

# 二氧化碳分离捕集研究进展

宗杰, 马庆兰\*, 陈光进, 孙长宇

(中国石油大学(北京)化学工程学院, 北京 102249)

**摘要:** 详细介绍了国内外捕集二氧化碳的方法及发展情况, 重点分析了低温分离、膜分离/吸收、吸收、吸附分离和水合物法、吸收-水合/吸附耦合分离法分离捕集二氧化碳的优势及缺点。得出可以将2种或多种分离方法联合使用, 避免单一使用时带来的劣势, 实现高效率低能耗分离捕集 CO<sub>2</sub> 气体。指出未来还需克服多种方法联合使用时对分离设备的高要求及材料稳定性等问题。

**关键词:** 二氧化碳; 分离与捕集; 吸收-水合/吸附; 耦合分离

中图分类号: TE65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0056-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.013

## Progress of the separation and capture of CO<sub>2</sub>

ZONG Jie, MA Qing-lan\*, CHEN Guang-jin, SUN Chang-yu

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

**Abstract:** In this work, the existing CO<sub>2</sub> separation methods, such as cryogenic distillation, membrane separation or membrane absorption, conventional absorption, adsorption, gas hydrate technique, and absorption-hydration/adsorption hybrid method, are reviewed and analyzed. Based on the analysis of their advantages and disadvantages, it can come to a conclusion that the combination of more than one method has a bright prospect due to avoiding the disadvantages of separate method, which can achieve the separation with high efficiency and low energy consumption. Furthermore, the research interests in the future are proposed to solve the problems about high requirement for equipments and material stability in the combined or hybrid methods.

**Key words:** carbon dioxide; separation and capture; absorption-hydration/adsorption; hybrid method

CO<sub>2</sub> 的大量排放, 加速了全球温室效应的进程, 给全球生态环境带来了一系列负面影响, 对人们生产和生活造成了潜在的威胁, 捕集 CO<sub>2</sub> 的工作日益受到重视。目前 CO<sub>2</sub> 捕集和封存 (CCS) 是应对气候变化最具发展前景的解决方案之一。传统的分离捕集 CO<sub>2</sub> 的方法主要包括低温分离法、膜分离、吸收分离和吸附分离, 其中吸收法应用最广, 利用醇胺溶液<sup>[1]</sup> 捕集混合气体中的 CO<sub>2</sub> 虽然分离效率高, 但吸收介质再生能耗大。而在吸附分离中, 诸如活性炭<sup>[2]</sup>、分子筛<sup>[3]</sup>、金属有机骨架材料 (MOFs)<sup>[4]</sup> 等吸附剂具有一定的 CO<sub>2</sub> 分离捕集能力, 但是由于吸附材料的稳定性、经济性、重复利用性以及分离性能不理想等问题影响了吸附分离 CO<sub>2</sub> 在工业上的广泛应用。本文中主要总结了近几年二氧化碳分离方法的研究进展, 分析了各种方法的优势和缺点, 并指出未来二氧化碳资源化利用的发展方向。

### 1 低温分离法

低温分离法是利用 CO<sub>2</sub> 相对于其他气体组分的凝点不同, 对混合气体进行多次压缩和冷凝, 使

CO<sub>2</sub> 产生相变实现分离。工业生产中典型的含 CO<sub>2</sub> 气体组成如表 1 所示。

表 1 工业生产中典型的含二氧化碳气体组成

气体种类	CO <sub>2</sub> 体积分数/%	杂质
天然气	< 10	H <sub>2</sub> S、N <sub>2</sub> 、少量惰性气体
合成气	2 ~ 28	CH <sub>4</sub> 、N <sub>2</sub>
煤气	3 ~ 15	H <sub>2</sub> S、N <sub>2</sub>
烟气	8 ~ 15	SO <sub>2</sub>
沼气	20 ~ 40	H <sub>2</sub> S、N <sub>2</sub>

由于需要大量的能量进行压缩冷凝, 因此一般不采用该法分离烟道气或天然气等 CO<sub>2</sub> 浓度较低的混合气体。可以用于分离回收油田伴生气中的 CO<sub>2</sub>, 随着采油次数增加伴生气中 CO<sub>2</sub> 的含量可能超过 90%<sup>[5]</sup>, 为降低采油成本, 同时提高采油量, 常采用低温分离法把 CO<sub>2</sub> 从伴生气中分离出来, 再注入油井中循环使用。

和其他分离方法相比, 低温分离法没有化学吸收剂的参与, 不会腐蚀管道, 而且冷凝压缩后生产出的液态 CO<sub>2</sub> 也便于运输。但是压缩和冷凝消耗的成本较高, 而且分离过程中易形成冰和固体 CO<sub>2</sub>, 从

收稿日期: 2016-03-23; 修回日期: 2016-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1162205, 51576209)。

作者简介: 宗杰 (1992-), 女, 硕士生; 马庆兰 (1964-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为流体物性及相平衡, 通讯联系人, 010-89732126, maql@cup.edu.cn。

而堵塞管道,因此分离前可先采取干燥措施,同时在操作过程中要严格控制冷凝水的量。

## 2 膜技术

膜技术是利用天然或人工制备的具有选择透过性的膜,以外界能量或某种推动力(如压差、浓度差和电位差等)实现混合物的分离。根据是否有吸收剂参与气体分离,膜技术可分为膜分离和膜吸收。

### 2.1 膜分离法

膜的分离能力主要取决于膜材料的选择性及渗透性,目前合成共聚物膜成为改良高分子膜简单、经济的方法之一。这种膜很大程度上影响了气体的扩散性和渗透性,为膜材料的改进开辟了更加广阔的空间。马立群等<sup>[6]</sup>采用本体聚合法合成了甲基丙烯酰氧乙氧基三甲基硅烷-丙烯腈共聚物,该共聚物膜对  $\text{CO}_2$  具有优先选择透过性,在  $23^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{ MPa}$  时, $\text{CO}_2/\text{N}_2$  二元混合物的分离系数为 11.8。

无机膜具有耐高温、耐腐蚀性等特点受到越来越多的关注,但由于其选择性和渗透性较差,加之分离装备体积较大,投资成本较高,在工业生产中未能广泛使用。

膜分离法具有无相变、操作简单等优点,相比其他方法,在分离  $\text{CO}_2$  气体时所需能量最低。但是分离效率和纯度较低,混合气中  $\text{CO}_2$  浓度较低时,不适于使用膜分离技术。因此,可以将膜分离技术和其他分离方法相结合(如吸收分离),共同分离捕集  $\text{CO}_2$ 。

### 2.2 膜吸收法

吸收分离技术已经很完善,分离捕集  $\text{CO}_2$  效率高,而膜分离又具有能耗低、无相变、操作简单等优点。因此膜吸收法综合了两者在分离捕集  $\text{CO}_2$  方面的优势,大大提高了分离效率,在工业生产中备受关注。

膜吸收法通常选用疏水微孔中空纤维膜将混合气体与吸收液隔开,气体从气相一侧穿过中空膜扩散到液相被吸收,中空膜只起隔离气体和吸收液的作用不存在选择性,分离捕集  $\text{CO}_2$  还是通过液相选择性吸收来实现<sup>[7]</sup>。膜基吸收法的原理如图 1 所示。

针对膜吸收法,姜尚等<sup>[8]</sup>以商业  $\phi 200$  聚酰亚胺中空纤维致密膜为接触器,淡水和海水为吸收剂,分离捕集  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气中的  $\text{CO}_2$ ,结果显示,通过控制操作条件可使  $\text{CO}_2$  脱除率在 70% 以上,证明了膜基吸收法对于分离捕集  $\text{CO}_2$  具有良好的应用

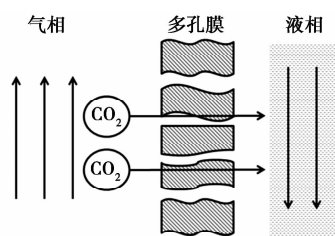


图 1 膜吸收原理图

前景。但在研究过程中还应考虑膜材料的价格及寿命,为降低分离成本,尽可能开发使用材料成本低、使用寿命长的膜。

## 3 吸收分离法

根据吸收原理的不同,可分为物理吸收法和化学吸收法 2 种。

### 3.1 物理吸收法

物理吸收法利用  $\text{CO}_2$  相对其他气体组分在吸收剂中溶解度较大,通过加压实现对  $\text{CO}_2$  的吸收,一般当温度降低和压力增加时分离效果增强,反之则减小。

选择性能优良的吸收剂是物理吸收的关键所在,典型的物理吸收剂包括甲醇、聚乙二醇二甲醚(NHD)、碳酸丙酸酯等具有高沸点、高  $\text{CO}_2$  选择性、无毒无腐蚀等物质。马双忱等<sup>[9]</sup>研究了 NHD 对氨法脱除电厂中  $\text{CO}_2$  的影响,结果表明,NHD 抑制了氨逃逸,同时提高了  $\text{CO}_2$  的脱除效率。

物理吸收  $\text{CO}_2$  的溶解度服从亨利定律,适用于分离捕集  $\text{CO}_2$  分压较高重烃含量较少的混合气体,但捕集能力有限,不适于单独使用,可以与化学吸收剂或吸附材料共同实现混合气体的分离。

### 3.2 化学吸收法

化学吸收法被多数人看作是现有分离捕集  $\text{CO}_2$  方法中最有效的方法,通过与溶剂发生化学反应实现  $\text{CO}_2$  分离,再利用可逆反应实现溶剂再生。常用的吸收剂主要有氨液、热  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液、醇胺类水溶液等。

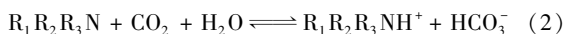
由于碳酸钾再生效率较高,石油化工行业常采用热  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液吸收  $\text{CO}_2$ <sup>[10]</sup>。但是碳酸钾再生能耗较大、选择性差,因此为加快碳酸钾溶液吸收  $\text{CO}_2$  的速度,往往在碳酸钾溶液中添加活化剂。例如哌嗪、醇胺<sup>[11]</sup>等有机胺类活化剂的加入,显著提高了碳酸钾溶液对  $\text{CO}_2$  的吸收效果。

醇胺法在捕集  $\text{CO}_2$  过程中应用广泛,吸收  $\text{CO}_2$  的化学反应过程主要由吸收剂的种类决定,包括伯

胺、仲胺和叔胺。伯胺和仲胺类物质吸收  $\text{CO}_2$  的主反应如下<sup>[12]</sup>：



可以得出每吸收 1 mol  $\text{CO}_2$ ，需要消耗 2 mol 的醇胺溶液，产物为氨基酸甲酯化合物。对于叔胺类物质吸收  $\text{CO}_2$  的主反应如下<sup>[11]</sup>：



可以得出每吸收 1 mol  $\text{CO}_2$ ，需要消耗 1 mol 的叔醇胺类溶液，产物为碳酸氢盐。

乙醇胺碱性较强，吸收能力强，但是再生能耗较高，而且产物中的氨基甲酸甲酯具有较强的腐蚀性。而叔醇胺相比伯胺和仲胺化学稳定性好，腐蚀性较低，吸收  $\text{CO}_2$  时需要较低的能耗，目前我国天然气和炼厂气净化装置绝大多数采用该溶剂，或者采用以叔醇胺为主要组分，外加物理溶剂或化学添加剂的混合溶剂<sup>[13-14]</sup>，这种方法有效地整合了不同醇胺溶液的优势。

化学吸收法分离捕集  $\text{CO}_2$  效率高，技术纯熟，但由于化学吸收剂具有一定的腐蚀性，以及溶剂再生效率低等因素限制了该技术的发展。为此可以研发腐蚀抑制剂，降低化学溶剂对设备的腐蚀，改进分离设备，增强设备的抗腐蚀性以及大力开发替代溶剂等措施来扩大化学吸收法在工业上的应用。

### 3.3 离子液体吸收法

大多数离子液体 (ILs) 具有低黏度、不挥发及热稳定性等优势，在分离工程中作为一种新型的绿色溶剂表现出良好的作用和效能，近年来大量文献中提出使用离子液体分离  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等酸性气体<sup>[15-16]</sup>。

以  $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$  和双三氟甲磺酰亚胺  $[\text{NTf}_2]^-$  为基础的咪唑盐属于常规离子液体，但  $\text{CO}_2$  与常规离子液体间只存在物理作用，捕集量有限。因此研究者又开发了不同种类的离子液体，刘维伟等<sup>[17]</sup> 研究发现氨基功能化离子液体对  $\text{CO}_2$  的饱和吸附量是常规离子液体的 3~9 倍。宋彦磊等<sup>[18]</sup> 将氨基功能化离子液体嫁接到硅胶表面，吸附  $\text{CO}_2$  的效果明显提高。

功能化离子液体在分离捕集  $\text{CO}_2$  方面表现出良好的应用前景，但通常黏度较高，价格昂贵，在合成上还存在重大的挑战，直接用于工业生产成本太高。因此可以将功能化离子液体与其他新型固体材料 (MOFs) 共同应用于工业生产。

## 4 吸附分离法

吸附分离法是利用固体吸附剂对混合气中  $\text{CO}_2$

具有更强的吸附能力来实现分离，吸附剂的选择性、吸附量、吸附热及再生能力是评估吸附性能的核心。

### 4.1 传统吸附剂分离

$\text{CO}_2$  自身固有的分子空间结构以及分子极性等性质决定了吸附剂对  $\text{CO}_2$  的吸附能力比其他常见气体强 ( $\text{CO}_2 > \text{CO} > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2$ )。活性炭具有较高的耐水性、价格便宜等优势。Grande 等<sup>[19]</sup> 报道了活性炭在高压下吸附  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  混合气体，虽然  $\text{CO}_2$  的吸附量较高，但吸附选择性很低。Dantas 等<sup>[3]</sup> 采用沸石分子筛 13X 吸附  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气中  $\text{CO}_2$ ，证明 13X 有较高的选择性，且温度越高，吸附剂对  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  的吸附差异越大。

由于活性炭、分子筛、硅胶等的吸附属于物理吸附，吸附量较低。为了提高对  $\text{CO}_2$  的捕集能力，王洪梅等<sup>[20]</sup> 考察了不同金属离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等) 改性的硅胶对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气体吸附及分离性能的影响。结果表明，在  $20^\circ\text{C}$ 、0.5 MPa，当负载质量分数为 1% 的  $\text{BaCl}_2$  时，改性硅胶对混合气体的分离因子达到 9.55，与未改性硅胶材料相比提高了 116%。

由于吸附分离工艺在相对干燥环境下进行，无腐蚀性，不产生废液等副产品，相比低温分离和吸收分离所需能耗低，从而取得很大进展。但吸附剂的选择性、分离效率及可重复利用性较低。为此，可通过研发新型吸附剂，或者改变吸附剂表面化学性，提高吸附剂分离捕集  $\text{CO}_2$  的吸附量及选择性。

### 4.2 新型吸附剂分离

MOFs 材料是由有机配体与金属离子通过分子自组装形成的新型多孔材料，具有很高的比表面积和孔体积，以及可调节的孔尺寸和官能团等特点，因此在气体吸附存储与分离领域被寄予厚望<sup>[21]</sup>。

随着温室效应的影响与日俱增，MOFs 材料吸附  $\text{CO}_2$  的报道逐渐增多。Zheng 等<sup>[22]</sup> 发现经过酰胺修饰的 MOFs 材料在分离  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  时表现出更高的选择性。Rada 等<sup>[23]</sup> 报道了 MIL-125 对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气体的吸附选择性，并讨论了氨基对吸附的影响。证明  $\text{NH}_2$  官能团增大了吸附剂表面积及微孔体积，提升了  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的吸附量。

尽管 MOFs 材料在分离捕集  $\text{CO}_2$  领域展现出广阔的应用前景，但在水环境中无法保持骨架结构的持久稳定性，而且材料的合成也比其他传统多孔介质昂贵得多。因此可以将 MOFs 材料的吸附与膜分离有效结合，在干燥的环境中既可以保持材料稳定性又可以提高分离效率，或是研究合成稳定性能较

好的新型材料。

## 5 水合物分离法

不同气体生成水合物的难易程度不同,易于生成水合物的组分优先进入水合物相,难于生成水合物的组分富集于气相中,从而实现混合气体分离。

华南理工大学聂江华等<sup>[24]</sup>研究了含摩尔分数33% CO<sub>2</sub>的CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>混合气体在生成水合物过程中随压力的变化,证明压力越高越易生成水合物,在5℃、3 MPa时,分离因子可达57.4。

为了有效降低水合物的生成压力,减少分离过程中消耗的能量,可在水中加入适合水合物分离的添加剂[如四氢呋喃(THF)和四丁基溴化铵(TBAB)]。Zhong等<sup>[25]</sup>采用摩尔分数40% CO<sub>2</sub>/60% CH<sub>4</sub>混合气体分别在H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O/THF、H<sub>2</sub>O/THF/SDS 3种体系下进行实验。结果表明,促进剂的添加降低了水合物平衡压力,提高了分离捕集的CO<sub>2</sub>的选择性,使生成速率加快。

与其他分离方法相比,对于低沸点气体混合物的分离,水合物分离能耗较低,分离过程中只需要水参与,没有二次污染,既保护环境又不会腐蚀仪器设备。但是目前水合物生成速率相对较慢,气体水合量低,添加的促进剂THF有毒、易挥发,还无法大规模地工业应用。因此,应大力研发新型促进剂,或与吸收、吸附等分离方法耦合,实现高效率分离。

## 6 吸收-水合/吸附耦合分离法

为克服水合物分离技术缺陷,本研究室采用柴油/THF/水乳液体系实现了对裂解气(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)的吸收-水合耦合分离,有效捕集了裂解气中的CH<sub>4</sub>。为了进一步拓展吸收-水合耦合分离法的应用范

围,本研究室又采用该分离方法分别分离沼气(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)和整体煤气化联合循环发电过程(IGCC)混合气。采用水/柴油乳液体系分离CO<sub>2</sub>(摩尔分数30.89%)/CH<sub>4</sub>(摩尔分数69.11%),经过两级连续分离,气相中CO<sub>2</sub>的浓度从摩尔分数30.89%降到10%,大大提高了沼气的热值。由于IGCC混合气中H<sub>2</sub>的摩尔分数高达60%,使得分离操作压力超过10 MPa,因此采用TBAB水溶液/柴油-环戊烷(CP)乳液体系分离CO<sub>2</sub>(摩尔分数46.82%)/H<sub>2</sub>(摩尔分数53.18%),经过两级连续分离,气相中H<sub>2</sub>的摩尔分数提高到97.8%(可作为氢源直接使用),浆液相中CO<sub>2</sub>的摩尔分数也提高到94.4%。

Liu等<sup>[26]</sup>报道了一种新型的浆液,即将ZIF-8材料悬浮于乙二醇/2-甲基咪唑混合溶液中,研究证明这种浆液对CO<sub>2</sub>的捕集效果优于传统的分离方法,压力为0.1 MPa时,吸附CO<sub>2</sub>的量达到1.25 mol/L,对CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的选择性分别为951、394、144。随后吸收-吸附耦合分离法陆续被报道,Lei等<sup>[27]</sup>提出采用ZIF-8和ZIF-7材料悬浮于ILs中分离捕集CO<sub>2</sub>,随着悬浮的吸附材料含量的增加,CO<sub>2</sub>捕集量增大。Dai等<sup>[28]</sup>将不同质量分数的ZIF-8材料悬浮于甲醇溶液中,在低温低压下测定CO<sub>2</sub>的溶解度,证明CO<sub>2</sub>的溶解度的确随ZIF-8质量分数的增加而增大。

尽管吸收-水合/吸附耦合分离在分离捕集CO<sub>2</sub>方面实现对混合气高效率、低能耗分离,但还面临很多问题,比如吸收-水合过程低温或高压操作时对分离设备的较高要求,吸收-吸附过程中材料长期稳定性等。

各种CO<sub>2</sub>分离方法的具体比较如表2所示。

表2 不同CO<sub>2</sub>分离方法的比较

分离方法	适用条件	优势	缺点
低温分离法	含高浓度CO <sub>2</sub> 混合气,如采油现场	不腐蚀管道,液态CO <sub>2</sub> 易于运输	成本高、能耗高,易堵塞管道
膜分离法	较高的CO <sub>2</sub> 分压	高效节能、操作简单	CO <sub>2</sub> 分离效率低
膜吸收法	适用范围广	能耗低、选择性高	受吸收液影响膜材料稳定性差
物理吸收法	总压和CO <sub>2</sub> 分压较高的原料气	吸收量大、无腐蚀	CO <sub>2</sub> 回收率低
化学吸收法	中等或较低的CO <sub>2</sub> 分压	选择性高、吸收速率快	再生能耗高、腐蚀性强
离子液体吸收法	总压较高的混合气分离	环境污染性低	分离效率低、成本高
传统吸附法	CO <sub>2</sub> 分压较高	无污染无腐蚀、工艺简单	CO <sub>2</sub> 回收率低、设备庞大占地广
新型吸附法	CO <sub>2</sub> 分压较高	选择性好、吸附量大	材料在水环境中稳定性差、价格昂贵
水合物分离法	低沸点气体混合物	能耗低、无污染	水合物生成速率慢、分离效率低
吸收-水合耦合分离法	操作温度较低、压力较高	分离能力高、选择性好	制冷和气体压缩能耗高
吸收-吸附耦合分离法	适用范围广	分离效率高、能耗低	吸附材料稳定性差

## 7 结语

一直以来,CO<sub>2</sub> 的分离捕集被看作未来大规模减少温室气体排放,减缓全球变暖及净化天然气等最经济、可行的方法。从各种分离方法的发展情况看,吸收法应用最广、适用性最强。其他分离方法如低温分离工艺、变压吸附法等,虽然已经实现工业化,但面临工艺复杂、能耗高等问题,限制了实际应用和发展。膜分离因其具有操作简单、高效节能等优势,在炼油尾气分离等方面取得成功应用,但因分离效率低等问题未实现大规模工业化。离子液体吸收、水合物法分离 CO<sub>2</sub> 作为对环境无污染又节约能源的绿色分离方法,表现出良好的应用前景。但在降低离子液体生产成本以及开发合适的水合物促进剂来降低体系的水合物生成压力、提高水合物生成速率等方面面临巨大的挑战。吸收-水合耦合分离及吸收-吸附耦合分离法作为一种新型的联合技术,综合了吸收、水合及吸收、吸附 2 种分离方法的优势,实现更高效率、低能耗地分离 CO<sub>2</sub> 气体。因此,将 2 种或者几种分离方法共同应用于工业生产将成为未来分离捕集 CO<sub>2</sub> 的研究趋势。

## 参考文献

[1] Chowdhury F A, Yamada H, Higashii T, *et al.* CO<sub>2</sub> capture by tertiary amine absorbents: A performance comparison study [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (24): 8323 - 8331.

[2] Yin G, Liu Z, Liu Q, *et al.* The role of different properties of activated carbon in CO<sub>2</sub> adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 133 - 140.

[3] Dantas T L P, Luna F M T, Silva I J, *et al.* Carbon dioxide-nitrogen separation through pressure swing adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(2/3): 698 - 704.

[4] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, *et al.* Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 724 - 781.

[5] 张旭, 胡彪, 梁金川. 高含 CO<sub>2</sub> 天然气处理工艺研究 [J]. *当代化工*, 2015, 44(11): 2697 - 2699.

[6] 马立群, 程鸿博, 贾宏葛, 等. 甲基丙烯酸氧乙氧基三甲基硅烷-丙烯酸共聚物膜的制备及其气体渗透性能 [J]. *功能高分子学报*, 2013, 26(4): 428 - 432.

[7] 彭海媛. 膜气体吸收法脱除电厂模拟烟气 CO<sub>2</sub> [J]. *化学工程与设备*, 2010, (9): 174 - 177.

[8] 姜尚, 孙承贵, 贾静璇, 等. 中空纤维致密膜基吸收法在 CO<sub>2</sub> 脱除中的应用 [J]. *高校化学工程学报*, 2013, 27(2): 304 - 308.

[9] 马双忱, 孙云雪, 崔基伟, 等. 聚乙二醇二甲醚抑制脱碳吸收剂中氨逃逸的实验及原理分析 [J]. *化工学报*, 2011, 62(5): 1408 - 1413.

[10] 刘娜, 王运东, 费维扬. 电解法再生热钾碱溶液的实验研究 [J]. *现代化工*, 2009, 29(1): 283 - 285.

[11] 李建强, 张新军, 陆诗建, 等. 碳酸钾-二乙烯三胺复合溶液吸收烟气中 CO<sub>2</sub> 实验研究 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(7): 1501 - 1508.

[12] Kale C, Górak A, Schoenmakers H. Modelling of the reactive absorption of CO<sub>2</sub> using mono-ethanolamine [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 17(5): 294 - 308.

[13] Yu Y S, Zhang T T, Wu X M, *et al.* Exploiting an Alternative CO<sub>2</sub> absorption process by efficient solvent mixture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(23): 6165 - 6174.

[14] Cao L, Dong H, Zhang X, *et al.* Highly efficient carbon dioxide capture by a novel amine solvent containing multiple amino groups [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(10): 1918 - 1926.

[15] Ramdin M, Amlianitis A, Loos T W D, *et al.* Solubility of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixtures in ionic liquids [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 375: 134 - 142.

[16] Faúndez C A, Díaz-Valdés J F, Valderrama J O. Testing solubility data of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> in ionic liquids for sulfur-removal processes [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 375: 152 - 160.

[17] 刘维伟, 胡松, 陈文, 等. 功能型离子液体的合成表征及 CO<sub>2</sub> 吸收性能 [J]. *化工学报*, 2012, 63(1): 139 - 145.

[18] 宋彦磊, 曲永水, 黄崇品, 等. 用于 CO<sub>2</sub> 吸收的氨基功能化固载离子液体的合成与表征 [J]. *功能材料*, 2014, 45(1): 62 - 66.

[19] Grande C A, Blom R, M Ller A, *et al.* High-pressure separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> using activated carbon [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 89: 10 - 20.

[20] 王洪梅, 罗仕忠, 吴永永, 等. 改性硅胶吸附剂用于 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 吸附分离的研究 [J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2012, 37(5): 1 - 6.

[21] Liu J, Wang Y, Benin A I, *et al.* CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O adsorption equilibrium and rates on metal-organic frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC [J]. *Langmuir*, 2010, 26(17): 14301 - 14307.

[22] Zheng B, Bai J, Duan J, *et al.* Enhanced CO<sub>2</sub> binding affinity of a high-uptake rht-type metal-organic framework decorated with acylamide groups [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(4): 748 - 751.

[23] Rada Z H, Abid H R, Shang J, *et al.* Effects of amino functionality on uptake of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and selectivity of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on titanium based MOFs [J]. *Fuel*, 2015, 160: 318 - 327.

[24] 聂江华, 樊楚狮, 郎雪梅, 等. 水合物法快速脱除天然气中二氧化碳 [J]. *现代化工*, 2011, 31(2): 45 - 51.

[25] Zhong D L, Li Z, Lu Y Y, *et al.* Evaluation of CO<sub>2</sub> removal from a CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> gas mixture using gas hydrate formation in liquid water and THF solutions [J]. *Applied Energy*, 2015, 158: 133 - 141.

[26] Liu H, Liu B, Lin L C, *et al.* A hybrid absorption-adsorption method to efficiently capture carbon [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5147.

[27] Lei Z, Dai C, Song W. Adsorptive absorption: A preliminary experimental and modeling study on CO<sub>2</sub> solubility [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 127: 260 - 268.

[28] Dai C, Wei W, Lei Z. Solubility of CO<sub>2</sub> in the mixture of methanol and ZIF-8 at low temperatures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(5): 1311 - 1317. ■