶剂型两相吸收剂的应用前景更广阔。

2.3 无水型两相吸收剂

含水的两相吸收剂富相的解吸能耗中反应热占 比在 50%~80%,显热和潜热占比在 20%~50%^[25]。 由于水的比热容和蒸发焓相较有机溶剂高,采用有 机溶剂完全替代水开发无水两相吸收剂可进一步降 低再生能耗。BARZAGLI 等^[41]研究表明 MAE 和乙 基羟乙胺(EAE)均能与二乙二醇二乙醚 (DEGDEE)形成无水两相吸收剂,吸收 CO2后生成 的氨基甲酸盐均集中于下层富相,此外富相中还包 含一定量质子化胺、自由胺及少量 DEGDEE 溶剂, 由于吸收剂不含水,降低了再生能耗和腐蚀 性。SHEN 等^[34]测试了 24 种烷醇胺+乙二醇醚非 水吸收剂,其中发现 MAE+DEGDME 组成的非水两 相吸收剂具有出色的 CO, 捕集性能, 分相比例为 45%, 富液负荷达 4.56 mol/kg, 循环负荷达 2.68 mol/kg, 再生能耗低至 1.94 GJ/t。ZHOU 等^[35-36]采用有机溶剂二甲基亚砜(DMSO)替代水, 开发了以三级胺 PMDETA 为分相剂的无水两相吸 收剂。由于 DMSO 极性较高而 PMDETA 极性较 低, MEA/AMP 或 AEEA 活性胺吸收 CO,产生氨基 甲酸盐和碳酸盐,这些产物与 DMSO 通过氢键作用 更易溶解在 DMSO 而形成分相,上层轻相中主要为 PMDETA 和少量 DMSO,采用 DMSO 替代水后吸收

26

剂仍保持较高的 CO₂吸收容量,其中 AEEA 为活性 胺时,富液负荷和循环负荷分别为 1.75 和 1.20 mol/mol,再生能耗为 1.66 GJ/t,同时富相黏度 和腐蚀性均较低。

由表2可知,无水两相吸收剂能耗在2.0 GJ/t 以下,腐蚀性较低,具备工业应用优势,但有机溶剂 完全替代水,吸收剂成本相应增加,此外燃煤电厂脱 硫后的烟气一般为湿烟气,携带的水进入吸收剂可 能会对吸收剂性能产生影响,因此对吸收剂和工艺 系统的水平衡管理要求更高。

3 工业应用挑战

3.1 再生能耗

传统 30% MEA 吸收剂再生能耗约 3.8 GJ/t,折 合低压蒸汽消耗约 1.8 t/t,加装碳捕集系统对燃煤 电厂的运行和盈利影响重大。两相吸收剂再生能耗 如图 3 所示,混合胺型、有机溶剂型和无水型两相吸 收剂降低能耗效果良好,其中有机溶剂型和无水型 两相吸收剂潜力更大,可将再生能耗降至 2.0 GJ/t 以 下,对应的低压蒸汽消耗少于 0.95 t/t,可节省大量 蒸汽消耗,降低捕集成本。未来两相吸收剂开发在 能耗要求方面除降低蒸汽耗量,还需降低蒸汽品位, 对此解吸速率较快、再生能耗低的三级胺在两相吸 收剂配方优化中将发挥重要作用。



Fig.3 Regeneration energy consumption of biphasic solvents

3.2 黏度

单相胺吸收剂的富液一般黏度很低,40 ℃时一 般在 5 mPa · s 以下。两相吸收剂富相中一般因氨 基甲酸盐和碳酸盐的浓度较高而导致黏度较高,且 黏度会随吸收 CO₂负荷的增加而提高。黏度过高将 增大对塔器高度、换热器面积、泵功率等的需求,导 致设备投资增加,提升捕集成本。两相吸收剂富相 黏度如图 4 所示,部分两相吸收剂富相黏度可高达 500 mPa · s 以上,而通过筛选合适配方可将富液黏 度控制在 50 mPa · s 以下,部分在 20 mPa · s 以下, 其中有机溶剂型两相吸收剂 CO₂富相更易实现低黏 度。富相黏度影响因素很多,氨基甲酸盐的氢键作 用相比碳酸盐更强烈,更易导致黏度增加^[42],在两 相吸收剂配方开发时适当引入空间位阻废^[18]或三 级废^[32]对降低富相黏度有促进作用,详细的富相黏 度影响机制和降低富相黏度方法仍有待深入研究。



图 4 两相吸收剂富相黏度



3.3 吸收分相

两相吸收剂吸收 CO₂过程中开始发生分相时单 位吸收剂吸收的 CO₂量称为临界负荷,这取决于活 性胺与 CO₂反应生成产物氨基甲酸盐和碳酸盐与分 相剂的相互作用,若临界负荷较低,则吸收剂未达到 较高吸收负荷时便发生分相,将影响吸收塔中吸收 CO₂的传质效果,甚至可能存在由解吸塔解吸的富 相与轻相重新混合成吸收剂时因富相中残留的氨基 甲酸盐和碳酸盐而无法重新变为单相。因此,临界 负荷需接近吸收终止负荷(饱和吸收容量)。LIU 等^[40]分析了多种胺与环丁砜组成的两相吸收剂的 临界负荷与吸收终止负荷,胺-环丁砜基两相吸收 剂临界负荷与吸收终止负荷见表3,可知 MAE 和 1-AP 的临界负荷与吸收终止负荷更接近,更有利于 工业应用。此外,吸收剂在工业烟气碳捕集运行过 程中,吸收剂中的水可能因蒸发或水汽凝结导致各 组分浓度偏离设计配方,这种波动会影响分相行为, 包括分相临界负荷点和分相时间,因此,在长时间工 业应用过程中对吸收剂组分管理要求更高。

表 3 胺--环丁砜基两相吸收剂临界负荷与吸收终止负荷^[40]

 Table 3 Critical loading and saturation loading of amine/sulfolane-based biphasic solvents^[40]

两相吸收剂	临界负荷/	吸收终止负荷/
(4 mol/L/5 mol/L)	$(\operatorname{mol} \cdot \operatorname{mol}^{-1})$	$(\mod \cdot \mod^{-1})$
1-AP/环丁砜	0.424	0.499
2-AP/环丁砜	0.397	0.501
3-AP/环丁砜	0.279	0.529
MAE/环丁砜	0.413	0.506
DEA/环丁砜	0.190	0.410

3.4 吸收剂损耗

吸收剂损耗将导致碳捕集运行性能下降,对吸收剂的净化复原以及吸收剂的补充也将导致成本增加。吸收剂中的胺组分价格直接决定吸收剂成本,MEA成本相对很低,约1万元/t,而新型吸收剂一般所用胺组分价格更高,可达MEA价格的数倍甚至十数倍,因此在吸收剂开发过程中更需考虑胺组分成本和损耗情况。

吸收剂损耗途径主要是降解和挥发。对于单相 混合胺吸收剂、两相吸收剂和无水胺吸收剂,降解机 制相同,主要是氧化降解和热降解。其中氧化降解 主要发生在吸收塔中,在吸收剂中添加抗氧化剂是 抑制降解的重要方法。热降解主要发生在解吸塔 中,胺浓度和 CO₂负荷是影响吸收剂热降解的重要 因素,两相吸收剂在吸收 CO₂分相后形成富 CO₂相, 通常具有较高的胺浓度和 CO₂负荷,容易加速胺组 分降解,因此实际工业应用中可通过分级解吸或降 低再生温度减缓降解发生^[43]。

在挥发方面,两相吸收剂有其特殊性,以三级胺 为分相剂的混合胺两相吸收剂因总胺浓度高,且常 用的三级胺分相剂如 DEEA、DMAC、PMDETA 亨利 系数较高,易造成挥发^[44]。狄闻韬^[45]分析测量了 AEEA/DEEA 两相吸收剂的胺排放浓度,不同工况 下,DEEA 排放质量浓度在 6 900~30 000 mg/m³(标 况下)。对于有机溶剂型两相吸收剂和无水型两相 吸收剂,因胺浓度较低,挥发方面相对较弱,但另一 方面也需关注有机溶剂的挥发,采用沸点更高、饱和 蒸汽压更低的有机溶剂如环丁砜或乙二醇醚类作为 分相剂是更好的选择。两相吸收剂中含有易挥发的 胺或有机溶剂,需采取更多的挥发防控措施以减少 吸收剂损失和二次气相污染,通过水洗和控制吸收 塔的操作参数可有效减少胺挥发^[46]。

3.5 工业试验

两相吸收剂作为一种新型吸收剂,开展了大量 研究,但中试测试研究仍较少。RAYNAL 等^[8] 在 3.5 MW规模的工业中试装置上对热致型两相吸收剂 进行了1 500 h 测试验证,在 150 ℃、0.5 MPa 的再生 条件下能耗为 2.5 GJ/t(模拟计算值低于 2.3 GJ/t), 吸收剂的腐蚀性、降解性和挥发性相比 MEA 吸收剂 均有显著改善。PINTO 等^[13] 在烟气处理量约 90 m³/h(标况下)试验装置上测试了 MAPA/DEEA 两相吸收剂的碳捕集性能,测试时间超过2000h, 吸收剂运行情况良好,相分离快速,未出现发泡等问 题,在107~117 ℃和0.175 MPa 再生条件下能耗为 2.2~2.5 GJ/t,吸收剂存在一定腐蚀性,长时间运行 后吸收剂中铁、锰和钒金属离子含量较高。2020年 11月,中国华能清洁能源技术研究院开发的两相吸 收剂在长春热电厂完成了千吨级测试验证,通过了 72 h 稳定运行,该新型两相吸收剂再生溶液量可减 少40%~50%,再生热耗低于2.3 GJ/t,比传统乙醇 胺吸收剂降低45%以上。相比单相吸收剂,两相吸 收剂在降低能耗方面有显著优势,但两相吸收剂在 工业应用面临挑战更多,包括吸收分相、挥发控制、 烟气杂质影响、吸收剂高黏度和腐蚀等,这些都需要 更多的中试试验和工业验证。

4 结语及展望

液-液两相吸收剂在吸收 CO₂后发生分相,只需 将富相送至解吸塔再生,可大幅降低再生能耗,是新 一代 CO₂吸收剂发展方向。目前,液-液两相吸收剂 的开发与研究已取得一定成果。相比混合胺型两相 吸收剂和无水型两相吸收剂,有机溶剂型两相吸收 剂在再生能耗、黏度、损耗和成本等方面具有综合优 势,工业化应用前景较广阔,是两相吸收剂开发的重 点方向。

目前,两相吸收剂研究仍主要处于实验室开发 阶段,缺少中试以及更大规模的运行测试。面向工 业应用需求,两相吸收剂未来研究重点方向如下:

1)低能耗低黏度配方体系优化。两相吸收剂 主要通过分相提高了进入解吸塔中富液的胺和 CO₂ 浓度而降低再生显热,此外因富液中胺和 CO₂浓度 较高也带来黏度上升的问题,未来在配方体系优化 方面可引入一定比例的三级胺,既降低了反应热使 整体能耗进一步下降,也提高了碳酸氢盐浓度而降 低富液黏度。

2)降低吸收剂损耗。两相吸收剂中采用了有

28

机胺或有机溶剂作分相剂,质量分数在40%左右, 分相剂和活性胺的损耗会导致成本增加,分相剂和 活性胺在开发阶段应选择稳定性好、沸点高、蒸汽分 压低的物质,有机溶剂型可选择环丁砜、甲基吡咯烷 酮、多碳醇醚类等作为分相剂。

3)提升分相控制能力。两相吸收剂在实际工 业运行中分相行为是最关键环节,在两相吸收剂开 发过程中需深入研究吸收剂水含量、胺降解产物以 及烟气中 SO₂和 NO_x等杂质对分相行为的影响,指 导在实际运行环境下两相吸收剂分相控制。

4) 开展长周期运行测试, 提升工艺稳定和可靠 性。相比混合胺吸收剂、少水吸收剂等单相碳捕集 体系, 两相碳捕集体系是全新体系, 其分相和重新混 合为工业运行带来了新挑战, 但相关研究还很少, 需 开展更深入、系统的吸收—分相—解吸—混合连续 长周期运行测试, 解决两相吸收剂在工业应用过程 中的稳定性和可靠性问题。

参考文献(References):

- [1] 蔡博峰,李琦,张贤. 中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS) 年度报告(2021):中国CCUS路径研究[R].北京:生态环境 部环境规划院,中国科学院武汉岩土力学研究所,中国21世 纪议程管理中心,2021.
- [2] 陆诗建,贡玉萍,刘玲,等. 有机胺 CO2吸收技术研究现状与发展方向[J]. 洁净煤技术,2022,28(9):44-54.
 LU Shijian, GONG Yuping, LIU Ling, et al. Research status and future development direction of CO2 absorption technology for organic amine [J]. Clean Coal Technology,2022,28(9):44-54.
- [3] 林海周,杨晖,罗海中,等. 烟气二氧化碳捕集胺类吸收剂研究进展[J]. 南方能源建设,2019,6(1):8-14.
 LIN Haizhou, YANG Hui, LUO Haizhong, et al. Research progress of amine absorbents for CO₂ capture in flue gas [J].Southern Energy Construction,2019,6 (1):8-14.
- [4] 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.
- [5] 涂智芳,魏建文,周小斌. 固-液相变二氧化碳吸收剂的研究进展[J]. 洁净煤技术,2022,28(9):122-132.
 TU Zhifang, WEI Jianwen, ZHOU Xiaobin. Research progress on carbon dioxide capture using solid.liquid phase.change absorbents[J]. Clean Coal Technology,2022,28(9):122-132.
- [6] ZHUANG Q, CLEMENTS B, DAI J, et al. Ten years of research on phase separation absorbents for carbon capture: Achievements and next steps [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016,52:449-460.
- [7] 张政,刘彪,覃显业,等. 相变溶剂吸收 CO₂研究进展[J]. 材料 导报,2014(21):94-99.

ZHANG Zheng, LIU Biao, QIN Xianye, et al. Progress in CO_2 capture using phase change solvents [J]. Materials Reports, 2014 (21):94–99.

- [8] RAYNAL L, BRIOT P, DREILLARD M, et al. Evaluation of the DMX process for industrial pilot demonstration: Methodology and results[J]. Energy Procedia, 2014, 63:6298-6309.
- [9] WANG L,ZHANG Y,WANG R, et al. Advanced monoethanolamine absorption using sulfolane as a phase splitter for CO₂ capture [J]. Environmental Science & Technology,2018,52(24):14556-14563.
- [10] 王涛,刘飞,方梦祥,等.两相吸收剂捕集二氧化碳技术研究 进展[J].中国电机工程学报,2021,41(4):1186-1196,1525.
 WANG Tao,LIU Fei,FANG Mengxiang, et al. Research progress in biphasic solvent for CO₂ capture technology[J]. Proceedings of the CSEE,2021,41(4):1186-1196,1525.
- [11] 徐志成,王淑娟,陈昌和. BDA/DEEA 两相吸收剂吸收 CO₂的 研究[J]. 工程热物理学报,2013,34(5):993-997.
 XU Zhicheng, WANG Shujuan, CHEN Changhe. CO₂ absorption by BDA/DEEA biphasic solvents [J]. Journal of Engineering Thermophysics,2013,34 (5):993-997.
- [12] YE Q, WANG X, LU Y. Screening and evaluation of novel biphasic solvents for energy-efficient post-combustion CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 39:205-214.
- [13] PINTO D D D, KNUUTILA H, FYTIANOS G, et al. CO₂ post combustion capture with a phase change solvent. Pilot plant campaign
 [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 31: 153–164.
- [14] PINTO D D D,ZAIDY S A H,HARTONO A, et al. Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture: Absorption and desorption tests[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 28:318-327.
- [15] 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.
- [16] 刘练波,方梦祥,许世森,等. DMAC/DETA 复配水溶液两相吸收剂吸收 CO₂的行为研究[J].中国电机工程学报,2021,41(18):6284-6292.
 LIU Lianbo, FANG Mengxiang, XU Shisen, et al. CO₂ Absorption behavior by DMAC / DETA bickeric about ref L]. Prove Line (1996)

behavior by DMAC/DETA biphasic absorbent[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41 (18):6284-6292.

- [17] ZHANG S, SHEN Y, 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.
- [18] ZHOU X, JING G, LV B, et al. Low-viscosity and efficient regeneration of carbon dioxide capture using a biphasic solvent regulated by 2-amino-2-methyl-1-propanol[J]. Applied Energy, 2019, 235: 379-390.
- WANG R, LIU S, WANG L, et al. Superior energy-saving splitter in monoethanolamine - based biphasic solvents for CO₂ capture from coal - fired flue gas [J]. Applied Energy, 2019, 242: 302-310.
- [20] 沈丽. 新型相变吸收剂 AEP/正丙醇水溶液捕集二氧化碳传 质一反应动力学[D].杭州:浙江大学,2021.
- $\left[\,21\,\right]$ $\,$ LI X , LIU J , JIANG W , et al. Low energy–consuming CO $_2$ capture

by phase change absorbents of amine/alcohol/ H_2O [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275:119181.

- [22] WANG R, YANG Y, WANG M, et al. Energy efficient diethylenetriamine-1-propanol biphasic solvent for CO₂ capture: Experimental and theoretical study [J]. Applied Energy, 2021, 290:116768.
- [23] YANG F, JIN X, FANG J, et al. Development of CO₂ phase change absorbents by means of the cosolvent effect[J]. Green Chemistry, 2018,20(10):2328-2336.
- WANG N, PENG Z, GAO H, et al. New insight and evaluation of secondary Amine/N-butanol biphasic solutions for CO₂ capture: Equilibrium solubility, phase separation behavior, absorption rate, desorption rate, energy consumption and ion species [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431:133912.
- [25] WANG R,ZHAO H,QI C, et al. Novel tertiary amine-based biphasic solvent for energy – efficient CO₂ capture with low corrosivity[J]. Energy, 2022, 260:125045.
- [26] LV J,LIU S,LING H, et al. Development of a promising biphasic absorbent for postcombustion CO₂ capture:Sulfolane+2-(Methylamino)ethanol + H₂O[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2020,59(32):14496-14506.
- [27] LUO W, GUO D, ZHENG J, et al. CO₂ absorption using biphasic solvent: Blends of diethylenetriamine, sulfolane, and water [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 53: 141-148.
- [28] 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.
- [29] WANG L, LIU S, WANG R, et al. Regulating phase separation behavior of a DEEA-TETA biphasic solvent using sulfolane for energy-saving CO₂ capture [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(21):12873-12881.
- [30] WANG B, CHEN X, YU G. A new biphasic system of TEPA/DG-ME/Water for capturing CO₂ [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 294:121173.
- [31] 张琪悦,方梦祥,周康,等. 燃煤烟气碳捕 集两相吸收剂开发及其性能研究[J]. 热力发电,2023,52(4):24-33.
 ZHANG Qiyue, FANG Mengxiang, ZHOU Kang, et al. Development and properties of physical solvent phase separation absorbent for coal-fired flue gas[J]. Thermal Power Generation, 2023,52(4):24-33.
- [32] HU H, FANG M, LIU F, et al. Novel alkanolamine-based biphasic solvent for CO₂ capture with low energy consumption and phase change mechanism analysis [J]. Applied Energy, 2022, 324:119570.
- [33] QIU Y, LU H, ZHU Y, et al. Phase-change CO₂ absorption using novel 3-dimethylaminopropylamine with primary and tertiary amino groups [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020,59(19):8902-8910.
- [34] SHEN S, SHI X, LI C, et al. Nonaqueous (amine+glycol ether) solvents for energy – efficient CO₂ capture: New insights into

phase change behaviors and assessment of capture performance [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300:121908.

- [35] LI X, ZHOU X, WEI J, et al. Reducing the energy penalty and corrosion of carbon dioxide capture using a novel nonaqueous monoethanolamine-based biphasic solvent [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 265:118481.
- [36] ZHOU X, LI X, WEI J, et al. Novel nonaqueous liquid-liquid biphasic solvent for energy-efficient carbon dioxide capture with low corrosivity[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(24):16138-16146.
- [37] 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.
- [38] ZHOU X, LIU F, LV B, et al. Evaluation of the novel biphasic solvents for CO₂ capture:Performance and mechanism[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 60:120–128.
- [39] ZHANG W, JIN X, TU W, et al. Development of MEA based CO₂ phase change absorbent [J]. Applied Energy, 2017, 195: 316-323.
- [40] LIU S, LING H, LV J, et al. New insights and assessment of primary alkanolamine/sulfolane biphasic solutions for post-combustion CO₂ capture: Absorption, desorption, phase separation, and technological process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(44): 20461-20471.
- [41] BARZAGLI F, MANI F, PERUZZINI M. Novel water-free biphasic absorbents for efficient CO₂ capture [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 60:100–109.
- [42] 符乐,杨阳,徐文青,等.新型相变有机胺吸收捕集 CO₂技术研究进展[J/OL].化工进展:1-16[2023-05-01].DOI:10. 16085/j.issn.1000-6613.2022-1019.
 FU Le, YANG Yang, XU Wenqing et al. Research progress in CO₂ capture technology using novel biphasicorganic amine absorbent[J]. Chemical Industry and Engineering Progress:1-16[2023-05-01].DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2022-1019.
- [43] 黄字辉,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(5):35-42.
- [44] 刘飞,祁志福,方梦祥,等.用于烟气二氧化碳捕集的有机胺挥发性研究进展[J].热力发电,2022,51(1):33-43.
 LIU Fei,QI Zhifu, FANG Mengxiang, et al. Research progress of amine volatility for carbon dioxide capture from flue gas [J]. Thermal Power Generation,2022,51(1):33-43.
- [45] 狄闻韬. CO₂化学吸收系统胺排放特性及控制研究[D].杭州 浙江大学,2022.
- [46] 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.