Vol. 31 No. 4

2025

Apr.

4月 2025 年

# CO<sub>2</sub>低温催化解吸研究进展及展望

初浩展123,张洪宇124,李博文124,曾少娟124,张香平125

(1.中国科学院过程工程研究所 固态电池及储能过程北京市重点实验室, 北京 100190; 2.中国科学院过程工程研究所 介科学与工程全国重点实 验室, 北京 100190; 3.中国科学院大学 未来技术学院, 北京 101408; 4.中国科学院大学 化学工程学院, 北京 101408; 5.中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室,北京 102249)

要:近年来,工业化石燃料的持续消耗导致 CO,排放量快速增长,成为加剧温室效应与全球气候变 化的主要诱因,如何减少碳排放成为了亟待解决的挑战。以单乙醇胺为代表的醇胺水溶液化学吸收法 因其优异的 CO2 吸收性能和较高的成熟度,被认为是燃烧后 CO2 捕集的关键技术之一。然而,该技术 因再生过程能耗高、高温下溶剂挥发降解造成损耗大等问题,导致其大规模应用受到严重制约。催化 解吸技术是在富 CO2 吸收溶剂中引入固体酸催化剂,通过加速质子转移和促进 C-N 键断裂来降低 CO<sub>2</sub>解吸过程的活化能,提升 CO<sub>2</sub>解吸效率,降低解吸温度,从而降低溶剂再生所需的显热和潜热,不 仅实现再生能耗的大幅降低,同时减少溶剂蒸发和损耗,展现出巨大应用潜力,也成为国内外研究热 点。本文系统综述了近五年来 CO, 催化解吸领域固体酸催化剂的研究进展, 重点总结了固体酸催化剂 的种类和特点、催化剂结构-解吸性能关系以及强化 CO2 解吸过程的作用机制,深入探讨了不同催化 剂中 Lewis 酸位点、Brønsted 酸位点以及碱性位点等在 CO2 催化解吸过程中的协同效应与反应路径, 最后提出了现有 CO。催化解吸研究中存在的关键科学问题和未来发展方向,以期为 CO。催化解吸技 术的发展提供基础和理论支撑,推动该技术在大规模、低成本碳捕集领域的工业化应用。

关键词: CO2 捕集; 固体酸催化剂; 溶剂催化再生; CO2 催化解吸

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号:1006-6772(2025)04-0097-23

# Progress and prospect of CO<sub>2</sub> low temperature catalytic desorption

CHU Haozhan<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Hongyu<sup>1,2,4</sup>, LI Bowen<sup>1,2,4</sup>, ZENG Shaojuan<sup>1,2,4</sup>, ZHANG Xiangping<sup>1,2,5</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Solid State Battery and Energy Storage Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 4. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 5. National Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum, Beijing 102249, China) Abstract: In recent years, the continuous consumption of industrial fossil fuels has led to a rapid increase in CO2 emissions, which has become a primary driver for exacerbating the greenhouse effect and global climate change. Reducing carbon emissions has thus emerged as an urgent challenge that needs to be addressed. Chemical absorption using aqueous alkanolamine solutions, represented by monoethanolamine, is regarded as one of the key post-combustion CO2 capture technologies due to its excellent CO2 absorption performance and high technical maturity. However, its large-scale application is severely restricted by issues such as high energy consumption during solvent regeneration and significant solvent loss caused by volatility and degradation at high temperatures. Catalytic desorption technology introduces solid acid catalysts into CO<sub>2</sub>-rich absorbents, lowering the activation energy of the CO<sub>2</sub> desorption process by accelerating proton transfer and promoting C-N bond cleavage. This approach enhances CO<sub>2</sub> desorption efficiency and reduces the required desorption temperature, thereby decreasing both the sensible and latent heat needed for solvent regeneration. As a result, it not only achieves substantial reductions in regeneration energy consumption but also minimizes solvent evaporation and loss,

收稿日期: 2025-01-02;策划编辑: 白娅娜;责任编辑: 李雅楠 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CBJ25010201

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2022YFB4101701)、国家自然科学基金资助项目(22122814, 22378401, 22308362)、中

国科学院青年创新促进会资助项目(Y2022024)、中国石油大学(北京)科学基金资助项目(2462022YJRC012)

作者简介: 初浩展(2001—), 男, 山东莱阳人, 博士研究生。E-mail: hzchu@ipe.ac.cn

通讯作者:曾少娟(1982—),女,湖北天门人,研究员,博士。E-mail: sjzeng@ipe.ac.cn

引用格式: 初浩展, 张洪宇, 李博文, 等.CO<sub>2</sub> 低温催化解吸研究进展及展望 [J].洁净煤技术, 2025, 31(4): 97-119.

CHU Haozhan, ZHANG Hongyu, LI Bowen, et al. Progress and prospect of CO2 low temperature catalytic desorption [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(4): 97-119.



demonstrating enormous application potential and becoming a research focus worldwide. This paper systematically reviews advances in solid acid catalysts for CO<sub>2</sub> catalytic desorption over the past five years, focusing on the types and characteristics of these catalysts, the relationships between catalyst structure and desorption performance, and the mechanisms underlying the enhancement of CO<sub>2</sub> desorption. It deeply explores the synergistic effects and reaction pathways of Lewis acid sites, Brønsted acid sites, and basic sites in different catalysts during the CO<sub>2</sub> catalytic desorption process. Finally, the paper identifies critical scientific challenges in current research and proposes future directions for CO<sub>2</sub> catalytic desorption, aiming to provide fundamental and theoretical support for technological development and promote its industrial application in large-scale, low-cost carbon capture.

Key words: CO<sub>2</sub> capture; solid acid catalyst; solvent catalytic regeneration; CO<sub>2</sub> catalytic desorption

### 0 引 言

全球变暖已成为国际热点问题, 大量二氧化碳 (Carbon dioxide, CO2) 排放导致的温室效应被认为 是全球变暖的重要因素。当今化石能源能够满足全 球 85% 的能源需求,并且在未来几年化石能源仍将 是主要能源, 化石燃料的大量消耗将继续排放大量 的 CO<sub>2</sub>,导致更加严重的气候问题<sup>[1-3]</sup>。CO<sub>2</sub> 捕集和 利用技术是现阶段公认能够大规模实现碳减排的重 要手段,该技术可有效捕集因使用化石能源而产生 的高达 90% CO<sub>2</sub>,极大程度减少温室气体排放;后 续还可将捕集的 CO2 转化为高值化工产品,实现碳 资源的循环利用,成为备受关注的研究热点和前 沿。其中 CO<sub>2</sub> 捕集作为关键环节,在推进碳减排进 程中发挥着重要作用[4-5]。化学吸收法作为燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集最主要的技术之一,通常采用有机醇胺水 溶液作为吸收剂,如单乙醇胺(Monoethanolamine, MEA)水溶液,具有吸收速率快、吸收容量高和技 术成熟等优点<sup>[6-7]</sup>,然而高的再生能耗和溶剂损失限 制了其推广应用。以 MEA 法为例, 5 mol/L 的 MEA 溶液吸收 CO2 后生成氨基甲酸盐 (MEACOO) 和 质子化胺(MEAH<sup>+</sup>)。CO<sub>2</sub>富液的再生主要包括 MEAH<sup>+</sup>去质子化和 MEACOO<sup>-</sup>分解 2 个强吸热反 应, 其反应热分别为 73.4 kJ/mol 和 15.5 kJ/mol。由 于 MEAH<sup>†</sup>的去质子化在碱性环境下难以发生,且 MEACOOT分解依赖于去质子化反应产生的质子。 因此, 传统热解吸须在高温(超过 120 ℃)下进 行。但高温会导致大量的水分蒸发从而增加潜热, 还会引发溶剂的挥发和降解,加剧溶剂损失和设备 腐蚀。为了降低 CO<sub>2</sub> 解吸能耗并实现较低温度的解 吸,很多学者在新型吸收剂开发(如功能离子液 体[8-10] 和相变溶剂[11])、催化解吸[12-16] 和吸收-解吸 工艺改进和优化<sup>[17]</sup> 等方面做了大量工作。

富 CO<sub>2</sub> 的醇胺吸收剂的主要解吸方式包括热解吸<sup>[18]</sup>、膜法真空解吸<sup>[19]</sup>、电化学辅助解吸<sup>[20-21]</sup>、矿化解吸<sup>[22]</sup>、超声辅助解吸<sup>[23]</sup> 和催化解吸<sup>[24]</sup>。与其它解吸方式相比,催化解吸主要通过催化剂降低再生

过程中的能耗,具有吸收剂和催化剂循环利用性 高、易与现有设备集成和适用范围广等优势,是一 种降耗潜力较好的解吸方式。2011年, IDEM 等<sup>[25]</sup> 首次将纳米氧化铝(γ-Aluminium oxide, γ- $Al_2O_3$ ) 用于有机胺体系  $CO_2$  催化解吸研究, 研究 发现,加入 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后可将 5 mol/L MEA 水溶液的 再生温度从 120~140 ℃ 降至 90~95 ℃,再生能耗 较不加催化剂体系降低 27%。自此,固体酸催化剂 (Solid acid catalysts, SACs)被广泛用于富含 CO2 的 5 mol/L MEA 溶液再生。起初,金属氧化物类和 分子筛类催化剂是最常使用的 SACs, 为了进一步提 高催化剂催化性能,研究人员通过引入不同酸位点 和调控材料孔结构,开发出了黏土基材料、金属/共 价-有机框架材料和复合型催化剂等。这些催化剂 的布朗斯特酸位点(Brønsted acid sites, BASs)能直 接提供质子攻击 MEACOO<sup>-</sup>, 路易斯酸位点(Lewis acid sites, LASs)则与 MEACOO 的 N原子和 O原 子相互作用,导致 C-N 键的拉伸和断裂,失去质 子的 BASs 通过 MEAH<sup>†</sup>的去质子化过程获得质子从 而恢复催化活性, 所以 SACs能同时促进 MEACOO<sup>-</sup>的分解和 MEAH<sup>+</sup>的去质子化,实现在相 对较低温度下提高 CO<sub>2</sub>解吸速率和解吸量,降低溶 剂的再生能耗[26-28]。然而,催化剂并不会改变体系 的热力学, 在催化再生过程中, 反应热保持不变。 常用来评价 CO,解吸性能的参数主要包括 CO,解 吸速率、CO。解吸量和相对热负荷(Relative heat duty, RH)等。CO2解吸速率指单位时间内CO2解 吸量,常通过气相色谱、气体流量计和红外 CO2分 析仪监测,是反映解吸动力学的重要指标,高解吸 速率意味着更快的再生效率和更低的再生能耗。 CO<sub>2</sub>解吸量指一段时间内 CO<sub>2</sub> 富液的 CO<sub>2</sub> 释放量, 常通过气体测量法和化学滴定法得到,反映溶剂的 再生能力。解吸量越高,溶剂循环利用率越高。 RH 指单位 CO<sub>2</sub>解吸所消耗的能量占对照实验的百 分比,常通过电能表测量,用于评估催化剂降低解 吸能耗的效果。

针对 CO<sub>2</sub> 催化解吸,笔者重点总结了近五年不

同种类 SACs (金属氧化物类催化剂、分子筛类催化剂、黏土类催化剂、金属/共价-有机框架催化剂和其它新型催化剂)对醇胺溶液 CO<sub>2</sub> 吸收体系再生性能、再生能耗和再生机理的影响,关联了催化剂理化性质与催化性能之间的关系,并提出了 SACs 研究目前存在的问题以及未来研究重点方向。

## 1 用于 CO<sub>2</sub> 催化解吸的 SACs

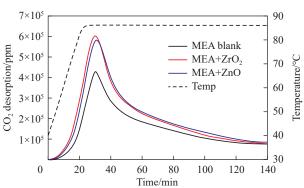
#### 1.1 金属氧化物类 SACs

金属氧化物类 SACs 主要包括金属氧化物催化剂、金属氢氧化物催化剂和硫化金属氧化物催化剂等,因其具有较多的表面缺陷位点和丰富的酸位点,是目前广泛用于醇胺溶液催化再生的一类催化剂。

#### 1.1.1 金属氧化物

用于催化 CO<sub>2</sub> 解吸的金属氧化物 (Metal oxide,  $M_xO_v$ ) 主要包括过渡金属氧化物 ( $V_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 ZnO和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等 )、碱性金属氧化物 (MgO等)、两性金属氧化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)和稀土 金属氧化物(CeO2等),具有丰富的酸性位点、稳 定明确的活性中心和不溶于碱性溶液等优势。金属 氧化物的合成方法有沉淀法、水热/溶剂热法、溶胶 -凝胶法、气相沉积法和离子束法等,其中沉淀法 因合成过程简单易行是最常使用的合成方法之一, 合成方法如下:将金属盐溶解在去离子水中得到金 属盐溶液, 然后采用氨水等碱溶液调节体系的 pH 至 9~10 间获得金属氢氧化物,最后将干燥的粉 末高温煅烧获得目标金属氧化物催化剂。2017年, BHATTI 等<sup>[29]</sup> 研究了不同过渡金属氧化物对富 CO<sub>2</sub> 的 5 mol/L MEA 溶液在 86 ℃ 再生性能的影 响。其中研究的过渡金属氧化物按照酸类型可分为 2类:一是以 LASs 为主,包括二氧化钛(Titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>)、氧化铬(Chromic oxide, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和 三氧化钨(Tungsten trioxide, WoO3); 二是 BASs 和 LASs 共存,包括五氧化二钒(Divanadium pentaoxide, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)和三氧化钼(Molybdenum trioxide, MoO<sub>3</sub>)。结果表明,以LASs为主导的催 化剂对 CO2 催化解吸性能低于 BASs 和 LASs 共存的 催化剂,其中 MoO3 催化性能最好。与不加催化剂 体系相比, 10%(质量分数)的 MoO, 催化剂的加 人可将  $CO_2$ 解吸速率和  $CO_2$ 解吸量分别提高 45%和 95%,显热降低 48%。2018年, BHATTI 等[30]进一步研究了 10%(质量分数)的氧化银 (Silver oxide, Ag2O)、氧化铌 (Niobium oxide, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、氧化镍(Nickel oxide, NiO)、氧化铜 (Cupric oxide, CuO)和氧化锰 (Manganese

dioxide, MnO<sub>2</sub>) 5种催化剂对富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液在 80 ℃ 再生性能的影响。其中 Ag<sub>2</sub>O 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中 BASs 与 LASs 共存,而其它金属氧化物以 LASs 为主导。与不加催化剂的体系相比,催化剂的 加入可将 CO2 解吸量提高 15%~48%, 催化性能排 序如下:  $Ag_2O > Nb_2O_5 > CuO > NiO > MnO_2$ 。  $Ag_2O$ 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 具有较好的催化性能,证明了 BASs 在 MEA 再生中的重要作用。同年该团队又研究了具有 较大表面积但不含酸位点的微孔碳材料、BASs 和 LASs 共存的氧化锆(Zirconium dioxide, ZrO2)和 以LASs为主导的氧化锌(Zinc oxide, ZnO)对富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液再生性能的影响。如图 1 所示, 在升温阶段(约前 25 min), ZrO2 催化性能 强于 ZnO,这是因为与 ZnO 相比, ZrO2 中存在的 BASs 可直接提供质子来加速 MEACOO 的分解。在 整个解吸阶段(前 140 min), 8%(质量分数)的 ZrO<sub>2</sub>和 ZnO 对 CO<sub>2</sub>解吸速率和解吸量的提高几乎 相同, 与不加入催化剂的体系相比分别提高 54%和31%,这归因于2种催化剂相近的总酸量 (Total acid sites, TASs)和孔结构。另外与不加入 催化剂的体系相比,不具有酸位点的微孔碳材料主 要通过物理作用促进 CO<sub>2</sub>解吸,仅将 CO<sub>2</sub>解吸量



(a) ZrO2和ZnO催化剂对5 mol/L MEA溶液的CO2解吸速率影响

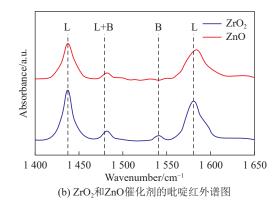


图 1 ZrO<sub>2</sub> 和 ZnO 催化剂的催化性能与物化性质[31]

Fig. 1 Catalytic performance and physicochemical properties of  ${\rm ZrO_2}$  and  ${\rm ZnO}$  catalysts [31]

提高 2%, 证明了酸性位点对醇胺溶液再生的重 要性[31]。

基于 Ag<sub>2</sub>O 良好的催化性能, BHATTI 等<sup>[32]</sup> 研 究了 5% (质量分数)的 Ag<sub>2</sub>O 对富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液在 40 ~ 82 ℃ 再生性能的影响。如图 2a— 图 2c 所示,该体系在 81 ℃ 时 CO<sub>2</sub> 解吸速率达最大 值,比该时刻不加入催化剂的体系提高 386%。在 升温阶段(前1200s)和整个解吸阶段,与不加入 催化剂的体系相比, Ag2O 催化剂可将 CO2 解吸量 分别提高 334% 和 52%,循环实验发现,使用过的 Ag<sub>2</sub>O 催化剂催化性能在第二次使用时明显提高。为 了探究 Ag<sub>2</sub>O 催化剂第一次使用后催化性能提高的 原因,该团队将第一次使用前后的催化剂进行 X 射 线衍射(XRD)分析,结果如图 2d—图 2e 所示。 结果发现, Ag2O 催化剂在催化 CO2 解吸的过程中 与部分 CO2 结合形成了碳酸银(Silver carbonate, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 当 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>催化剂催化 CO<sub>2</sub>解吸时,会 分解为 Ag<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,这可能是 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 催化体系具 有更高的 CO。解吸速率和解吸量的原因。相同试验 条件下,加入 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的体系 CO<sub>2</sub>解吸速率在 79 ℃ 时达最大值,比该时刻不加入催化剂的体系提 高 550%。在升温阶段和整个解吸阶段,与不加入 催化剂的体系相比,Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 催化剂可将 CO<sub>2</sub> 解吸 量分别提高 620% 和 74%。

2023 年, RAWATE 等<sup>[33]</sup> 研究了 10 种金属氧化 物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,TiO<sub>2</sub>, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> ) 催化剂在 95 ℃ 对富 CO<sub>2</sub> 的 2M N-乙 基乙醇胺(N-ethylethanolamine, EEA)溶液再生性 能的影响。其中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有最好的催化解吸性能, 与不加入催化剂的体系相比, 0.33%(质量分数) 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可将 CO<sub>2</sub> 解吸量提高 168%,将显热降低 62%。YU等[34] 通过改变煅烧温度(400、500、 600、700 ℃)合成了系列a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂用于催化 再生双相吸收剂三亚乙基四胺(Triethylenetetramine, TETA)-N-乙基二乙醇胺(N-Ethyldiethanolamine, DEEA)。其中, 600 ℃ 合成的a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-600 催化剂 具有最好的催化性能,与不加入催化剂体系相比, 1.25% (质量分数)的a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-600将富CO<sub>2</sub>的4M TETA-DEEA的 CO2解吸速率和解吸量分别提高 340% 和 72.8%, RH 降低 41.6%。LIU 等<sup>[35]</sup> 通过超 声辅助沉淀法合成了 CeO<sub>2</sub>-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2种复合金属氧化物催化剂用于在 100 ℃ 催化再生 3 mol/kg 的苄胺 (Benzylamine, BZA) -N-氨乙基哌 嗪(N-Aminoethylpiperazine, AEP)溶液,并与商业 催化剂 CeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 和 VWT(各组分质量 比: TiO<sub>2</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: WO<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub>=86: 8.2: 4:1) 进 行对比,催化性能排序如下: CeO<sub>2</sub>-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub>> VWT > ZnO > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。与不加入催 化剂体系相比, 6%(质量分数)的  $CeO_2$ -γ- $Al_2O_3$ 可将 CO2解吸速率和解吸量分别提高 87% 和 30%, 再生温度降低至少 10 ℃。CeO<sub>2</sub> 和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 复合提高了催化剂酸量, CeO<sub>2</sub>-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与母体

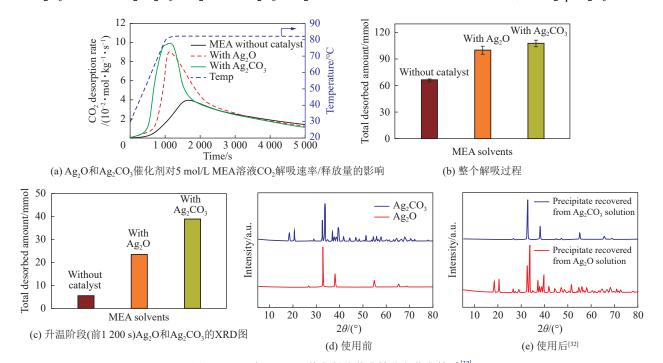


图 2 Ag<sub>2</sub>O 和 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 催化剂的催化性能与物化性质<sup>[32]</sup>

Fig. 2 Catalytic performance and physicochemical properties of Ag<sub>2</sub>O and Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalysts<sup>[32]</sup>

CeO<sub>2</sub> 和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比, 弱酸量分别提升 20% 和 287%, TASs 分别提升 16.5% 和 41.3%。

具有介孔结构的载体在负载后 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> 通过介孔 约束效应可提高催化剂的稳定性。2 种 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> 复合 可通过强金属氧化物支撑作用改变电子转移机制, 使二者界面上的电子再分配,产生更多的酸活性位 点。2024 年,CHEN 等<sup>[27]</sup> 结合介孔约束效应和强金 属氧化物支撑作用合成了粉末状和球状两种形态的 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,其中粉末状和球状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化 剂分别用于实验室和台式连续吸收-解吸装置中 5 mol/L MEA 溶液催化再生实验。粉末状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂以嵌段共聚物为模板,通过溶胶-凝胶法 合成了介孔 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 并将其与 Zr 前驱体 (Zr(OPr-n)<sub>4</sub>)进行水解、煅烧得到。该团队研究 了 1.25% ( 质量分数 ) 粉末状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 ( Zr 和 Al 摩尔比为 0.3 )、物理混合的 ZrO₂ 和 Al₂O₃ 催 化剂、介孔 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 3 种催化剂在 90 ℃ 对 5 mol/L MEA 溶液再生性能的影响。与不加入催化 剂的体系相比,粉末状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂将 CO<sub>2</sub> 最大 解吸速率和解吸量分别提高 178% 和 36.7%, RH 降 低 27%, 5次循环实验后粉末状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的 催化性能没有明显下降,表明该方法合成的粉末状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂具有良好的稳定性。球状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂是以球状介孔 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒与 Zr(OPr-n)<sub>4</sub> 为 原料,采用相同的合成方法得到。球状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催 化剂在 11 h 连续 CO<sub>2</sub> 吸收-解吸实验中 CO<sub>2</sub> 捕获效 率为54.2%,比不加入球状催化剂的体系提高 12.5%, 同时 4 周水热试验表明, 球状 Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催 化剂对溶剂降解的影响极小。

金属氢氧化物稳定性好,与 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> 相比有更多 的羟基, 因此具有更多的酸性位点, 也可用于 CO<sub>2</sub> 催化解吸。研究表明,水合二氧化钛 TiO(OH)<sub>2</sub> 既可作为催化载体,还可作为催化剂使碳酸氢钠 (Sodium bicarbonate, NaHCO3)分解活化能降低 55%<sup>[36, 37]</sup>。2022年,JI等<sup>[38]</sup>通过一步法合成了4种 金属氢氧化物(FeOOH, ZrO(OH), TiO(OH), AlOOH ),研究了不同催化剂在 30~99 ℃ 对 5 mol/L MEA 溶液再生性能的影响,催化性能排序如下:  $ZrO(OH)_2 > FeOOH > TiO(OH)_2 > HZSM-5 > ZrO_2 >$ MCM-41 > AlOOH > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub>。与不加 入催化剂的体系相比,1% (质量分数)的 ZrO(OH)。 催化剂可将 CO2 解吸量提高 83.8%。 ZrO(OH)2、 FeOOH和TiO(OH)23种催化剂的BASs、比表面积 和孔体积较其母体大幅度提升,故而催化性能较 好。虽然 AlOOH 的比表面积和孔体积小于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但 AlOOH 比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有更多的 BASs, 故 AlOOH 比

 $Al_2O_3$  催化性能好可能是因为 BASs 对催化性能的影响强于比表面积和孔体积。

#### 1.1.2 酸化改性的金属氧化物

如前所述, $M_xO_y$  多以 LASs 为主导,BASs 较少,为了提高  $M_xO_y$  的 BASs,研究人员通过硫酸浸渍  $M_xO_y$  并煅烧的方法得到硫化金属氧化物( $SO_4^{2-}/M_xO_y$ ),具有酸强度高(大于 100% 硫酸)、稳定性高、腐蚀性低和易于分离等优势,广泛应用于催化反应中<sup>[39]</sup>。硫酸盐基团具有较强的电负性,可削弱  $M_xO_y$  表面羟基的 O—H 键,诱导一些原本不提供质子的羟基提供质子,增加催化剂的 BASs。目前用于催化醇胺溶液再生的  $SO_4^{2-}/M_xO_y$  主要为  $SO_4^{2-}/TiO_2$  和  $SO_4^{2-}/ZrO_2^{[40-42]}$ 。

2019年,PRASONGTHUM等<sup>[43]</sup>以Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>· 4H<sub>2</sub>O 和 Zr(OH)<sub>4</sub> 为原料合成了 Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化 剂。采用 10%(质量分数)的催化剂在 85 ℃ 催化 再生富 CO<sub>2</sub> 的 2 M 2-丁胺乙醇+2 M 2-氨基-2-甲基-1-丙醇溶液。与不加入催化剂的体系相比, Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 可将 CO<sub>2</sub> 解吸量提高 76.7%, RH 降 低 43.6%。2023 年,GENG 等 $^{[44]}$  制备了  $SO_4^{\ 2-}$  /ZrTiO $_{\rm x}$ (ZrO<sub>2</sub>和 TiO<sub>2</sub>物质的量比 1:1)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 3 种超强 SACs, 研究了 1.25%(质量 分数)催化剂对富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液在 40~90 ℃ 再生性能的影响。与不加入催化剂的体 系相比, SO<sub>4</sub>2-/ZrTiO<sub>x</sub>有最好的催化性能, 可将 CO<sub>2</sub>解吸量提高 42.6%, RH 降低 29.1%。进一步通 过孔结构和酸强度分析了硫酸改性后 MxOv 催化性 能提高的原因。N2 吸-脱附实验测定了催化剂的介 孔表面积 (Mesopore surface area, MSA)排序如  $Arr : SO_4^{2-}/ZrTiO_x (92.8) > SO_4^{2-}/ZrO_2 (57.4) > SO_4^{2-}/$ TiO<sub>2</sub> (48.3) > ZrO<sub>2</sub> (47.5) > TiO<sub>2</sub> (37.5), 硫酸酸化增 加了催化剂的 MSA, MSA 会影响溶剂再生过程中 活性位点与反应物有效接触, MSA 越大, 二者接触 概率越高,催化效率越高。通过氨气程序升温脱附 技术(Ammonia temperature programmed desorption, NH3-TPD)对催化剂的酸强度进行表征,发现 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>的 TASs 比 母 体 TiO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub>分别提高 1 400% 和 221%。关联催化剂构效关 系发现,催化性能受 MSA 和 TASs 的协同影响,介 孔表面积 (Mesopore surface area, MSA) ×总酸量 (Total acid sites, TASs)越大,催化性能越好。

#### 1.2 分子筛类 SACs

分子筛具有比表面积大、孔隙结构规则可调等 优点,作为催化剂载体或催化剂已广泛应用于催化 反应中。目前用于 CO<sub>2</sub> 催化解吸的分子筛主要是沸 石(天然沸石和合成沸石)和介孔二氧化硅材料 (如 MCM-41 和 SiO<sub>2</sub>等)。

#### 1.2.1 天然沸石

天然沸石是由硅、铝和氧原子组成的铝硅酸盐材料,是由分子尺度的孔道和空腔组成的三维晶体结构,结构中的 Al-O-Si 键提供了具有规则尺寸和排列的孔道<sup>[45-46]</sup>。天然沸石具有不同的理化性质和广泛的应用范围,但存在杂质含量高、表面积低和孔体积小等缺点<sup>[47-48]</sup>。天然沸石约有 40 多种类型,其中钙十字沸石、丝光沸石和菱沸石最常见<sup>[49-50]</sup>。天然沸石低成本等优点使其广泛应用于催化反应,如异丙烯歧化、1-丁烯骨架异构化、甲醇到二甲醚的转化和水净化<sup>[48-52]</sup>。然而,迄今为止仅有少量文献报道天然沸石用于 CO<sub>2</sub> 催化解吸<sup>[53-54]</sup>。

2019年, ZHANG等<sup>[55]</sup>将 1.25% (质量分数) 的 H-mordenite、Hβ、HZSM-5 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 60 ~ 98 ℃ 催化再生富 CO<sub>2</sub> 的 5 mol/L MEA 溶液。与不加入催 化剂的体系相比,催化剂的加入可将 RH 降低 17.4%~29.5%,催化性能排序如下: Hβ > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > HZSM-5 > H-mordenite。并从催化剂理化性质方面 分析了催化效果差异的原因。N2吸-脱附实验发 现, MSA (m²/g)的大小排序为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (234.6) > HZSM-5 (175.5) > H $\beta$  (129.4) > H-mordenite (14.5), 孔径和孔体积大小依次为:  $H\beta > HZSM-5 > Al_2O_3 >$ H-mordenite。NH3-TPD 得到的催化剂 TASs 排序如 下: Hβ > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > H-mordenite > HZSM-5, 吡啶红 外 ( Pyridine-adsorption infrared, Py-IR ) 测得 BASs 排序如下: Hβ > H-mordenite > HZSM-5 > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。 Hβ有最大的 MSA, 最多的 TASs 和 BASs, 故具有 最好的催化性能。HZSM-5 虽有较大的 MSA, 但 TASs 和 BASs 较低,催化性能较差。H-mordenite 有较高的 TASs 和 BASs, 但 MSA 较低。结果表 明, MSA、BASs、TASs 三者共同决定了催化剂的 催化性能。

#### 1.2.2 合成类分子筛

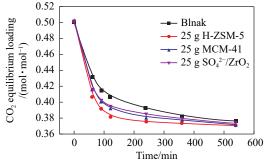
合成类分子筛具有较多的 BASs、较高的分子选择性和可调节的孔道结构,已经广泛应用于 CO<sub>2</sub> 催化解吸。在众多合成分子筛中,HZSM-5 由于 Si-(OH)-Al 单元中的桥接羟基不仅具有较多的 BASs,还有表面积高、结构可调、杂质含量低和稳定性好等优势,是 CO<sub>2</sub> 催化解吸中最常用的分子筛<sup>[56-58]</sup>。

2015 年,LIANG 等  $^{[59]}$  将 1.25%(质量分数)的 H-Y、HZSM-5 和  $Al_2O_3$  在 70 ~ 105 ℃ 催化再生富  $CO_2$  的 5 mol/L MEA 溶液。由于 BASs 主要在高负载区发挥作用,故以 BASs 为主导的 HZSM-5 在高  $CO_2$  负载区域(前 30 min)催化性能优于  $Al_2O_3$ ,与不加入催化剂的体系相比,HZSM-5 可将

CO<sub>2</sub>平均解吸速率提高 125.6%, RH 降低 47.5%。 在低负载区域(前2h), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>有更好的催化性 能,因为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不仅能直接攻击MEACOO<sup>-</sup>,还能 在低负载区替代碳酸氢盐(HCO3-)的催化作用, 与不加入催化剂的体系相比, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可将 CO<sub>2</sub> 平均 解吸速率提高 24%, RH 降低 22%。而 H-Y 在 2 种 负载区域都表现出较差的催化性能。N<sub>2</sub>吸-脱附实 验发现,3种催化剂吸附等温曲线均为 IV 型,虽 然 H-Y 比 表 面 积 (474.1 cm³/g) 大 于 HZSM-5 (291.6 cm³/g) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (173.5 cm³/g), 但 H-Y 中 微孔占比高达 95%,小的孔径分布会影响反应物分 子传递。微孔分子筛 SAPO-34主要由 SiO<sub>2</sub>、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>组成,孔径大小为 0.43~0.50 nm,具 有较大的比表面积(400~800 m²/g)和丰富的酸位 点。2017年, ZHANG等[41]研究了 SAPO-34催化 剂对富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液在 70~96 ℃ 再生 性能的影响,与不加入催化剂体系相比,1.5%(质 量分数)的 SAPO-34 可将 CO2 解吸速率和解吸量 分别提高 28.3% 和 28.2%, RH 降低 24.3%。

2019 年,PRASONGTHUM 等<sup>[43]</sup> 通过水热法合成了不同硅铝比的 HZSM-5(Si/Al=5, 10, 20)。采用 10%(质量分数)的催化剂在 85  $^{\circ}$  催化再生富  $CO_2$  的 2 M 2-丁胺乙醇+2 M 2-氨基-2-甲基-1-丙醇溶液。结果表明,随着 HZSM-5 硅铝比的下降,HZSM-5 的催化性能先增加后降低。与不加入催化剂体系相比,HZSM-5(Si/Al=10) 具有最好的催化性能,可将  $CO_2$  解吸量提高 30.8%。随着硅铝比的下降,比表面积和孔体积均增大,孔径保持不变,BASs 先增加后降低而 TASs 和 LASs 一直增加,催化性能与 BASs 和 B/L 呈正相关。

介孔二氧化硅分子筛具有高度有序的介孔结构(平均孔径在 2.0~10.0 nm)、较大的表面积和优良的热稳定性,已作为催化剂和催化剂载体广泛应用于催化、吸附和分离等领域 $^{[60-62]}$ 。常用于  $CO_2$  催化解吸的介孔分子筛有 SBA-15、MCM-41、SiO<sub>2</sub> 和 KIT-6等 $^{[61-68]}$ 。2017年,LIU等 $^{[40]}$ 采用 MCM-41、HZSM-5和  $SO_4^{2^-}$ /ZrO<sub>2</sub> 3种 SACs 在 98℃ 催化再生富  $CO_2$  的 4种醇胺吸收剂 5 M MEA、5 M MEA+1 M N-甲基二乙醇胺(N-Methyldiethanolamine, MDEA)、5 M MEA+1 M DEEA和 5 M MEA+1 M 1-二甲氨基-2-丙醇(1-Dimethylamino-2-propanol, 1DMA2P)。在4种富  $CO_2$  醇吸收剂体系中,催化剂催化性能排序如下:MCM-41 > HZSM-5 >  $SO_4^{2^-}$ /ZrO<sub>2</sub>。如图 3a 所示,以 5 M MEA 溶液为例,与不加入催化剂体系相比,1.25%(质量分数)的



(a) 不加催化剂和加入催化剂的5 mol/L MEA溶液的CO2负荷

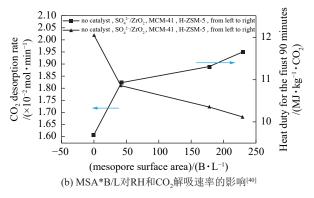


图 3 催化剂的催化性能与构效关系[40]

Fig. 3 Catalytic performance and structure-activity relationship  $of\ catalysts^{[40]}$ 

3 种催化剂可将  $CO_2$  解吸速率和  $CO_2$  解吸量分别提高  $11.7\% \sim 30.9\%$  和  $10.6\% \sim 29.4\%$ ,RH 降低  $9.8\% \sim 24.8\%$ 。如图 3b 所示,催化性能受 MSA 和 B/L 的共同影响,MSA\*B/L 值越大,催化性能越好。MSA 决定了用于催化解吸反应 BASs 和 LASs 的量,B/L 决定了解吸反应的机制。

KIT-6是一种具有表面均匀有序、内部相互连 接的介孔硅分子筛,具有较大的孔径(4~12 nm) 和高的热稳定性[69-70]。这些特性使得活性物种可在 KIT-6 表面高度分散,反应物和产物可在孔道中快 速转移,减少孔道结构堵塞,在催化醇胺溶液再生 方面有较大应用潜力<sup>[71]</sup>。2022 年,ZHANG 等<sup>[68]</sup> 合 成了 KIT-6 催化剂, 并用该催化剂在 100 ℃ 催化富 CO<sub>2</sub>的 5M MEA 溶液。研究发现, 1.25% (质量分 数)的 KIT-6可将 CO,解吸速率和 CO,解吸量提 高 31.6% 和 31.0%, RH 降低 20.2%。2024 年, BAIRQ 等<sup>[65]</sup> 也合成了 KIT-6 催化剂,并通过浸渍法合成了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>催化剂,在 96 ℃ 研究了 1.25% (质量分数)的3种催化剂对富CO<sub>2</sub>的5M MEA 溶液再生性能的影响,催化性能如下: KIT-6  $> SO_4^{2-}/ZrO_2 > SO_4^{2-}/SnO_2$ 。与不加入催化剂的体系 相比, KIT-6将 CO2解吸速率提高 150.3%, RH降 低 33.5%。催化剂构效关系研究发现,催化性能分 别与 TASs、BASs、LASs 呈正相关。

#### 1.2.3 复合分子筛

鉴于  $M_xO_v$  和  $SO_4^{2-}/M_xO_v$  存在比表面积小、孔 径不均匀和碱性环境下稳定性差等问题, 研究人员 通过沉淀法、水热法、离子交换法和分解法等方 法,将其与分子筛等材料复合,通过调节催化剂的 孔结构和酸强度来提高催化剂的催化活性,常用金 属有 Al、Zr、Ni、Nb、Mn、Mo<sup>[72-76]</sup>。2019年, ZHANG等[77] 采用浸渍法(九水合硝酸铁和硫酸锆 浸渍 MCM-41 并煅烧)合成了 SZMF-y% 催化剂 (y%代表催化剂中铁元素的质量分数),在 65~98 ℃ 研究了 1.25% (质量分数)的催化剂对富 CO<sub>2</sub> 的 5 mol/L MEA 溶液再生性能的影响。与不加 催化剂体系相比, SZMF-10%和 MCM-41分别将 CO2解吸量提高 54.7% 和 16.2%, RH降低 39.4% 和 16.7%。 SZMF-10% 的 BASs 和 B/L 值 较 母 体 MCM-41 分别提高 3 435.8% 和 7 422.2%。LI 等<sup>[78-79]</sup> 通过 Stober 法(以四乙氧基硅烷 TEOS 为前驱体通 过水解和缩合反应制备纳米 SiO<sub>2</sub>颗粒)制备了 SiO<sub>2</sub> 磁性纳米颗粒 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, 进一步通过液相沉 淀法将 TiO(OH), 包覆在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>上制备了磁性 催化剂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO(OH)<sub>2</sub>。在 100 ℃,与不加 入催化剂的体系相比,8% (质量分数)的  $Fe_3O_4@SiO_2$ @TiO(OH)。可将初始负荷为 2.4 mol/kg的 5 mol/L MEA 溶液 CO<sub>2</sub> 解吸速率和解吸量分别提高 95.1% 和 69.0%。

2020年, BAIRQ等[66] 通过浸渍修改法将溶于 双蒸馏水的3种介孔分子筛与硫酸、蔗糖和双蒸馏 水搅拌、干燥、煅烧后,用氢氟酸洗涤干燥合成了 CMK-3-SiO<sub>2</sub>、 CMK-3-MCM-41 和 CMK-3-SBA-15 3 种催化剂。在 97 ℃ 研究了 1.25% (质量分数)的 3种催化剂对富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液再生性能 的影响,并与 $SO_4^{2-}/ZrO_2(SZ)$ 催化剂进行对比, 催化性能排序如下: CMK-3-SiO<sub>2</sub> > CMK-3-MCM-41 > CMK-3-SBA-15 > SZ。与不加入催化剂体系相比, CMK-3-SiO<sub>2</sub>的加入将 CO<sub>2</sub>解吸速率和解吸量分别 提高 95.1% 和 69.0%, RH 降低 37.4%。与加入 SZ 相比, CMK-3-SiO<sub>2</sub>可将 CO<sub>2</sub>解吸速率和解吸量分 别提高 68.1% 和 75.0%。CMK-3-SiO<sub>2</sub> 与 SZ 催化性 能差异的原因是前者的 MSA、孔体积、BASs、 LASs 和 TASs 分别较 SZ 高 461.6%、700%、95.7%、 418.7%、63.9%。该团队进一步研究了催化剂构效关 系,4种催化剂催化性能与BASs、比表面积、碱性 位点成正相关。

2020 年,XING 等<sup>[73]</sup> 通过离子交换法(如图 4) 合成了具有不同  $ZrO_2/HZSM$ -5 质量比(1/2, 1/4, 1/8)的 $SO_4^{2-}/ZrO_2-HZSM$ -5(SZ@H),在65~98 ℃ 研究了 1.25%(质量分数)的 SZ@H 对富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液再生性能的影响。当 ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 质量比为 1/4 时,催化剂具有最好的催化性能(SZ@H-1/4),与不加入催化剂体系相比,可将 CO<sub>2</sub> 解吸速率和 CO<sub>2</sub> 解吸量分别提高 37%和40%,RH降低 31%。N<sub>2</sub> 吸-脱附实验、NH<sub>3</sub>-TPD和 Py-IR 发现,与未改性的 HZSM-5 相比,SZ@H-1/4 催化剂可将比表面积、孔容、孔径、TASs、BASs、LASs分别提高 116.1%、52.2%、75.7%、31.5%、314.7%、65.6%。为了避免 SZ@H-1/4 催化剂对 CO<sub>2</sub> 吸收速率和容量产生不利影响,研究了SZ@H-1/4 催化剂对 5 mol/L MEA 吸收性能的影响,在前 180 min,SZ@H-1/4 催化剂可将 CO<sub>2</sub> 吸收量提高 8%,这是因为催化剂增加了 CO<sub>2</sub> 气液接触面积和相际传质,增强了捕集效果。

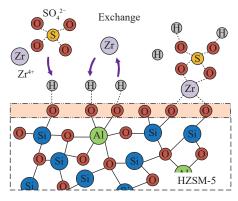


图 4 离子交换法制备 SZ@H 示意[73]

Fig. 4 (a) Schematic of SZ@H preparation by ion-exchange [73]

2021年, SUN 等[80] 通过磺酸修饰 MCM-41 合 成了系列 MCM-41-SO<sub>3</sub>H-x 催化剂(x 表示氯磺酸体 积与 MCM-41 质量比(mL/g)。由于磺酸化可大幅 提高催化剂的酸位点,所以 MCM-41-SO<sub>3</sub>H-0.6 表现 出较好的催化性能,与硫酸化 MCM-41 和母体 MCM-41 相比, 其 TASs 分别提高 1969.6%和 2 405.3%。如图 5a—图 5c 所示, 在 90.5 ℃, 与不加 催化剂体系相比, 1.25% (质量分数)的 MCM-41-SO<sub>3</sub>H-0.6 可将 CO<sub>2</sub>解吸速率和解吸量分别提高 195% 和 52.6%, RH 降低 33.3%。如图 5d—图 5f 所 示,随着氯磺酸体积的增加,MSA逐渐减小, TASs逐渐增加,催化性能先增加后减小。如 MCM-41-SO<sub>3</sub>H-0.2 催化剂具有最大 MSA, 可为活性位点 和反应物提供足够的接触面积,但 TASs 最低,催 化性能最差;而 MCM-41-SO<sub>3</sub>H-0.8 催化剂具有最多 的 TASs, 但 MSA 最小,导致催化性能低于 MCM-41-SO<sub>3</sub>H-0.6, 这表明催化性能是由 MSA 和 TASs 共 同决定, 且与 MSA×TASs 呈正相关, 较大 MSA 和

丰富 TASs 的催化剂具有较好的催化性能。

2023年,LI等[74]通过乙二醇辅助一步法合成 了具有高稳定性的 HZSM-5, 并通过浸渍煅烧法引 入 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> (M= Mo, Mn, Fe, Zr, Ce, Co, Cr) 来调节 HZSM-5 的酸性位点(合成路线如图 6 所示)进而 提高催化剂的催化性能,其中 Mn 和 Mo 改性后的 HZSM-5催化剂催化性能较好,但沸石和单一 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> 间较弱的相互作用使得催化剂稳定性较差。 该团队将 Mn 和 Mo 2 种金属同时引入 HZSM-5 来 提高复合催化剂的催化性能,通过调节 MoO<sub>4</sub>2-和 Mn<sup>2+</sup>将 Mo-O-Mn 固定在 HZSM-5 中,提高了催化 剂的稳定性;嵌入的低价态 Mn/Mo 能改变电子转 移机制,使催化剂酸活性位点数量增加。与  $M_xO_v$ 相比,金属杂原子不仅负载在表面,而且可 嵌入 HZSM-5 的骨架,调节并优化了催化剂的孔道 结构。其中 1/16 $MoMn^{3/1}$ @H( $M_xO_v$ /HZSM-5 质量 比为 1/16, Mo/Mn 质量比为 3/1) 具有最好的催化 性能。与母体 HZSM-5 相比, 1/16MoMn3/1@H 的比 表面积、孔体积和 TASs 分别增加了 83.4%、285.9% 和 38.1%。与不加入催化剂相比, 1.25%(质量分 数 ) 1/16MoMn<sup>3/1</sup>@H 催化剂可将富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液在 30-88 ℃ 的 CO<sub>2</sub> 解吸速率和 CO<sub>2</sub> 解吸 量分别提高 372.6% 和 206.2%, RH 降低 37%。10 次连续吸收-解吸循环发现, 1/16MoMn3/1@H催化 剂的催化性能无明显变化, 具有良好稳定性。

2024年, GUO 等[81] 采用浸渍煅烧法合成了具 有不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数 (10%, 15%, 20%)的 Al-SAPO-34 催化剂, 在 25~88 ℃ 研究了 1.25% (质量 分数)的 Al-SAPO-34 对富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶 液再生性能的影响。当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 15% 时, 15%-Al-SAPO-34 催化剂具有较好的催化性能,与不 加入催化剂体系相比,可将 CO2 解吸速率和 CO2 解吸量分别提高 78% 和 128%, RH 降低 56.4%。 N<sub>2</sub> 吸-脱附实验表明, SAPO-34、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al-SAPO-34的 N<sub>2</sub>吸附等温曲线分别为 I型、IV型、II型, 表明3种催化剂分别为微孔、介孔和微介孔材料。 虽然 15%-Al-SAPO-34 催化剂的比表面积较母体 SAPO-34 减小 48.3%, 但 MSA 增大 859.5%、介孔 孔体积增大1300%、平均孔径增大219%,增加了 催化剂的活性位点与反应物接触概率,提高了催化 性能。NH3-TPD 和 Py-IR 结果发现,与母体 SAPO-34 相比, 15%-Al-SAPO-34 催化剂的强酸量、BASs 和 LASs 分别提高 133.3%、1025%、791.6%。同 年,LIU 等<sup>[75]</sup> 通过浸渍法制备了 MnO<sub>x</sub>/HZSM-5 催 化填料, 并在 80 ℃ 催化再生富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液。为了避免传统鼓泡方法产生的不确定效

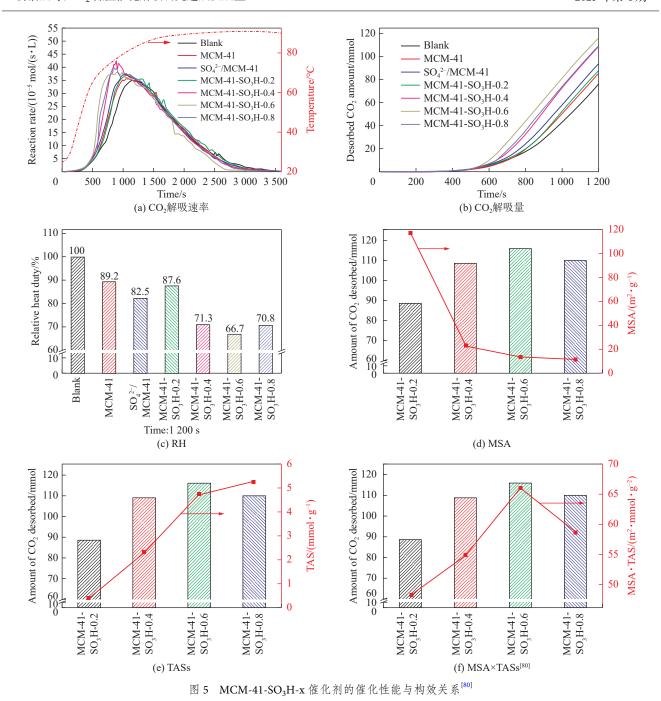


Fig. 5 Catalytic performance and structure-activity relationship of MCM-41-SO<sub>3</sub>H-x catalysts [80]

应,提出通过测量单个填料单位表面积(v<sub>co₂</sub>/面积)的 CO₂ 解吸速率来评价 CO₂ 解吸性能的可视化方法。MnO₂/HZSM-5 催化填料的 v<sub>co₂</sub>/面积较HZSM-5 和商业填料分别提高 1.78 倍和 15~60 倍。与加入鞍形环填料和 HZSM-5 相比,加入 MnO₂/HZSM-5 催化填料的 CO₂ 解吸反应的表观活化能分别降低了 58.6% 和 18%。但 6 次循环实验后催化填料的催化性能有所下降,其原因主要是循环多次后催化填料的表面和微孔被反应物覆盖,导致其比表面积和孔体积下降,如何提高催化填料稳定性也是未来 CO₂ 催化解吸研究重点。

此外,酸碱改性脱硅脱铝或表面活性剂诱导法也是调节沸石分子筛的孔结构和酸位点的重要手段。2020年,BHATTI等<sup>[82]</sup>采用脱硅重组工艺(沸石的脱硅和煅烧过程中离子的交换)合成了系列HZ-x催化剂,其中HZ代表HZSM-5,x(0.2, 0.5, 0.7)代表沸石脱硅过程中使用的氢氧化钠(Sodium hydroxide, NaOH)的体积分数(mol/L),在  $40 \sim 82 \, ^{\circ}$  研究了 5%(质量分数)的 HZ-x 催化剂对富  $CO_2$  的 5 mol/L MEA 溶液再生性能的影响,催化性能排序如下:HZ-0.5 > HZ-0.7 > HZSM-5 > HZ-0.2,与不加入催化剂体系相比,HZ-0.5 催化剂可使

CO2解吸速率和 CO2解吸量分别提高 83.4% 和 59.2%, RH 降低 37.3%。相比之下, HZ-0.2 催化剂 的催化性能甚至低于原始的 HZSM-5, 与不加入催 化剂体系相比仅将 CO2 解吸量提高 24%, RH 降低 23.8%。在孔结构方面,碱处理后催化剂从微孔变 成了微-介孔材料,随着 NaOH 浓度增加, MSA 先 增大后基本保持不变, HZ-0.5 具有最大的 MSA, 与 母体 HZSM-5 相比提高 595.8%。在酸强度方面, 随 着碱浓度增加, TASs 随之增加, 这是因为脱硅后酸 位点密度增大。在酸类型方面,随着碱浓度增加, LASs 随之增加,这是因为脱硅量增加, BASs 下 降,导致 LASs 密度增大。该团队进一步对催化剂 理化性质和催化性能进行了关联, 发现催化性能与 MSA×BASs 和 LASs+BASs 呈正相关, 虽然 HZ-0.2 与 HZSM-5 相比 MSA 显著增加, 但 BASs 过 少,导致催化性能低于母体。

2023年, SUN 等<sup>[83]</sup> 采用盐酸、草酸 (Oxalic acid)和柠檬酸(Citric acid)3种酸和NaOH、碳 酸钠 (Sodium carbonate, Na2CO3) 和 NaHCO33种 碱对微孔 HZSM-5(Si/Al=38)进行改性,得到了系 列 X-y 催化剂(X表示改性的酸或碱种类,y表示 溶液浓度(mol/L)), 在 30~90 ℃ 研究了 1.25% (质量分数)的 X-y催化剂对富 CO2的 5 mol/L MEA 溶液再生性能的影响。酸改性和碱改性分别通 过脱铝和脱硅来调节催化剂的孔结构和酸量,来提 高催化剂的催化性能。所有酸改性 HZSM-5 催化剂 中,Oxalic-0.4 具有最好的催化性能,与不加入催化 剂体系相比,可使 CO2解吸量和反应速率常数分别 提高 35% 和 17%, RH降低 26%。所有碱改性 HZSM-5 催化剂中, NaOH 改性后的催化剂催化性 能最好,与不加入催化剂体系相比,可使 CO,解吸 量和反应速率常数分别提高 29.9%~ 40.3%和 21.1%~27.2%, RH降低22.8%~28.5%, 催化性能 随着 NaOH 体积分数先增加后减少: NaOH-0.4 >  $NaOH-0.6 > NaOH-0.2 > NaOH-0.8 > HZSM-5 (38)_{\circ}$ 在孔结构方面, NaOH-y催化剂同时具有微孔和介 孔,随着 NaOH浓度增加, MSA增加后减少, NaOH-0.4 有最大的 MSA, 较母体 HZSM-5 提高

111.4%, NaOH-0.4有较大的 MSA 可能是其在所有酸碱改性催化剂中催化性能最好的原因。在TASs方面,随着 NaOH浓度增加,TASs逐渐减少。NaOH-0.4的 B/L值(5.8)较 母体 HZSM-5(3.7)减少 36.2%,这可能是由于碱处理后硅组分的减少。

#### 1.3 黏土类 SACs

黏土是层状硅酸盐矿物,包括凹凸棒石(Attapulgite, ATP)、蒙脱石(Montmorillonite, Mont)和海泡石(Sepiolite, SEP)等。黏土在自然界中储量丰富,具有成本低、生态环保、稳定性好、结构可调和比表面积高等优势,作为催化剂和吸附剂广泛应用于工业过程中<sup>[84]</sup>。此外,黏土层状结构中存在水分子、表面吸附的氧、羟基和一些阳离子(Si, Al, Mg, Fe),同时存在 BASs 和 LASs。因此,黏土是一种很有前途的催化醇胺溶液中 CO<sub>2</sub> 解吸的 SACs<sup>[85]</sup>。

Mont 由中间一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 八面体 (O层,O代表 八面体)夹在两层硅四面体(T层,T代表四面 体)之间的三层晶格结构(TOT层)组成。TOT层 的净负电荷由位于 TOT 层之间的阳离子(如 Na<sup>+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>)平衡。层间阳离子是可交换的,使得 它的酸性性质可通过与酸或金属的简单离子交换而 调节。2020年, BHATTI等[86]探究了5%(质量分 数)的 Mont 对 CO。饱和的 5 mol/L MEA 溶液在 40~86 ℃ 再生性能的影响。与不加催化剂体系相 比, Mont 使 CO<sub>2</sub>解吸量提高 13.4%, RH降低 11.9%。Mont 催化性能较差的原因可能是由于较低 的 MSA (17.75 m²/g) 和 较 少 的 酸 位 点 (BASs: 0.002 mmol/g, LASs: 0.157 mmol/g)。随后 BHATTI 等<sup>[87-88]</sup> 采用酸化 (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 和离 子交换(Zr, Cr, Fe, Co)的方法提高 Mont 的催化性 能,在所有催化剂中,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>改性后的 Mont (SO<sub>4</sub>-Mont) 具有最好的催化性能, 在 40~86 ℃, 5% (质量分数)的 SO<sub>4</sub>-Mont 催化剂与不加入催化剂 体系相比,可将富 $CO_2$ 的5mol/L MEA溶液的 CO,解吸速率和 CO,解吸量分别提高 171% 和 79%, RH 降低 44%。与母体相比, SO<sub>4</sub>-Mont 的

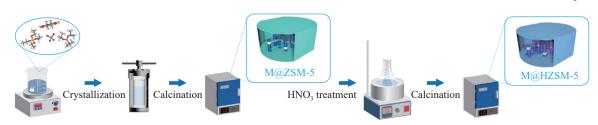


图 6 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> 改性的 HZSM-5 合成示意<sup>[74]</sup>

Fig. 6 Schematic of the synthesis of M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-modified HZSM-5<sup>[74]</sup>

MSA、孔体积、TASs、BASs、LASs分别提高 480.5%、248.5%、93.4%、5 950%、112.7%。

SEP 主要由 SiO<sub>2</sub>、MgO 和 CaO 组成, 理论分 子式为 Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>Mg<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>・8H<sub>2</sub>O,具有纯三 八面体结构,以SiO5的二维四面体片状形式组成, 与 Mont 有相同的层状结构, 但八面体层数量少于 Mont。SEP 片状边缘通常带有少量正电荷,可拉伸 带负电荷的物种。同时, SEP 表面的—OH 和阴离 子基团可参与化学反应, 延长晶体层间距。由于结 构中存在 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> 和 3 种水, SEP 同时具有 BASs 和 LASs, 以上特性可促进 CO<sub>2</sub> 解吸<sup>[89-90]</sup>。ATP 理论分 子式为 Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,纳米级晶 体结构由金属离子八面体配位连接的硅酸盐四面体 带组成。ATP 的层状结构中存在阳离子(Si, Fe, Mg, Al)、羟基和水分子,因此 ATP 同时具有 BASs 和 LASs。重要的是, ATP的价格为常用的化学硅/铝 原料的 10%~20%<sup>[91]</sup>。K-10 可通过活化黏土得到, 是一种环保、无腐蚀性、经济性高的材料,被认为 是绿色 SACs。2022年, TAN 等<sup>[92]</sup> 探究了 1.25% (质量分数)的ATP、SEP、K-10对富CO2的5mol/L MEA 溶液在 26~88 ℃ 再生性能的影响,催化性能 排序如下: ATP > K-10 > SEP。与不加入催化剂体系 相比, ATP 的加入将 CO, 解吸速率和解吸量分别提 高 57.2% 和 50.2%, RH 降低 32.3%。ATP 在 3 种材 料中有最大的 MSA 和孔容, 而 SEP 为微孔材料, 材料孔结构差异决定了催化性能的高低。随后,该 团队通过负载金属(Sn, Ni, Zr)进一步提高 ATP 的 催化性能, 其中 1/2-SnO<sub>2</sub>/ATP 催化剂(浸渍煅烧法 合成过程中 SnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 ATP 质量比为 1:2) 具 有最好的催化性能。1/2-SnO<sub>2</sub>/ATP 与母体 ATP 相 比, MSA、强酸位点、BASs和 B/L 值分别提高 22.7%、37.5%、94.4%、109.1%。BASs 和 MSA 的增 加可暴露出更多的活性位点,为 MEACOO、

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-提供更多质子进行分解。与不加入催化剂体系相比,1.25%(质量分数)的 1/2-SnO<sub>2</sub>/ATP 可将富 CO<sub>2</sub> 的 5 mol/L MEA 溶液在 88  $^{\circ}$  的 CO<sub>2</sub> 解吸速率和解吸量分别提高 57.2% 和 50.2%,RH 降低 32.3% [93]。

#### 1.4 金属/共价-有机框架材料类 SACs

通过浸渍法或离子交换法制备的金属改性分子筛催化剂在合成过程中不可避免会因为孔道堵塞造成孔隙率降低和比表面积下降,循环使用过程中,由于金属与载体间的连接力较弱,导致活性位点易于失活。因此,合成具有丰富酸位点、高比表面积和优良稳定性的高效多相催化剂用于 CO<sub>2</sub> 解吸已成为研究重点<sup>[94]</sup>。

金属-有机框架(Metal organic frameworks, MOFs)及其衍生物是一种由金属离子或金属簇和 有机配体组成的多孔材料,具有比表面积大、孔隙 结构可调、活性位点丰富和稳定性好等优势。 MOFs 具有丰富的不饱和金属位点,从而提供均匀 和可调的 LASs<sup>[95]</sup>。2022 年,XING 等<sup>[96]</sup> 按照图 7 方 法合成了横向尺寸为 1 µm、厚度为 5 nm 的二维 (2D) 钴-氮掺杂碳纳米片(Co-N-C NSs)。 Co-N-C NSs 具有高度分散和均匀分布的 Co—N<sub>x</sub>结构、Co<sup>0</sup>纳米团簇和—OH。Co—N<sub>x</sub>结构 的强配位效应限制了 Co 物种与氨基之间的聚集, 阻止了活性成分从催化剂表面剥离,提高了催化剂 稳定性,且不饱和 Co 可作为 LASs。Co<sup>0</sup> 纳米团簇 作为磁中心, 故催化剂可通过外部磁场与溶液分 离。—OH 创造了一个超亲水表面,显著提高了反 应物接近活性位点的可及性,并作为 BASs 提供质 子。在25~88℃,与不加入催化剂体系相比, 0.1% (质量分数)的 Co-N-C NSs 可将富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液的 CO2 解吸速率和解吸量分别提 高 281% 和 83.5%, RH 降低 52%。20 次连续吸收-

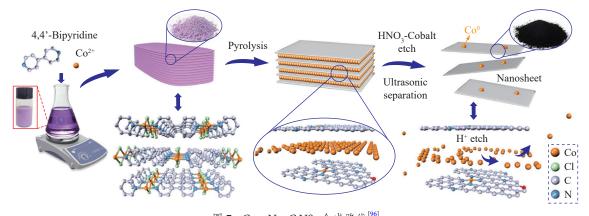


图 7 Co—N—C NSs 合成路线<sup>[96]</sup>
Fig. 7 Synthesis route of Co-N-C NSs<sup>[96]</sup>

解吸循环后,催化剂催化性能未发生明显变化,表明具有良好循环稳定性。同年,ALIVAND等<sup>[97]</sup> 采用功能化纳米团簇 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH) 作为底物,对不同 MOFs 进行自组装合成了具有微介孔结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF,并通过硫酸化引入 BASs。其中 0.1%(质量分数)的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UiO-66-SO<sub>4</sub> 具有较好催化解吸性能,在  $40 \sim 88 \, ^{\circ}$ C,与不加入催化剂体系相比,可将  $5 \, \text{mol/L MEA}$  溶液的 RH 降低 45%。

共价有机框架(Covalent organic frameworks, COFs)是一种有机材料,主要由 H、B、C、N、 O等轻质量元素通过共价键结合。与传统介孔材料 相比, COFs 凭借其可控的框架结构、超高表面积 和大孔体积等优点广泛应用于催化反应。COFs 中 的共价键可与金属形成配位结构,提高催化剂稳定 性<sup>[98, 99]</sup>。2022年,LI等<sup>[100]</sup>以1,3,5-三(4-氨基苯 基)苯和对苯二甲醛为前驱体,在室温下合成了双 金属有机框架衍生的磁性多孔复合催化剂 (Ni/Fe@COF)。与单一 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> 相比, 复合 M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> 元素间电子亲和度的差异改变了金属离子周围的电 子配位态, 使材料的活性位点增加。N, 吸-脱附实 验表明,与 COFs 相比, Ni/Fe@COF 分别将比表面 积、孔体积和孔径分别提高 116.5%、420%和 109.9%, 孔结构的改善有利于增加暴露于反应中的 活性位点的数量。Py-IR 结果发现, Ni/Fe@COF 的 BASs 较 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 提高了 250%, 这是因为在 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 团簇和 COFs 表面, Ni-N-(Ni) 或 Fe-N-(Fe) 键的配 位使 LASs 转化为 BASs。在 30~88 ℃, 与不加入催 化剂体系相比, 0.125% (质量分数)的 Ni/Fe@COF 可将富 CO2的 5 mol/L MEA 溶液的 CO2解吸速率 和解吸量分别提高 114% 和 30%, RH 降低 57.5%。

#### 1.5 其它新型 SACs

除了上述 SACs, 近些年报道了一些用于强化  $CO_2$  解吸的新型材料,比如弱酸、碳基材料、树脂、离子液体、工业固体废物等。

研究人员通过 pH 摇摆法降低醇胺溶液再生能耗: 在吸收剂富液中加入有机酸来降低体系 pH 促进 CO<sub>2</sub> 解吸,解吸完成后通过降低体系温度使酸结晶从而回收弱酸,吸收剂的 pH 值恢复正常,进行下一个吸收—解吸循环。2010 年,FENG 等 [101] 使用三种弱酸(辛二酸、邻苯二甲酸和草酸)在 25~95  $^{\circ}$  催化再生 2.0 M 的 MEA 溶液。其中辛二酸有较好的催化性能,与不加入催化剂的体系相比,40%(质量分数)的辛二酸可将 RH 降低 70.5%。次年,该团队研究了四种弱酸(己二酸、辛二酸、邻苯二甲酸 和)在 95  $^{\circ}$  对 MEA、二乙醇 胺(Diethanolamine,DEA)和 MDEA 再生性能的影

响。与不加入催化剂体系相比,1.5%(质量分数)的已二酸可将 2 M MEA 溶液 RH 降低 51.7%。在pH 摇摆法中,理想的情况是随着体系温度的降低,通过结晶过程可以实现酸的完全回收,然而在实际情况下这是无法实现的。该团队发现,由于己二酸在体系中的高溶解度,即使体系温度降低到0℃,也没有观察到酸结晶。故进一步研究了酸残余对于吸收剂吸收性能的影响,结果表明酸残余对吸收剂吸收性能有较大的负面影响,以 0.4 M 的MDEA 溶液为例,3%(质量分数)己二酸将吸收能力降低 50% 左右。有机酸的添加会造成吸收剂的吸收性能下降、设备腐蚀和环境污染等问题,从而限制了其在强化 CO₂ 解吸中的应用[102]。

HND-580 和 HND-8 催化剂是一种新型强酸性球状催化剂,在催化反应中可代替浓硫酸和对甲基苯磺酸等传统催化剂,具有酸性强、处理方便和分离易等优势,近年来已应用于催化再生混合醇胺溶液吸收剂如 MEA-(2-(Butylamino)ethanol,BEA)-DEEA、MEA-2-乙胺基乙醇(2-(Ethylamino)ethanol,EAE)-2-氨基-2-甲基-1-丙醇(2-Amino-2-methyl-1-propanol,AMP)和 MEA-EAE-DEEA等。 2023 年,SHI等  $^{[53]}$  在 85-90℃下研究了四种 SACs(Hβ、H-mordenite、HND-8 和 HND-580)对 0.5 mol/L MEA+2 mol/L EEA+2 mol/L DEEA 三溶剂体系催化再生性能影响,催化性能排序如下:HND-580 > HND-8 > H-mordenite > Hβ。与不加入催化剂的体系相比,HND-580 可将  $CO_2$  平均解吸速率提高32.2%,RH 降低 24.2%。

碳材料具有优异的力学性能、化学稳定性、高 比表面积和可调节的孔隙率,已广泛应用于催化、 水净化、气体分离、电池等领域[12,103-105]。碳材料对 F<sup>-</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>4+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>等离子具有较强的吸附 亲和力,还能吸附并激活过硫酸盐的 O-O 键[106]。 因此,碳材料可在富 CO2 的醇胺溶液中同时吸附阴 离子和阳离子(包括 MEACOO 、HCO3 、CO32和 MEAH<sup>+</sup>)来催化胺再生<sup>[107-108]</sup>。2023年,LI等<sup>[109]</sup> 在 52~98 ℃ 研究了碳分子筛 (Carbon molecular sieves, CMS)、多孔碳 (Porous carbon, PC)、不同 官能团的多壁碳纳米管(Carbon nanotube, CNT) 和石墨烯对富 CO2的 5 mol/L MEA 溶液再生性能的 影响。所有碳材料中 CNT 具有较好催化性能,且 不同官能团的 CNT 催化性能相近,与不加入催化 剂体系相比, 0.15%(质量分数) CNT 可将 CO2解 吸量提高 62.2%, RH 降低 40%, 反应活化能从 83.4 kJ/mol 降至 68.7 kJ/mol。20 次循环吸收-解吸 实验表明 CNT 催化性能几乎没有下降, 具有良好

循环稳定性。为了进一步提高 CNT 的催化性能, 该团队将超强固体酸 SO42-/TiO3引入到 CNT中, 在相同条件下,0.5%(质量分数)的  $SO_4^{2-}/TiO_2$ -CNT 可将 CO<sub>2</sub>解吸量提高 82.3%, RH降低 46% [110]。 2024年, RAO 等[63] 通过超声处理增强溶胶-凝胶法 和煅烧法制备了 SiO, 纳米颗粒, 并与 FeCl, 和面粉 (碳材料)混合并煅烧制备了SiO<sub>2</sub>/BC、FSC1、 FSC2和FSC3催化剂(FeCl3和SiO2物质的量比分 别为 0、0.25、0.5、0.75),将 1%(质量分数)的 5种催化剂在 65~90℃用于催化再生富 CO<sub>2</sub>的 5 mol/L MEA 溶液,催化性能排序如下: FSC2 > FSC3 > FSC1 > SiO<sub>2</sub>/BC > SiO<sub>2</sub>。与不加入催化剂体 系相比, FSC2 可将 CO<sub>2</sub> 最大解吸速率和解吸量分 别提高 48% 和 35%,RH 降低 34%,且催化性能与 TASs 和 L/B 值分别呈正相关。其中,L/B 值与催化性能 间关系与以往研究结果相反,该团队认为可能存在 的原因有 2 点:① 催化剂活性恢复需要通过 LASs 接受 MEAH<sup>†</sup>的质子;② MEAH<sup>†</sup>的去质子反应比 MEACOO<sup>-</sup>的分解需要更高的活化能。

阳离子交换树脂因其良好的稳定性、经济性和 易回收性被广泛应用于酯化、异构化、烷基化和酰 化反应。阳离子交换树脂能够在水的存在下催化反 应,并具有酸性位点,是潜在的强化 CO2 解吸的催 化剂。2017年, ZHAO等[111]研究了离子交换树脂 (Amberlite FPC3500, Amberlyst15, Amberlite IRC86, Dowex MAC-3)、HZSM-5 和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 90 ℃ 对初 始负荷为 1.0 mol/mol 的 2.0M 赖氨酸钾(Lysine Potassium, Lysk) 水溶液再生性能的影响。其中, 4种树脂的催化性能均优于2种传统 SACs, 且 Dowex MAC-3 具有最好的催化性能。与不加入催化 剂的体系相比, 33.3% (质量分数) Dowex MAC-3 可将 CO<sub>2</sub> 解吸量提高 154.2%。2023 年,SUN 等<sup>[112]</sup> 采用 4 种 阳 离 子 交 换 树 脂 (Amberlite IR-120, Amberlyst-35, Amberlite-732, Amberlyst-15) 在 25~ 90 ℃ 催化再生富 CO<sub>2</sub> 的 5 mol/L MEA 溶液。与不 加入催化剂的体系相比,2%(质量分数) Amberlyst-15 可将最大 CO<sub>2</sub> 解吸速率和解吸量分别 提高 9.7% 和 21%, RH 降低 17.7%。5次循环稳定 性实验发现, Amberlyst-15 催化性能无明显变化, 具有良好稳定性。该团队对催化剂催化性能与理化 性能进行关联发现,催化剂受 MSA 和酸容量协同 作用的影响。

离子液体具有稳定性好、不易挥发、结构可设计等优点,作为均相催化剂应用于各种催化反应中,可减轻以重金属为主的 SACs 对人体和环境产生的负面影响。离子液体有较多的酸性位点,反应

活性高,可代替传统 SACs 用于  $CO_2$  催化解吸。 2023 年, HE 等 [113] 使 用 0.2% (质 量 分 数 )的 [EMmim][NTf<sub>2</sub>] 在  $30 \sim 85$  °C 催化再生 20% (质量分数 )的 MEA 溶液,离子液体的加入有效缩短了达到最大  $CO_2$  解吸速率的时间,并将最大  $CO_2$  解吸速率和解吸量分别提高 175% 和 88.9%。 50 次循环实验后,吸收剂吸收性能和催化剂催化性能无明显变化,表明催化剂不会对吸收性能产生影响并具有优异的稳定性。 2024 年,SUN 等 [114] 在  $25 \sim 90$  °C 研究了咪唑类离子液体对富  $CO_2$  的 5 mol/L MEA 溶液再生性能的影响,与不加入催化剂的体系相比, 2% (质量分数 )的 [Bmim][PF<sub>6</sub>] 可将  $CO_2$  解吸量提高 21.4%,RH 降低 17.2%。

粉煤灰(Fly ash, FA)是一种来自发电厂的固体 废物,主要由SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成,具有密 度高、比表面积大、孔结构可调、稳定性好和成本 低等优点,是一种非常优良的催化剂载体。 2024年, NIU 等[64] 发现 FA 具有优异的催化解吸性 能,在25~88℃,与不加催化剂体系相比, 0.25% (质量分数)的 FA 可将 5 mol/L MEA 溶液 的 CO<sub>2</sub>解吸量提高 66.3%, RH 降低 39.9%。随后, 该团队以四水合硫酸锆为原料通过浸渍法对 FA 进 行改性合成了系列 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>@FA-x/y催化剂 (SZ@FA-x/y), x/y代表 ZrO<sub>2</sub>和 FA的质量比 (x/y=1/2, 1/1, 2/1), SZ@FA-x/y 的 BASs、LASs、 TASs 和总碱位点较母体 FA 分别提高 87.4%~251.3%、 31.6%~181.8%、94.2%~445.2%和867.4%~1383.7%。 在相同解吸条件下, SZ@FA-1/2 催化性能最好, 与 不加入催化剂体系相比,可将CO<sub>2</sub>解吸量提高 77.7%, RH 降低 45.4%。

红泥(Red mud, RM)主要由铁、铝、钛氧化 物组成,又称铝土矿渣,年产量高达1.755亿吨, 是一种常见的高碱腐蚀性的工业固体废物[115-117],同 时 RM 储量丰富、成本低和酸位点较多[118-120], 在 催化醇胺溶液再生方面展现较大的应用潜力。 2023 年, LI 等<sup>[84]</sup> 探究了不同质量的 RM 对 5 mol/L 的 MEA 溶液吸收和解吸性能的影响。与不加入 RM 的体系相比,加入 1.25% (质量分数)和 2.5% (质量分数) RM 体系的 CO。吸收增强系数分别为 1.26 和 1.49, 在一定浓度范围内, MEA 溶液中 RM浓度越高,对CO2吸收的增强作用越明显。这 可能是因为粒径较小的颗粒(< 10 μm)通过穿梭运 动减少了气相和液相之间边界层的厚度,减小了 阻力,增加了传质系数。此外,粒径较大粒子 (>10 µm)通过布朗运动在气液界面附近形成局部 湍流,维持相界面 CO2 体积分数,进一步增强传

表 1 用于 CO<sub>2</sub> 催化解吸代表性催化剂的催化性能对比

Table 1	Comparison of catal	lytic performance of re	presentative catalysts use	d for CO <sub>2</sub> catalytic desorption
---------	---------------------	-------------------------	----------------------------	--

	•	, ,	•	•	-	, ,	
催化剂	溶剂	解吸温度/℃	质量分数/%	解吸速率提高/%	解吸量提高/%	相对热负荷/%	参考文献
Dowex MAC-3	2.0M LysK	90	33.3	_	154	_	[111]
$Ag_2O$	5M MEA	40 ~ 82	5	_	52	_	[32]
$Ag_2CO_3$	5M MEA	40 ~ 82	5	_	74	_	[32]
SZMF10%	5M MEA	65 ~ 98	1.25	_	54.7	60.6	[77]
SZ@H-1/4	5M MEA	65 ~ 98	1.25	37	40	69	[73]
$SO_4$ -Mont	5M MEA	40 ~ 86	5	171	79	56	[88]
MCM-41-SO <sub>3</sub> H-0.6	5M MEA	90.5	1.25	195	52.6	66.7	[80]
$ZrO(OH)_2$	5M MEA	30 ~ 99	1	_	83.8	_	[38]
Co-N-C NSs	5M MEA	25 ~ 88	0.1	281	83.5	48	[96]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @UiO-66-SO <sub>4</sub>	5M MEA	40 ~ 88	0.1	_	_	55	[97]
Ni/Fe@COF	5M MEA	30 ~ 88	0.125	114	30	42.5	[100]
1/16MoMn <sup>3/1</sup> @H	5M MEA	30 ~ 88	1.25	372.6	206.2	63	[74]
${\rm SO_4}^{2^-}/{\rm ZrTiO_x}$	5M MEA	40 ~ 90	1.25	_	42.6	70.9	[44]
1/2-SnO <sub>2</sub> /ATP	5M MEA	26 ~ 88	1.25	57.2	50.2	67.7	[93]
NaOH-0.4	5M MEA	30 ~ 90	1.25	_	40.3	71.5	[83]
CNT	5M MEA	52 ~ 98	0.15	_	62.2	60	[109]
Amberlyst-15	5M MEA	25 ~ 90	2	9.7	21	82.3	[112]
$[EMmim][NTf_2]$	3.3M MEA	30 ~ 85	0.2	175	88.9	_	[113]
红泥	5M MEA	88	5	_	36.2	83.7	[84]
KIT-6	5M MEA	96	1.25	150.3	_	66.5	[65]
SZ@FA-1/2	5M MEA	25 ~ 88	0.25	_	77.7	54.6	[64]
FSC2	5M MEA	65 ~ 90	1	48	35	66	[63]

质。该团队将不同浓度的 RM 催化剂在 88℃ 下催化再生 5 mol/L 的 MEA 溶液, 当 RM 质量分数为 5% 时,与不加催化剂体系相比可将 CO<sub>2</sub> 解吸量提高 36.2%,RH 降低 16.3%。

## 2 CO<sub>2</sub>催化解吸机理研究

#### 2.1 传统醇胺吸收剂体系热再生机理

如文献所述, $CO_2$  解吸过程涉及到系列复杂反应<sup>[39]</sup>。以伯胺吸收剂 MEA 为例, $CO_2$  的化学吸收—解吸遵循两性离子机制,这一机制是 CAPLOW 在 1968 年引入,并在 1979 年由 DANCKWERTS 重新提出<sup>[121-122]</sup>。根据式(1),MEA 与  $CO_2$  反应生成 MEACOO<sup>-</sup>和 MEAH<sup>+</sup>。此外,部分 MEACOO<sup>-</sup>可与 水反应生成  $HCO_3^-$ (式(2))<sup>[123]</sup>。

$$2MEA+CO_2 \longleftrightarrow MEACOO^- + MEAH^+$$
 (1)

$$MEACOO^- + H_2O \longleftrightarrow MEA + HCO_3^-$$
 (2)

富  $CO_2$  的 5 mol/L MEA 溶液的再生过程主要由 2 个步骤组成: MEAH<sup>+</sup>的去质子化反应(反应式3)和 MEACOO<sup>-</sup>的分解(反应式 4)。2 个步骤均为强吸热反应,反应热分别为 73.4、15.5 kJ/mol<sup>[55]</sup>。 MEACOO<sup>-</sup>的分解反应高度依赖于 MEAH<sup>+</sup>的去质子化反应产生的质子,但是 MEA 的碱性比水强,质子更倾向与 MEA 结合生成 MEAH<sup>+</sup>而不是  $H_3O^+$ ,导致质子转移困难,缺乏足够的质子来分解 MEACOO<sup>-[124]</sup>。所以  $CO_2$  解吸需要通过高温(120~140 °C)为式(3)一式(4)提供能量<sup>[125]</sup>。

$$MEAH^{+}+H_{2}O \longleftrightarrow MEA + H_{3}O^{+} \qquad (3)$$

$$MEACOO^{-}+H_{3}O^{+} \longleftrightarrow MEACOOH+H_{2}O \longleftrightarrow$$

$$MEA + CO_{2}+H_{2}O \qquad (4)$$

 $HCO_3$ <sup>-</sup>在  $CO_2$  解吸过程中扮演了 2 种角色:①  $HCO_3$ <sup>-</sup>作为质子受体,接受供体  $MEAH^+$ 去质子化产生的质子,生成碳酸( $H_2CO_3$ ), $H_2CO_3$  受热释放  $CO_2$ ;② 由于  $HCO_3$ <sup>-</sup>碱性介于 MEA 和  $H_2O$  之间,可作为催化剂将式(3)分成 2 步进行:  $MEAH^+$  转移质子给  $HCO_3$ <sup>-</sup>形成  $H_2CO_3$ ,  $H_2CO_3$  再转移质子给  $H_2O$  形成  $HCO_3$ <sup>-</sup>和  $H_3O^+$ 。  $HCO_3$ <sup>-</sup>作为催化剂没有改变反应的热力学平衡,但把较难发生的反应分成了 2 步容易发生的反应,降低了反应活化能,导致  $CO_2$  解吸能耗降低[ $^{26,126-127}$ ]。

$$MEAH^{+}+HCO_{3}^{-}\longleftrightarrow MEA+H_{2}CO_{3}$$
 (5)

$$H_2CO_3 \longleftrightarrow H_2O+CO_2$$
 (6)

$$H_2CO_3+H_2O\longleftrightarrow HCO_3^-+H_3O^+$$
 (7)

$$MDEA+CO_2 \longleftrightarrow MDEAH^++HCO_3^-$$
 (8)

除了催化解吸方法外,在伯胺溶液中使用叔胺作为添加剂也可有效降低伯胺溶液的再生能耗。如式(9)一式(10),在体系中叔胺可作为吸收剂吸收  $CO_2$ ,产生  $HCO_3$ <sup>-</sup>,由于叔胺和  $HCO_3$ <sup>-</sup>的碱性均弱于伯胺,二者既可作为质子受体,接受  $MEAH^+$  去质子化产生的质子,还可作为催化剂加速  $MEAH^+$ 的去质子过程,加快  $CO_2$  解吸速率,降低体系再生能耗 [128]。

$$MDEA+MEAH^+ \longleftrightarrow MDEAH^++MEA$$
 (9)

 $MEAH^{+}+HCO_{3}^{-} \longleftrightarrow MEA+H_{2}CO_{3}$  (10)

#### 2.2 催化剂催化醇胺吸收剂体系再生机理

#### 2.2.1 催化剂通过物理机制加快 CO, 解吸速率

溶液中纳米级催化剂的存在对传质性能有较大的影响<sup>[129]</sup>。依据双膜理论,纳米级催化剂对液-气膜边界层周围的浓度梯度有重要影响<sup>[130, 131]</sup>。LIANG等<sup>[132]</sup> 将纳米流体引入 MEA/MDEA 溶液,CO<sub>2</sub> 捕集增强因子高达 25%。纳米级催化剂与醇胺溶液混合形成均匀悬浮液,纳米颗粒在溶液中的不规则布朗运动增加了传质面积,促进了气-液两相传质过程,提高了传质系数、质量扩散系数、热扩散系数和对流换热系数,进而加快了 CO<sub>2</sub> 吸收与解吸速率<sup>[133-136]</sup>。

# 2.2.2 BASs 和 LASs 在醇胺溶液中的催化再生机理

在伯胺溶液中,以 5 mol/L MEA 溶液为例, SACs 表面的 BASs 可为 MEACOO<sup>-</sup>提供质子形成 MEACOOH,同时失去质子的 BASs 通过 MEAH $^{\dagger}$ 的 去质子化过程获得质子从而恢复催化活性,BASs 的催化作用机理如式(11)一式(12)所示 $^{[137-138]}$ 。

$$MEACOO^- + HB^+ \longleftrightarrow MEACOOH + B$$
 (11)

$$MEAH^{+}+B \longleftrightarrow MEA+HB^{+}$$
 (12)

LASs 通常由不饱和金属原子产生,金属原子有空的电子轨道,能够接受 MEACOO<sup>-</sup>中 N 原子的孤对电子,LASs 的催化作用机理如式(13)—式(14)所示<sup>[61,77]</sup>。

$$MEAH^{+}+L \longleftrightarrow MEA+HL^{+}$$
 (13)

$$HL^{+}+H_{2}O \longleftrightarrow L+H_{3}O^{+}$$
 (14)

如式 (15) 和图 8 所示,在水溶液中 LASs 和 BASs 可相互转换。 $M_xO_y$  能在水溶液中化学吸附  $H_2O$  形成羟基间接产生 BASs  $^{[29-31]}$ 。

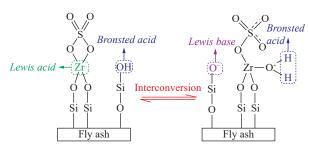


图 8 BASs 和 LASs 在水溶液中相互转化机理[64]

Fig. 8 Interconversion mechanism of BASs and LASs in aqueous solution [64]

$$M_xO_y+H_2O \rightarrow M_xO_y\cdot H_2O \rightarrow M_xO_yH\cdot OH$$
 (15)

如图 9 所示, LIANG 等[60, 62, 67] 对 SACs 中 BASs 和 LASs 对富 CO2的 5 mol/L MEA溶液的催化再生 机理进行了较全面的研究: SACs 的 BASs 和 LASs 通过加速 MEACOO 的断裂和 MEAH 的去质子化过 程来加速 5 mol/L 的 MEA 溶液再生。首先, SACs 上的 BASs 直接提供质子与 MEACOO 反应生成 MEACOOH。SACs 的 LASs (如金属原子)与 O 原 子发生化学吸附。质子通过异构化反应从 O 原子转 移到 N 原子。随后, 质子抢夺 N 原子上的孤对电 子,N原子构型从sp<sup>2</sup>杂化轨道转变成sp<sup>3</sup>杂化轨 道,拉伸并减弱 C—N键。同时,SACs的LASs攻 击N原子并接受N原子的孤对电子进一步弱化 C-N键。最终 C-N键断裂,两性离子分解为 MEA 和 CO₂。失去质子的 SACs 通过 MEAH<sup>†</sup>的去 质子化获得质子从而恢复催化活性。BASs和 LASs 催化再生机理是不同的, BASs 直接提供质子 用于 MEACOO 分解, 而 LASs 通过接受 MEACOO 中 N 原子的孤对电子间接加速 MEACOO 分解,故 BASs 的催化活性要高于 LASs。

SACs 还能有效促进叔胺溶液的再生。LASs 的

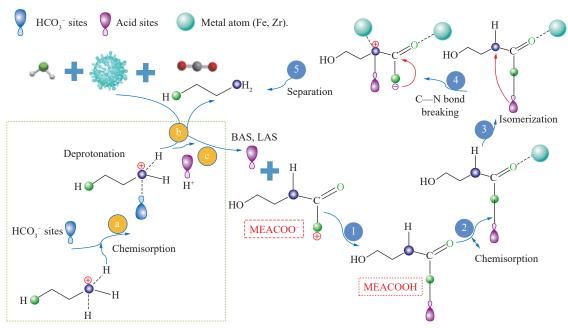


图 9 BASs 和 LASs 在 MEA 再生中催化再生机理[67]

Fig. 9 Catalytic regeneration mechanism of BASs and LASs in MEA regeneration [67]

催化反应机理如式(16)一式(17),LASs 需要通过两个步骤才能发挥其催化作用。LASs 先接受MDEAH<sup>†</sup>的质子,然后将质子提供给  $HCO_3$ <sup>-</sup>,加速其分解产生  $CO_2$ 。

$$MEDAH^{+}+L^{-} \longleftrightarrow MDEA+HL$$
 (16)

$$HL+HCO_3^- \longleftrightarrow L^- + H_2O + CO_2$$
 (17)

BASs 反应机理如式(18)—式(19),BASs 直接提供质子用于  $HCO_3$ "的分解,BASs 的活性通过从 MDEAH<sup>†</sup>接受质子而恢复。BASs 和 LASs 不同的催化机理决定了在叔胺溶液再生中 BASs 起着更加重要的作用 $^{[125]}$ 。

$$HB^+ + HCO_3^- \longleftrightarrow B + H_2O + CO_2$$
 (18)

$$MEDAH^{+}+B \longleftrightarrow MDEA + HB^{+}$$
 (19)

#### 2.2.3 碱性位点在质子化胺去质子反应中的作用

在富  $CO_2$  的 5 mol/L MEA 溶液中, $HCO_3$ "等弱碱性物质的存在可促进  $CO_2$  解吸,但体系中  $HCO_3$ "的浓度较低,特别是  $CO_2$  贫液,因此,催化剂表面具有碱性位点可提高  $CO_2$  解吸速率并降低再生能耗。

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种两性  $M_x$ O<sub>y</sub>,表面既存在 BASs 和 LASs,又存在碱性位点。从式(20)中可看出,γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可部分转化为  $AlO_2$ <sup>-</sup>, $AlO_2$ <sup>-</sup>可作为中间体促进 MEAH<sup>+</sup>提供质子给  $H_2O^{[25-26,41]}$ 。因此,γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可模拟  $HCO_3$ <sup>-</sup>在  $CO_2$  贫液区的质子受体作用<sup>[24]</sup>。

$$\begin{split} & \text{Al}_2\text{O}_3\text{+}\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \longleftrightarrow \\ & \text{HAlO}_2\text{\cdot}\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{AlO}_2^-\text{+}\text{H}_2\text{O}\text{+}\text{H}^+ \end{split} \tag{20}$$

 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在 CO<sub>2</sub>贫液区催化性能更好的原因是

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面性质依赖于溶液的 pH<sup>[128]</sup>。表面电荷是 根据零电荷点(Point of zero charge, PZC)来定义 的,净表面电荷为零的点为 PZC, PZC 处的 pH 记 为 pH<sub>PZC</sub>。在 pH 低于 pH<sub>PZC</sub> 的酸性溶液中,催化 剂的表面羟基接受溶液中的质子而带正电荷。在 pH 值高于 pH<sub>PZC</sub> 的碱性溶液中,催化剂的表面羟 基向溶液提供了质子而带负电荷。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 pH<sub>PZC</sub> 在 9.0 ~ 9.7 左右 $^{[57,139]}$ 。富  $CO_2$  的 5 mol/L MEA 溶液 的 pH 值为 8~13, 在 CO<sub>2</sub> 富液区 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面带正 电荷,使得 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 只能通过酸位点来催化 CO<sub>2</sub> 解 吸。随着解吸的进行,溶液 pH 升高,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面带 负电荷,催化剂既可通过酸位点催化 CO2 解吸,还 可模拟 HCO3 的质子受体作用,故而 γ-Al2O3 在 CO<sub>2</sub> 贫液区催化性能更好。如图 10 所示,其它  $M_xO_v$  和金属氢氧化物碱性位点的产生与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原 理相似,但不同催化剂 pH<sub>PZC</sub> 的范围不同<sup>[36,60-62]</sup>。

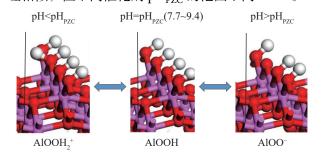


图 10 不同 pH 时勃姆石的表面电荷变化[36]

Fig. 10 Changes of surface charge of Boehmite at different pH<sup>[36]</sup>

2.2.4 碳材料在醇胺溶液中的催化再生机理 LI 等[109] 通过拉曼、<sup>13</sup>C 核磁、密度泛函理论计 算和傅里叶变换衰减全反射红外等手段对碳材料催化再生 5 mol/L MEA 溶液机理做了研究。如图 11 所示,碳材料通过电荷转移来催化  $HCO_3$ 一等的分解,加快 5 mol/L 的 MEA 溶液的再生过程,有别于传统 SACs 的质子转移机理。具体如下:在解吸初期,碳材料可促进  $HCO_3$ 一的分解(式(21)一式(22))。随着解吸进行,碳材料通过两种方式加速 MEACOO<sup>-</sup>的分解:① 促进 MEACOO<sup>-</sup>的直接分解(式(23));② 加速 MEACOO<sup>-</sup>转化为 MEACOOH,然后转化为  $HCO_3$ 一(式(24)一式(25)),最终  $HCO_3$ 一分解释放  $CO_2$ [140-141]。此外碳材料对  $CO_3$ <sup>2-</sup>(式(26))也有催化作用。

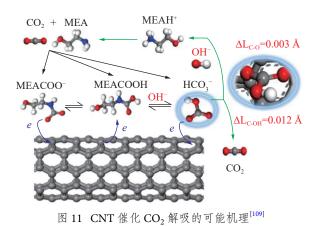


Fig. 11 Possible mechanism of  $CO_2$  desorption catalyzed by  $CNT^{[109]}$ 

 $2MEAH^{+}+2HCO_{3}^{-}\longleftrightarrow MEACOO^{-}+H_{2}O+CO_{2}$  ( 21 )

 $MEAH^{+}+HCO_{3}^{-}\longleftrightarrow MEA+H_{2}O+CO_{2}$  (22)

 $MEAH^{+}+MEACOO^{-} \longleftrightarrow 2MEA+H_{2}O+CO_{2}$  (23)

 $MEAH^{+}+MEACOO^{-} \longleftrightarrow MEACOOH+MEA \quad (24)$ 

 $OH^- + MEACOOH \longleftrightarrow MEA + HCO_3^-$  (25)

 $2MEAH^{+}+CO_{2}^{2-} \longleftrightarrow 2MEA+H_{2}O+CO_{2}$  (26)

# 3 结论与展望

有机醇胺 CO<sub>2</sub> 捕集技术的高再生能耗限制了其大规模推广和应用,催化解吸技术可显著加快 CO<sub>2</sub> 解吸效率,降低溶剂再生温度,实现吸收剂低温、高效再生,从而降低碳捕集成本,是目前备受关注的一种降耗潜力较大的解吸方式。重点总结了近些年 SACs 强化 CO<sub>2</sub> 解吸过程的研究进展,分析了金属氧化物类、分子筛类、黏土类、MOF/COF类和其它新型 SACs 的物化特性、催化解吸性能及其作用机制。总结分析发现,金属氧化物和分子筛最早应用于催化 CO<sub>2</sub> 解吸,前者具有合成简便和活性位点丰富等优势,但也存在比表面积小、孔径分

布不均匀和高温碱性环境稳定性差等问题;后者比表面积大、孔径酸性可调和稳定性好,但目前多以微孔材料为主,存在传质效率差和酸位点少的问题。MOF/COF类材料和黏土类等新型 SACs,具有高催化活性、大比表面积和孔结构可调等优势,但其长周期稳定性有待研究,且 MOF/COF类材料面临合成工艺复杂和成本较高等问题。复合催化剂是将金属氧化物与分子筛进行有效结合,在保留单一组分优势的基础上优化了催化性能,是目前研究较具应用潜力的 SACs,但也缺乏工业连续实验验证。同时,现有 SACs 性能评价主要基于 MEA 体系的间歇式实验,其与新型吸收剂的适配性尚不明晰,低成本规模成型技术和工业应用可行性未系统研究,要实现 CO<sub>2</sub> 催化解吸技术的真正应用还需从以下几方面着手:

- 1) CO<sub>2</sub> 催化解吸微观机理的深入研究:当前催化再生体系的基础研究主要聚焦于 5 mol/L MEA 溶液,而对复合胺、功能离子液体和相变溶剂等新型吸收剂的研究较少,故一方面需要深入理解现有催化剂的作用机理和再生路径,另一方面需面向不同种类新型吸收体系,结合原位表征技术和理论模拟计算,揭示单一或复合催化剂微观结构、酸性位点分布及酸位点协同作用、吸收剂物化性质如粘度等对不同吸收体系的催化效率和反应路径的影响规律和内在关联,获得催化剂强化复合胺、离子液体等吸收体系再生过程中的作用机理,为适用于不同吸收体系的新型功能催化剂精确设计提供理论指导。
- 2)新型催化剂结构设计和制备技术开发:为了进一步降低再生能耗和成本,随着不同吸收体系的延伸,除了在现有催化剂基础上进行改性外,需进一步拓宽催化剂种类,从单一组分、单位点、现有或商用催化剂改性逐渐发展为复合型、多功能位点、定向设计合成的新型高活性催化剂。此外,现有的 SACs 多为粉末状,为满足工业需求,需要开发低成本催化剂规模化制备和成型技术,一方面保证其有效酸性位点和微观结构,另一方面提高其机械强度和稳定性,实现高效稳定催化解吸,提升其在低能耗 CO。捕集技术中的应用潜力。
- 3)真实工况下催化剂性能评价和催化再生技术的工业可行性分析:现有催化剂性能研究主要集中在实验室阶段,缺乏对其真实工况(如复杂烟气组分、大烟气流量等)下的性能评价,如长周期连续运行过程中催化剂微观结构、机械强度、催化活性和稳定性的研究。另外,需要建立 CO2 吸收-催化解吸全流程工艺模型,获得吸收过程与催化解吸过程的匹配规律,对催化再生技术-经济可行性和环

境可持续性进行分析,并与传统热解吸工艺比较,评估催化再生技术的工业可行性,推进催化解吸技术的工业应用。

#### 参考文献 (References):

- [1] LIU Z, DENG Z, DAVIS S J, et al. Global carbon emissions in 2023[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2024, 5(4): 253-254.
- [2] FENG C, ZHENG C J, SHAN M L. The clarification for the features, temporal variations, and potential factors of global carbon dioxide emissions[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 255; 120250.
- [3] LIU Z, DENG Z, DAVIS S J, et al. Monitoring global carbon emissions in 2021[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2022, 3(4): 217–219.
- [4] WU C F, HUANG Q, XU Z C, et al. A comprehensive review of carbon capture science and technologies[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2024, 11: 100178.
- [5] SONG C F, SUN Y W, FAN Z C, et al. Parametric study of a novel cryogenic-membrane hybrid system for efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 72; 74–81.
- [6] GKOTSIS P, PELEKA E, ZOUBOULIS A. Membrane-based technologies for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from flue gases: Recent progress in commonly employed membrane materials[J]. Membranes, 2023, 13(12): 898.
- [7] SULTAN H, QUACH T Q, ALI MUHAMMAD H, et al. Advanced post combustion CO<sub>2</sub> capture process–A systematic approach to minimize thermal energy requirement[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 184: 116285.
- [8] WANG J W, SONG Z, CHENG H Y, et al. Computer-aided design of ionic liquids as absorbent for gas separation exemplified by CO<sub>2</sub> capture cases[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9): 12025–12035.
- [9] SUN X Q, ZENG S J, LI G L, et al. Selective CO<sub>2</sub> separation through physicochemical absorption by triazole-functionalized ionic liquid binary absorbents[J]. AIChE Journal, 2024, 70(5): e18376.
- [10] ZHANG J Z, JIA C, DONG H F, et al. A novel dual amino-functionalized cation-tethered ionic liquid for CO<sub>2</sub> capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(17): 5835–5841.
- [11] YE J X, JIANG C K, CHEN H, et al. Novel biphasic solvent with tunable phase separation for CO<sub>2</sub> capture: Role of water content in mechanism, kinetics, and energy penalty[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(8): 4470–4479.
- [12] BHATTI U H, ALIVAND M S, BARZAGLI F, et al. Functionalized carbon spheres for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture: Synthesis, application, and reaction mechanism[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(32): 11955–11964.
- [13] ZHOU C, KHALIL I, RAMMAL F, et al. A critical revisit of

- zeolites for CO<sub>2</sub> desorption in primary amine solution argues its genuine catalytic function[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(18): 11485–11493
- [14] YANG Z Y, SHEN Y H, YANG H R, et al. A review of CO<sub>2</sub> catalytic regeneration research based on MEA solution[J]. Frontiers in Energy Research, 2023, 11: 1257218.
- [15] WASEEM M, AL-MARZOUQI M, GHASEM N. A review of catalytically enhanced CO<sub>2</sub>-rich amine solutions regeneration[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(4): 110188.
- [16] ALIVAND M S, MAZAHERI O, WU Y, et al. Catalytic solvent regeneration for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(51): 18755–18788.
- [17] ZHAN G X, BAI L, WU B, et al. Dynamic process simulation and optimization of CO<sub>2</sub> removal from confined space with pressure and temperature swing adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 129104.
- [18] LI T Y, KEENER T C. A review: Desorption of CO<sub>2</sub> from rich solutions in chemical absorption processes[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 51: 290–304.
- [19] VADILLO J M, GÓMEZ-COMA L, GAREA A, et al. Hollow fiber membrane contactors in CO<sub>2</sub> desorption: A review[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(1): 111–136.
- [20] WU X M, FAN H F, SHARIF M, et al. Electrochemically-mediated amine regeneration of CO<sub>2</sub> capture: From electrochemical mechanism to bench-scale visualization study[J]. Applied Energy, 2021, 302: 117554.
- [21] HOU L K, LIU Y Y, WU K J, et al. Electrochemical acid-catalyzed desorption and regeneration of MDEA CO<sub>2</sub>-rich liquid by hydroquinone derivatives (tiron)[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(9): 4871–4879.
- [22] LIU M S, HOHENSHIL A, GADIKOTA G. Integrated  $CO_2$  capture and removal via carbon mineralization with inherent regeneration of aqueous solvents[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(9): 8051-8068.
- [23] SANTHOSH KUMAR M, BALRAJ A, NAGARAJAN R, et al. Intensification of sono-assisted CO<sub>2</sub> stripping/carbon-rich solvent regeneration by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrophobic micronized particles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(18): 7072–7079.
- [24] SRISANG W, POURYOUSEFI F, OSEI P A, et al. Evaluation of the heat duty of catalyst-aided amine-based post combustion CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 170: 48–57.
- [25] 自助核对.

  R. Idem, H. C. Shi, D. Gelowitz, et al. Catalytic method and apparatus for separating a gaseous component from an incoming gas stream. WO2011120138A1, 2011.
- [26] SHI H C, NAAMI A, IDEM R, et al. Catalytic and non catalytic solvent regeneration during absorption-based CO<sub>2</sub> capture with single and blended reactive amine solvents[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 26: 39–50.
- [27] CHEN Z, XING L, ZHAN G X, et al. Integration of strong oxidesupport interaction and mesoporous confinement to engineer

- efficient and durable  $Zr/Al_2O_3$  for catalytic solvent regeneration in  $CO_2$  capture[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 351: 124000.
- [28] YUAN B L, ZHAN G X, XING L, et al. Boosting CO<sub>2</sub> absorption and desorption of biphasic solvent by nanoparticles for efficient carbon dioxide capture[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 125108.
- [29] BHATTI U H, SHAH A K, KIM J N, 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(7): 5862–5868.
- [30] BHATTI U H, SIVANESAN D, LIM D H, et al. Metal oxide catalyst-aided solvent regeneration: A promising method to economize post-combustion CO<sub>2</sub> capture process[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 93; 150–157.
- [31] BHATTI U H, NAM S, PARK S, et al. Performance and mechanism of metal oxide catalyst-aided amine solvent regeneration[J].

  ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9): 12079–12087.
- [32] BHATTI U H, SIVANESAN D, NAM S, et al. Efficient Ag<sub>2</sub>O-Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalytic cycle and its role in minimizing the energy requirement of amine solvent regeneration for CO<sub>2</sub> capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(12): 10234–10240.
- [33] RAWATE H D, VAIDYA P D. Evaluating CO<sub>2</sub>-desorption performance of solid acid catalysts in CO<sub>2</sub>-loaded aqueous solutions of *N*-ethylethanolamine[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(25): 9787–9796.
- [34] YU Y N, SHEN Y, WANG K, et al. A facile synthesized robust catalyst for efficient regeneration of biphasic solvent in CO<sub>2</sub> capture: Characterization, performance, and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 319: 124057.
- [35] LIU S H, MAO X D, CHEN H, et al. Catalytic-CO<sub>2</sub>-desorption studies of BZA-AEP mixed absorbent by the lewis acid catalyst CeO<sub>2</sub>-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Molecules, 2023, 28(11): 4438.
- [36] JIANG C, FAN M H, GAO G, et al. Nanostructured AlOOH-A promising catalyst to reduce energy consumption for aminebased CO<sub>2</sub> capture[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303; 122232.
- [37] LAI Q H, TOAN S, ASSIRI M A, et al. Catalyst-TiO(OH)<sub>2</sub> could drastically reduce the energy consumption of CO<sub>2</sub> capture[J].

  Nature Communications, 2018, 9(1): 2672.
- [38] JI L, LI J B, ZHAI R R, et al. Metal oxyhydroxide catalysts promoted  $CO_2$  absorption and desorption in amine-based carbon capture: A feasibility study[J]. ACS Omega, 2022, 7(49): 44620–44630.
- [39] ZHANG X W, ZHANG X, LIU H L, et al. Reduction of energy requirement of CO<sub>2</sub> desorption from a rich CO<sub>2</sub>-loaded MEA solution by using solid acid catalysts[J]. Applied Energy, 2017, 202; 673–684.
- [40] LIU H L, ZHANG X, GAO H X, et al. Investigation of CO<sub>2</sub> regeneration in single and blended amine solvents with and without catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,

- 2017, 56(27): 7656-7664.
- [41] ZHANG X W, ZHANG R, LIU H L, et al. Evaluating CO<sub>2</sub> desorption performance in CO<sub>2</sub>-loaded aqueous tri-solvent blend amines with and without solid acid catalysts[J]. Applied Energy, 2018, 218; 417–429.
- [42] HU X Y, YU Q, CUI Y Y, et al. Toward solvent development for industrial CO<sub>2</sub> capture by optimizing the catalyst–amine formulation for lower energy consumption in the solvent regeneration process[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(11): 11507–11515.
- [43] PRASONGTHUM N, NATEWONG P, REUBROYCHAROEN P, et al. Solvent regeneration of a CO<sub>2</sub>-loaded BEA-AMP biblend amine solvent with the aid of a solid Brønsted  $Ce(SO_4)_2/ZrO_2$  superacid catalyst[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(2): 1334–1343.
- [44] GENG Z B, YANG Y, WANG Y X, et al. Catalytic regeneration of amine-based absorbents for CO<sub>2</sub> capture: The effect of acidic sites and accessibility[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 327: 124889.
- [45] WEI Y, PARMENTIER T E, DE JONG K P, et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(20): 7234–7261.
- [46] JAVAD KALBASI R, MANSOURI S, MAZAHERI O. In situ polymerization of poly(vinylimidazole) into the pores of hierarchical MFI zeolite as an acid-base bifunctional catalyst for onepot C-C bond cascade reactions[J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(5): 3279–3291.
- [47] OSEI P A, AKACHUKU A, DECARDI-NELSON B, et al. Mass transfer studies on catalyst-aided CO<sub>2</sub> desorption from CO<sub>2</sub>-loaded amine solution in a post-combustion CO<sub>2</sub> capture plant[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 170: 508–517.
- [48] ORDOMSKY V V, IVANOVA I I, KNYAZEVA E E, et al. Cumene disproportionation over micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite[J]. Journal of Catalysis, 2012, 295; 207–216.
- [49] CHU W F, LI X J, ZHU X X, et al. Size-controlled synthesis of hierarchical ferrierite zeolite and its catalytic application in 1butene skeletal isomerization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 240: 189–196.
- [50] ZHANG K, OSTRAAT M L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis[J]. Catalysis Today, 2016, 264: 3–15.
- [51] KUSTOVSKAYA A D, KOSENKO E I. Catalytic activity of natural zeolites in the conversion of methanol to dimethyl ether[J].

  Petroleum Chemistry, 2014, 54(2): 137–141.
- [52] SHAHBAZI A, GONZALEZ-OLMOS R, KOPINKE F D, et al. Natural and synthetic zeolites in adsorption/oxidation processes to remove surfactant molecules from water[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 127: 1–9.
- [53] SHI H C, GE Y L, LU S J, et al. Catalytic CO<sub>2</sub> desorption study of tri-solvent MEA-EAE-DEEA with five solid acid catalysts[J]. Catalysts, 2023, 13(6): 975.
- [54] ULUS N, YUKSEL ORHAN O. Reduced energy consumption and enhanced CO<sub>2</sub> desorption performance of non-aqueous ionic-liquid-containing amine blends with zeolites[J]. Journal of

- Molecular Liquids, 2022, 359: 119233.
- [55] ZHANG X W, HUANG Y F, GAO H X, et al. Zeolite catalystaided tri-solvent blend amine regeneration: An alternative pathway to reduce the energy consumption in amine-based CO<sub>2</sub> capture process[J]. Applied Energy, 2019, 240: 827–841.
- [56] LI T C, YANG C N, TANTIKHAJORNGOSOL P, et al. Experimental investigations of CO<sub>2</sub> absorption and catalyst-aided CO<sub>2</sub> desorption performance of several different amines blending with a promoter[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 264; 118177.
- [57] ZHANG X W, LIU H L, LIANG Z W, et al. Reducing energy consumption of CO<sub>2</sub> desorption in CO<sub>2</sub>-loaded aqueous amine solution using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 bifunctional catalysts[J]. Applied Energy, 2018, 229: 562–576.
- [58] MÖLLER K, BEIN T. Mesoporosity: A new dimension for zeolites[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(9): 3689–3707.
- [59] LIANG Z W, IDEM R, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Experimental study on the solvent regeneration of a CO<sub>2</sub>-loaded MEA solution using single and hybrid solid acid catalysts[J]. AIChE Journal, 2016, 62(3): 753–765.
- [60] ALI SALEH BAIRQ Z, GAO H X, HUANG Y F, et al. Enhancing CO<sub>2</sub> desorption performance in rich MEA solution by addition of SO4 2-/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bifunctional catalyst[J]. Applied Energy, 2019, 252; 113440.
- [61] GAO H X, HUANG Y F, ZHANG X W, et al. Catalytic performance and mechanism of SO<sub>4</sub> <sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 catalyst for CO<sub>2</sub> desorption in CO<sub>2</sub>-loaded monoethanolamine solution[J]. Applied Energy, 2020, 259: 114179.
- [62] ZHANG X W, HUANG Y F, YANG J, et al. Amine-based CO<sub>2</sub> capture aided by acid-basic bifunctional catalyst: Advancement of amine regeneration using metal modified MCM-41[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123077.
- [63] RAO L, JIN B H, CHEN D, et al. Energy-saving CO<sub>2</sub> desorption from amine solution over Fe/SiO<sub>2</sub>/biochar catalysts: Desorption performance, structure-activity relationship, and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149413.
- [64] NIU Y J, LI T, BHATTI A H, et al. Development of one-step synthesized SO<sub>4</sub> <sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-fly ash (SZ@FA) solid acid catalysts for energy-efficient sorbent regeneration in CO<sub>2</sub> capture processes[J]. Applied Energy, 2024, 368: 123557.
- [65] BAIRQ Z, PANG Y, LI J, et al. Reducing energy requirements and enhancing MEA-CO<sub>2</sub> desorption rates in amine solutions with KIT-6 nanostructures[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 346: 127536.
- [66] ALI SALEH BAIRQ Z, GAO H X, MURSHED F A M, et al. Modified heterogeneous catalyst-aided regeneration of CO<sub>2</sub> capture amines: A promising perspective for a drastic reduction in energy consumption[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(25): 9526–9536.
- [67] HUANG Y F, ZHANG X W, LUO X, et al. Catalytic performance and mechanism of meso–microporous material β-SBA-15-supported FeZr catalysts for CO<sub>2</sub> desorption in CO<sub>2</sub>-loaded aqueous amine solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(6): 2698–2709.

- [68] ZHANG R, LI T, ZHANG Y M, et al. CuO modified KIT-6 as a high-efficiency catalyst for energy-efficient amine solvent regeneration[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300: 121702.
- [69] KISHOR R, GHOSHAL A K. Understanding the hydrothermal, thermal, mechanical and hydrolytic stability of mesoporous KIT-6: A comprehensive study[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 242: 127–135.
- [70] KLEITZ F, CHOI S H, RYOO R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes[J]. Chem Commun (Camb), 2003(17): 2136–2137.
- [71] MERKACHE R, FECHETE I, MAAMACHE M, et al. 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) hydrogenation for energy and environmental applications[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 504: 672–681.
- [72] SUN Q, GAO H X, MAO Y, et al. Efficient nickel-based catalysts for amine regeneration of CO<sub>2</sub> capture: From experimental to calculations verifications[J]. AIChE Journal, 2022, 68(8): e17706.
- [73] XING L, WEI K X, LI Q W, et al. One-step synthesized SO<sub>4</sub><sup>2</sup>/ZrO<sub>2</sub>-HZSM-5 solid acid catalyst for carbamate decomposition in CO<sub>2</sub> capture[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(21): 13944–13952.
- [74] LI M Y, XING L, XU Z F, et al. Embedded Mo/Mn atomic regulation for durable acidity-reinforced HZSM-5 catalyst toward energy-efficient amine regeneration[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(41): 15465–15474.
- [75] LIU J, KONG C D, JIANG Y C, et al. Evaluating CO<sub>2</sub> desorption performance of MEA solution with MnO<sub>x</sub>/HZ catalytic packings by visualization method[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479; 147650.
- [76] SONG Y Y, LANG J Y, ZENG Q R, et al. Niobium-modified HZSM-5 zeolite catalyzes low-energy regeneration of CO<sub>2</sub>-captured amine solution[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(24): 9045–9053.
- [77] ZHANG X W, ZHU Z Q, SUN X Y, et al. Reducing energy penalty of CO<sub>2</sub> capture using Fe promoted SO<sub>4</sub><sup>2</sup>/ZrO<sub>2</sub>/MCM-41 catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(10): 6094–6102.
- [78] LI C X, SHI X Q, SHEN S F. Performance evaluation of newly developed absorbents for solvent-based carbon dioxide capture[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(9): 9032–9039.
- [79] LI C X, ZHAO Y, SHEN S F. Aqueous potassium lysinate for  $CO_2$  capture: Evaluating at desorber conditions[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(10): 10090–10098.
- [80] SUN Q, LI T H, MAO Y, et al. Reducing heat duty of MEA regeneration using a sulfonic acid-functionalized mesoporous MCM-41 catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(50): 18304–18315.
- [81] GUO Y N, SU Z J, MAO W, et al. Catalytic behavior of aluminum-modified SAPO-34 catalysts for reducing the energy penalty of CO<sub>2</sub>-rich amine solutions regeneration[J]. Separation

- and Purification Technology, 2025, 353: 128327.
- [82] BHATTI U H, SHAH A K, HUSSAIN A, et al. Catalytic activity of facilely synthesized mesoporous HZSM-5 catalysts for optimizing the CO<sub>2</sub> desorption rate from CO<sub>2</sub>-rich amine solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389; 123439.
- [83] SUN Q, GAO H X, SEMA T, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> desorption rate for rich amine solution regeneration over hierarchical HZSM-5 catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143871.
- [84] LI Y C, CHEN Z, YUAN B L, et al. Synergistic promotion for CO<sub>2</sub> absorption and solvent regeneration by fine waste red mud particles on in amine-based carbon capture: Performance and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304; 122380.
- [85] BARZAGLI F, BHATTI U H, KAZMI W W, et al. Solid acid catalysts for low-temperature regeneration of non-aqueous sorbents: An innovative technique for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture processes[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2023, 8: 100124.
- [86] BHATTI U H, KAZMI W W, MUHAMMAD H A, et al. Practical and inexpensive acid-activated montmorillonite catalysts for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. Green Chemistry, 2020, 22(19): 6328–6333.
- [87] BHATTI U H, KAZMI W W, MIN G H, et al. Facilely synthesized M-montmorillonite (M = Cr, Fe, and co) as efficient catalysts for enhancing  $CO_2$  desorption from amine solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(36): 13318–13325.
- [88] BHATTI U H, SULTAN H, MIN G H, et al. Ion-exchanged montmorillonite as simple and effective catalysts for efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127476.
- [89] 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 CO<sub>2</sub> capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(11): 4353–4363.
- [90] LI M H, BHATTI A H, LI T, et al. Tailoring sepiolite for efficient CO<sub>2</sub> desorption: A sustainable approach utilizing acid activation for amine regeneration optimization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(22): 9933–9942.
- [91] TAN Z, ZHANG X W, ZHANG S S, et al. Enhancing CO<sub>2</sub> desorption rate in rich MEA solutions by metal-modified attapulgite catalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125513.
- [92] TAN Z, ZHANG S S, YUE X W, et al. Attapulgite as a cost-effective catalyst for low-energy consumption amine-based CO<sub>2</sub> capture[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298: 121577
- [93] TAN Z, ZHANG S S, ZHAO F F, et al. SnO<sub>2</sub>/ATP catalyst enabling energy-efficient and green amine-based CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139801.
- [94] SUN Q, GAO H X, XIAO M, et al. Cerium-MOF-derived composite hierarchical catalyst enables energy-efficient and green

- amine regeneration for  $CO_2$  capture[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(23): 10052–10059.
- [95] WEI K X, XING L, LI Y C, et al. Heteropolyacid modified Cerium-based MOFs catalyst for amine solution regeneration in CO<sub>2</sub> capture[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 293; 121144.
- [96] XING L, LI M, LI M Y, et al. MOF-derived robust and synergetic acid sites inducing C-N bond disruption for energy-efficient CO<sub>2</sub> desorption[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(24): 17936–17945.
- [97] ALIVAND M S, MAZAHERI O, WU Y, et al. Engineered assembly of water-dispersible nanocatalysts enables low-cost and green CO<sub>2</sub> capture[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1249.
- [98] KOU M P, LIU W, WANG Y Y, et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion over single-atom MoN2 sites of covalent organic framework[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 291: 120146.
- [99] DING H M, LI J, XIE G H, et al. An AIEgen-based 3D covalent organic framework for white light-emitting diodes[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 5234.
- [100] LI Y C, CHEN Z, ZHAN G X, et al. Inducing efficient proton transfer through Fe/Ni@COF to promote amine-based solvent regeneration for achieving low-cost capture of CO<sub>2</sub> from industrial flue gas[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298; 121676.
- [101] FENG B, DU M, DENNIS T J, et al. Reduction of energy requirement of CO<sub>2</sub>Desorption by adding acid into CO<sub>2</sub>-loaded solvent[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 213–219.
- [102] DU M, FENG B, AN H, et al. Effect of addition of weak acids on CO<sub>2</sub> desorption from rich amine solvents[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(3): 362–368.
- [103] BHATTI A H, WARIS M, KAZMI W W, et al. Metal impregnated activated carbon as cost-effective and scalable catalysts for amine-based CO<sub>2</sub> capture[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1): 109231.
- [104] JUNG S, PARK Y K, KWON E E. Strategic use of biochar for CO<sub>2</sub> capture and sequestration[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2019, 32; 128–139.
- [105] ZHOU X X, WANG Y, GONG C C, et al. Production, structural design, functional control, and broad applications of carbon nanofiber-based nanomaterials: A comprehensive review[J].

  Chemical Engineering Journal, 2020, 402; 126189.
- [106] LI J H, LI S Y, CHEN J A, et al. A new strategy for efficient removal of Cd(II) and Pb(II) by porous and high-capacity N-doped carbon aerogels microspheres[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 341: 117354.
- [107] REN W, CHENG C, SHAO P H, et al. Origins of electron-transfer regime in persulfate-based nonradical oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(1): 78–97.
- [108] ZHU S S, HUANG X C, MA F, et al. Catalytic removal of aqueous contaminants on N-doped graphitic biochars: Inherent roles of adsorption and nonradical mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8649–8658.

- [109] LI X J, XU Q, LIU Z S, et al. Nonacid carbon materials as catalysts for monoethanolamine energy-efficient regeneration[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(27): 9975–9983.
- [110] LI X J, XU Q, QI M J, et al. Synergistic catalysis of SO<sub>4</sub><sup>2</sup>-/TiO<sub>2</sub>-CNT for the CO<sub>2</sub> desorption process with low energy consumption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(20): 26057–26065.
- [111] ZHAO Y, BIAN Y Y, LI H, et al. A comparative study of aqueous potassium lysinate and aqueous monoethanolamine for post-combustion CO<sub>2</sub> capture[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12): 14033–14044.
- [112] SUN Q, XIONG J, GAO H X, et al. Evaluation of hybrid amines and alcohol solvent with ion-exchange resin catalysts for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. Green Chemistry, 2023, 25(12): 4647–4655.
- [113] HE X, GAO Y Y, SHI Y L, et al. EMmim] [NTf<sub>2</sub>]: A novel ionic liquid (IL) in catalytic CO<sub>2</sub> capture and ILs' applications[J]. Advanced Science, 2023, 10(3): 2205352.
- [114] SUN Q, XIONG J, GAO H X, et al. Energy-efficient regeneration of amine-based solvent with environmentally friendly ionic liquid catalysts for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 283; 119380.
- [115] YANG D Z, WANG R H, FENG X Z, et al. Transferring waste red mud into ferric oxide decorated ANA-type zeolite for multiple heavy metals polluted soil remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127244.
- [116] SI C H, MA Y Q, LIN C X. Red mud as a carbon sink; Variability, affecting factors and environmental significance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244: 54–59.
- [117] TENG X L, LI J F, WANG J K, et al. Effective degradation of atrazine in wastewater by three-dimensional electrochemical system using fly ash-red mud particle electrode: Mechanism and pathway[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267: 118661.
- [118] AHMED M H M, BATALHA N, QIU T F, et al. Red-mud based porous nanocatalysts for valorisation of municipal solid waste[J].

  Journal of Hazardous Materials, 2020, 396; 122711.
- [119] SEVGILI İ, DILMAÇ Ö F, BARıŞ Ş. An environmentally sustainable way for effective water purification by adsorptive red mud cementitious composite cubes modified with bentonite and activated carbon[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119115.
- [120] LIU W C, CHEN X Q, LI W X, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 606–610.
- [121] CAPLOW M. Kinetics of carbamate formation and breakdown[J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(24): 6795–6803.
- [122] DANCKWERTS P V. The reaction of  $CO_2$  with ethanolamines[J]. Chemical Engineering Science, 1979, 34(4): 443–446.
- [123] LV B H, GUO B S, ZHOU Z M, et al. Mechanisms of  $\rm CO_2$  capture into monoethanolamine solution with different  $\rm CO_2$

- loading during the absorption/desorption processes[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(17): 10728–10735.
- [124] SHI H C, ZHENG L N, HUANG M, et al. Catalytic-CO<sub>2</sub>-desorption studies of DEA and DEA-MEA blended solutions with the aid of lewis and Brønsted acids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(34): 11505–11516.
- [125] AKACHUKU A, OSEI P A, DECARDI-NELSON B, et al. Experimental and kinetic study of the catalytic desorption of  $CO_2$  from  $CO_2$ -loaded monoethanolamine (MEA) and blended monoethanolamine–Methyl-diethanolamine (MEA-MDEA) solutions[J]. Energy, 2019, 179: 475–489.
- [126] KANG M K, JEON S B, CHO J H, et al. Characterization and comparison of the CO<sub>2</sub> absorption performance into aqueous, quasi-aqueous and non-aqueous MEA solutions[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 63: 281–288.
- [127] BARZAGLI F, MANI F, PERUZZINI M. Continuous cycles of CO<sub>2</sub> absorption and amine regeneration with aqueous alkanolamines: A comparison of the efficiency between pure and blended DEA, MDEA and AMP solutions by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(6): 772–779.
- [128] SRISANG W, POURYOUSEFI F, OSEI P A, et al. CO<sub>2</sub> capture efficiency and heat duty of solid acid catalyst-aided CO<sub>2</sub> desorption using blends of primary-tertiary amines[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 69: 52–59.
- $\label{eq:male_solution} \begin{tabular}{ll} [129] & MALEKI A, IRANI V, TAVASOLI A, et al. Enhancement of $CO_2$ solubility in a mixture of 40 wt% aqueous N-Methyldiethanolamine solution and diethylenetriamine functionalized graphene oxide[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 55: 219–234. \end{tabular}$
- [130] CHEN Z, WANG H M, ZHUO J K, et al. Enhancement of mass transfer between flue gas and slurry in the wet flue gas desulfurization spray tower[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(1): 703–712.
- [131] ZHANG S H, DU M E, SHAO P J, et al. Carbonic anhydrase enzyme-MOFs composite with a superior catalytic performance to promote CO<sub>2</sub> absorption into tertiary amine solution[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21): 12708–12716.
- [132] LIANG J X, HAN H Y, LI W B, et al. Experimental study on the absorption enhancement of  $CO_2$  by MDEA-MEA based nanofluids[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2022, 100(11): 3335–3344.
- [133] YANG X, REES R J, CONWAY W, et al. Computational modeling and simulation of CO<sub>2</sub> capture by aqueous amines[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(14): 9524–9593.
- [134] 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.
- [135] IRANI V, TAVASOLI A, VAHIDI M. Preparation of amine functionalized reduced graphene oxide/methyl diethanolamine nanofluid and its application for improving the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 527: 57–67.

- [136] TAVAKOLI A, RAHIMI K, SAGHANDALI F, et al. Nanofluid preparation, stability and performance for CO<sub>2</sub> absorption and desorption enhancement: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 313: 114955.
- [137] WANG T, YU W, LIU F, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> absorption and desorption by monoethanolamine (MEA)-based nanoparticle suspensions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(28): 7830–7838.
- [138] ZHANG X W, HONG J L, LIU H L, et al.  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst for CO<sub>2</sub> desorption from CO<sub>2</sub>-loaded monoethanolamine solutions[J]. AIChE Journal, 2018, 64(11): 3988–4001.
- [139] KASPRZYK-HORDERN B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment[J].

  Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 110(1-2): 19–48.
- [140] BARZAGLI F, MANI F, PERUZZINI M. A <sup>13</sup>C NMR study of the carbon dioxide absorption and desorption equilibria by aqueous 2-aminoethanol and N-methyl-substituted 2-aminoethanol[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(3): 322.
- [141] DHARMALINGAM S, PARK K T, LEE J Y, et al. Catalytic effect of metal oxides on CO<sub>2</sub> absorption in an aqueous potassium salt of lysine[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 68; 335–341.