

空气中直接捕集 CO₂ 技术研究进展

张杰, 郭伟, 张博, 张榕江, 杨伯伦, 吴志强

(西安交通大学 化学工程与技术学院 陕西省能源化工过程强化重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:减少碳排放并推动碳中和是应对气候变化、促进经济社会绿色转型的重要途径之一,碳中和已成为工业界和学术界的关注焦点。目前碳捕集与封存主要对工业固定源排放的 CO₂ 进行处置捕集,而对占 CO₂ 总排放近 50% 的分布源 CO₂ 关注度不高。直接空气捕集(direct air capture, DAC)技术不仅可对数以百万计的小型化石燃料燃烧装置以及数以亿计的交通工具有等分布源排放的 CO₂ 进行捕集处理,还可有效降低大气中 CO₂ 浓度。介绍了 DAC 的发展历史、研究现状以及发展趋势,综述了已有 DAC 技术的工艺流程以及反应装置,对 DAC 现行工艺中涉及的空气捕捉模块、吸收剂或吸附剂再生模块、CO₂ 储存模块进行了叙述,对比了几种工艺的优缺点以及吸附剂类型和再生方式,指出 DAC 技术发展的关键在于研发高效低成本的吸收/吸附材料和设备。分析了 DAC 吸收/吸附材料的作用原理以及吸附效果,碱性溶液原料成本相对低廉,但再生过程中能耗较高。分子筛及金属有机框架吸附剂虽然再生能耗较低,但对空气中 CO₂ 的吸附容量和吸附选择性表现一般。胺类吸附剂具有较好的吸附能力,由于其再生温度较低,可使用工业废热或少量热能为系统供能;使用胺类吸附剂时吸附和解吸在一个单元中逐步发生,具有更高的效率和操作时间,有望降低 DAC 系统成本。对比了 DAC 与其他碳捕集技术的成本并进行了技术经济性分析, DAC 成本主要包含运营和维护成本($N_{Q\&M}$)、吸附剂材料成本(N_S)和工厂设备的净成本(N_{bop});指出目前限制 DAC 工业化应用的主要因素之一在于吸收/吸附材料和相关工艺成本过高,随着阴离子交换树脂等新型吸附剂的出现和工艺的发展, DAC 成本逐年下降。全面探究吸收/吸附材料稳定性、动力学、吸附容量、选择性、再生能量损失等综合性能,研发利于快速装载和卸载吸附剂的相关装置,开发成本低廉的工艺系统是目目前 DAC 领域的发展方向 and 迫切需求。DAC 技术将为减少全球碳排放、实现碳中和提供重要技术支撑。

关键词:直接空气捕集技术;分布源 CO₂;物理吸附;化学吸收;经济性分析

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)02-0057-12

Research progress on direct capture of CO₂ from air

ZHANG Jie, GUO Wei, ZHANG Bo, ZHANG Rongjiang, YANG Bolun, WU Zhiqiang

(Shaanxi Key Laboratory of Energy Chemical Process Intensification, School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Reducing carbon emissions and promoting carbon neutralization is one of the critical ways to deal with climate change and encourage the green transformation of economy and society. Carbon neutralization technology has become the focus of industry and academia. At present, carbon capture and storage technology (CCS) is mainly used to treat and capture CO₂ emitted from industrial fixed sources, while the distributed sources, accounting for nearly 50% of total CO₂ emissions are not highly concerned. Direct air capture (DAC) technology can not only capture CO₂ emitted by millions of small-scale fossil fuel combustion devices and hundreds of millions of vehicles, but also effectively reduce the concentration of CO₂ in the atmosphere. The development history, research status, and development trend of DAC were introduced. The existing DAC technology process flow and reaction equipment were summarized. The air capture module, absorbent or

收稿日期:2020-11-16;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.A20111602

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22038011, 51976168)

作者简介:张杰(1997—),男,陕西西安人,硕士研究生,从事煤与生物质化学链转化研究。E-mail: zj1839298859@stu.xjtu.edu.cn。通讯作者:吴志强,副教授,博士生导师,从事碳基固体燃料热化学转化研究。E-mail: zhiqiang-wu@mail.xjtu.edu.cn

引用格式:张杰,郭伟,张博,等.空气中直接捕集 CO₂ 技术研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(2):57-68.

ZHANG Jie, GUO Wei, ZHANG Bo, et al. Research progress on direct capture of CO₂ from air[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 57-68.



移动阅读

adsorbent regeneration module and CO₂ storage module involved in DAC current process were described. The advantages and disadvantages of several processes, adsorbent types and regeneration methods were compared. It was pointed out that the key to the development of DAC technology lied in developing high-efficiency and low-cost absorption and adsorption materials and equipment. The functional principle and adsorption effect of DAC absorption/adsorption material was analyzed. The raw material cost of alkaline solution is relatively low, but the energy consumption is high in the regeneration process of alkaline solution. Although the regeneration energy consumption of molecular sieve and metal-organic framework adsorbent is low, the adsorption capacity and adsorption selectivity of CO₂ in air are average. However, amine adsorbents show good adsorption capacity, and industrial waste heat or a small amount of heat energy is used to supply energy for the system because of its low regeneration temperature. In addition, when amine adsorbents are used, adsorption and desorption gradually occur in one unit, which has higher efficiency and operation time, and is expected to reduce the cost of DAC system. The cost of DAC and other carbon capture technologies are compared, and the technical and economic analysis is carried out. The cost of DAC mainly includes operation and maintenance costs ($N_{Q\&M}$), adsorbent material costs (N_s) and net cost of factory equipment (N_{bop}). One of the main factors limiting the industrial application of DAC is the high cost of absorption/adsorption materials and related processes. With the emergence of new adsorbents such as anion exchange resin and the development of technology, the cost of DAC will decrease year by year. It is the current development directions and urgent needs of the DAC field; to comprehensively explore the comprehensive properties of absorption/adsorption materials such as stability, kinetics, adsorption capacity, selectivity, regeneration energy loss, and develop related devices that facilitate rapid loading and unloading of adsorbents, and develop low-cost process systems. DAC technology will provide important technical support for reducing global carbon emissions and achieving carbon neutrality.

Key words: direct air capture technology; distributed source of CO₂; physical adsorption; chemical absorption; economic analysis

0 引言

在过去半个多世纪里,人类活动导致全球 CO₂ 排放量逐年增加。大气中 CO₂ 浓度由 1960 年的 310×10^{-6} 左右增加到 2019 年的 410×10^{-6} , 每年全球 CO₂ 排放量超过 350 亿 t^[1-2]。作为温室气体的主要成分, CO₂ 排放量增多加剧了全球变暖。据联合国政府间气候变化委员会 (IPCC) 的评估报告显示, 相比于前工业化时期, 全球平均温度上升了 0.8~1.2 °C, 如果继续按照目前的增温速度不加以控制, 2030—2052 年全球平均温度可能提升 1.5 °C^[3]。全球温度上升导致大量冰川融化加快、海平面升高、生态环境发生变化^[4]。因此, 通过 CO₂ 减排等碳中和和技术来延缓全球变暖越来越受重视^[5-6]。

为了实现碳负排放, 生物质能源和 CO₂ 捕获及储存技术愈发受到重视。空气中直接捕集 CO₂ (Direct air capture, DAC) 是一种通过工程系统从环境空气中去除 CO₂ 的技术, 该技术可有效降低大气中 CO₂ 浓度^[2]。本文将在介绍 DAC 工艺的基础上, 重点分析 DAC 关键材料、主要设备以及 DAC 技术经济可行性的研究现状, 并对其未来发展趋势进行展望。

1 DAC 发展历史

1.1 现行 CO₂ 减排方法及挑战

自然界主要通过生物圈和海水 2 种方式对 CO₂ 进行吸收。生物圈中植物利用太阳能将水和 CO₂ 转

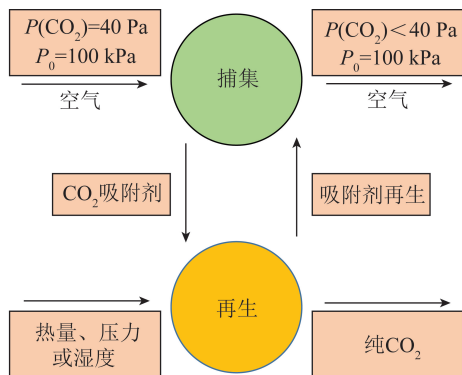
变为含碳有机物和氧气来维持大气中的碳-氧平衡^[7]; 海水中 CO₂ 分压低于大气中 CO₂ 分压时, 海水会吸收 CO₂^[8]。人类活动排放的 CO₂ 处在大气、海洋、生物圈这一自然碳循环之上, 每年海洋和生物圈吸收的 CO₂ 约占人类排放总量的 45%^[9]。但自然界吸收 CO₂ 已经不能满足 CO₂ 减排的需求, 所以逐渐发展出工业化减排 CO₂ 的方法。

CO₂ 工业减排方法主要包括碳捕集与封存技术 (Carbon capture and storage, CCS) 和碳捕集、利用与封存技术 (Carbon capture utilization and storage, CCUS)。CCS 技术主要是从排放源将 CO₂ 捕集并分离, 然后输送到海洋等地点将 CO₂ 封存; 而 CCUS 是将捕集分离出的 CO₂ 进行资源化利用^[10-11]。这 2 种技术主要是对以化石燃料为基础的发电厂、炼油厂、化工厂等大型固定点源排放的 CO₂ 进行处理^[12-13]。2014 年 IPCC 研究报告显示, 2010 年全球温室气体排放贡献中建筑业占比 6.3%, 交通活动占比 14%, 工业占比 21%, 农林及土地利用占比 25%, 电力和供暖占比 24%, 其他占比 11%^[14]。除了工业以及电力行业等固定点源的温室气体排放, 接近 50% 的温室气体排放源自分布源。为此, 亟需一种技术对这些分布源的 CO₂ 进行捕集和利用。

1.2 空气中直接捕集 CO₂ 技术的提出

空气中直接捕集 CO₂ (Direct air capture, DAC) 技术是一种回收利用分布源排放的 CO₂ 技术, 可以处理交通、农林、建筑行业等分布源排放的 CO₂。DAC 是阿拉莫斯实验室 (Los Alamos National Labo-

ratory) 的 Lackner 在 1999 年为缓解气候变化而提出的^[15]。DAC 概念提出以后,由于空气中 CO₂ 浓度明显低于固定源 CO₂ 浓度,研究人员对 DAC 能否真正可以减少大气中 CO₂ 浓度以及减缓温室效应产生了辩论^[16-17]。随着科研人员不断研发 DAC 的方法和材料,目前 DAC 技术已被视为一种可行的 CO₂ 减排技术。DAC 系技术流程如图 1 所示^[18],空气中 CO₂ 通过吸附剂进行捕集,完成捕集后的吸附剂通过改变热量、压力或温度进行吸附剂再生,再生后的吸附剂再次用于 CO₂ 捕集,而纯 CO₂ 则被储存起来。

图 1 DAC 系统流程^[18]Fig.1 System Process of DAC^[18]

DAC 技术的优势主要在于可以对数以百万计的小型化石燃料燃烧装置以及数以亿计的交通工具等分布源的 CO₂ 进行捕集处理。此外,与 CCS 或 CCUS 这些主要针对固定源捕获的技术相比,DAC 装置的布置地点具有更大的灵活性。且 DAC 技术可与 CCS 技术结合使用,对 CCS 技术储存中泄露的 CO₂ 进行捕捉^[19]。CO₂ 排放量增长趋势不可避免,合理运用 DAC 技术可能出现碳“负排放”的情况,极大降低大气中 CO₂ 浓度^[20-21]。

2 DAC 技术概述

2.1 DAC 技术分析

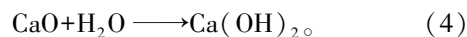
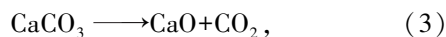
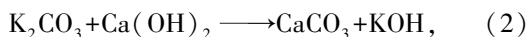
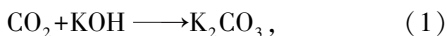
目前,DAC 工艺一般由空气捕捉模块、吸收剂或吸附剂再生模块、CO₂ 储存模块 3 部分组成。在空气捕捉模块,大多先通过引风机等设备对空气中 CO₂ 进行捕集,再通过固体吸附材料或液体吸收材料吸收 CO₂。吸收或吸附材料再生模块主要通过高温脱附等方法对材料进行再生。CO₂ 储存模块主要通过压缩机将收集的 CO₂ 送入储罐中贮存。现有 DAC 工艺流程见表 1。

表 1 DAC 工艺流程对比

Table 1 Comparison of DAC processes

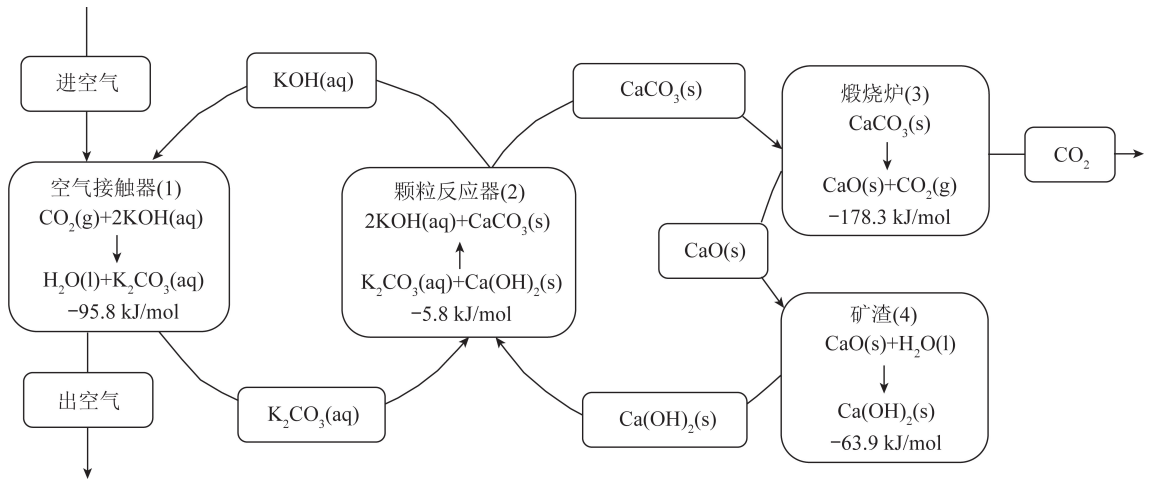
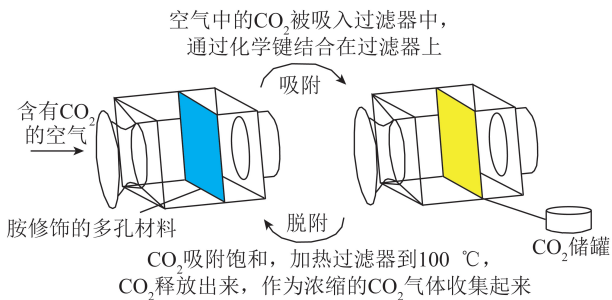
公司	吸附剂类型	吸附剂再生方式	能耗/(kWh·t ⁻¹)	工艺优点	工艺缺点
Carbon Engineering	碱性溶液	高温煅烧	1 824	可大规模应用 运行稳定	耗能较大, 装置占地多,不能灵活布置
Climeworks	胺类吸附剂	加热到 100 °C 脱附	1 700~2 300	吸附效果较好	总体处理量较小, 耗能较大
Global Thermostat	胺类吸附剂	低温蒸汽(85~100 °C)脱附	1 320~1 670	装置占地少 可大范围布置	吸附效果较差

哈佛大学 Keith 教授创办的碳工程公司(Carbon Engineering, CE)构建了以 KOH 和 Ca(OH)₂ 为核心吸收溶液的工艺,并在加拿大进行了中试^[22]。CE 公司涉及的工艺流程如图 2 所示,该工艺主要流程为:① 通过空气接触器将大气中低浓度 CO₂ 捕集并由 KOH 溶液吸收,将 CO₂ 转化为 K₂CO₃ 溶液;② K₂CO₃ 溶液进入颗粒反应器与 Ca(OH)₂ 溶液反应后生成 CaCO₃ 固体和 KOH 溶液;③ CaCO₃ 固体进入煅烧炉分解为高浓度 CO₂ 和 CaO 固体,高浓度 CO₂ 经过压缩机变为化工原料进行收集和储存;④ CaO 固体在生石灰消化器中与 H₂O 反应生成 Ca(OH)₂ 溶液,为步骤②提供原料。涉及的反应为



Climeworks 公司研发了不同的 DAC 工艺,其涉及的工艺流程如图 3 所示。① 空气中 CO₂ 被吸入过滤器(胺修饰的多孔材料构成),CO₂ 通过化学键结合在过滤器上。② 过滤器上 CO₂ 吸附饱和,加热过滤器到 100 °C,化学键断裂,CO₂ 从过滤器上释放出来,并作为浓缩的 CO₂ 气体被收集起来^[23]。

哥伦比亚大学研究人员 Eisenberger 创办的全球恒温器(Global Thermostat)公司自 2010 年成立以来一直致力于研发 DAC 工艺。使用气流装置在接触器表面吸附空气。每台接触器是矩形塔设备,接触器内嵌的胺吸附剂附着在多孔、蜂窝的陶瓷块上用以吸附 CO₂。吸附完成后使用低温蒸汽(85~100 °C)对

图2 CE 工艺流程^[22]Fig.2 Technological process of CE^[22]图3 Climeworks 工艺流程^[23]Fig.3 Technological process of Climeworks^[23]

CO₂进行脱附收集。Global Thermostat 公司宣称其使用的氨基聚合物吸附剂将整个系统的循环时间缩短至 30 min 以下。为实现 85~95 °C 下吸附剂再生时间不到 100 s,使用低于大气压的饱和蒸汽作为直接传热流体和吹扫气体^[24]。此外,该公司使用空气接触器宽度约为碳工程公司的 1/65,通过缩短空气流通距离,从而降低风扇功率,减少能耗。

总体而言,DAC 在工业领域的发展还处于初步阶段。限制 DAC 发展的主要因素之一为成本过高,其与部分文献的传统碳捕集技术成本比较见表 2。在 DAC 暂无工业数据支撑时,部分研究人员根据热力学第二定律对 CO₂捕集效率进行了计算,预估捕获 1 t CO₂成本约为 \$ 1 000^[25]。美国物理学会 2011

表 2 CO₂捕集成本对比Table 2 Comparison of CO₂ capture costs

CO ₂ 来源	捕集技术	捕集成本/(\$ · t ⁻¹)	文献
石油产业	CCS	121.8	[26]
钢铁产业	CCS	78.5	[27]
水泥产业	CCS	40.6	[28]
燃煤电厂	CCS	25~37	[29]
空气/移动源	DAC	94~232	[22]

年技术报告估计 DAC 每捕获 1 t CO₂要花费 \$ 610。随着 CO₂吸收/吸附材料发展以及反应设备更新,成本有所降低,但仍维持在较高价位。为此目前 DAC 工艺大多以小试或中试为主。

2.2 DAC 技术关键

DAC 技术关键之一在于高效低成本吸收/吸附材料的开发设计。物理吸附依赖于分子间作用力来吸附 CO₂,通常发生在吸附剂表面。吸附材料需要吸附剂有高表面积,如以高孔隙率或纳米尺寸的材料做吸附剂。物理吸附剂易再生,但由于从空气中吸收 CO₂一般在常温下进行反应,所以物理吸附剂的吸附性和选择性较差^[30]。化学吸附依赖于化学键力吸附,化学吸附剂吸附性较强,但由于化学键力使得分子结合紧密,在 CO₂脱附时耗能较大^[31]。通过化学反应实现吸收操作,但工艺复杂,吸收效率不高。因此如何开发兼具高吸附容量和高选择性的吸附材料是 DAC 技术未来商业化应用的关键。此外,从吸附剂中解吸 CO₂过程也必须简单、高效、耗能少;吸收/吸附材料能经历多次循环使用。

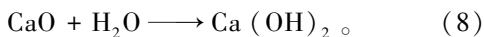
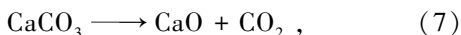
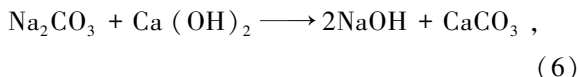
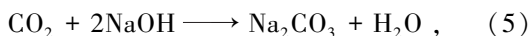
DAC 技术另一关键是高效低成本设备的开发。DAC 技术涉及的装置主要有捕集装置、吸附或吸收装置、脱附或再生装置。就捕集装置而言,燃煤电厂等固定点源的 CO₂排放浓度在 10%~20%^[32-33],而大气中 CO₂浓度在 410×10⁻⁶左右,远低于固定点源 CO₂排放量。所以改进空气捕集装置提高 CO₂捕集率是降低成本的关键。对吸附装置以及脱附装置的改进和研究至关重要。目前 DAC 在工业领域涉及较少,所以相关 DAC 设备研究报道较少。总体而言,对 DAC 技术进行过程强化以及对工艺系统进行整合优化是降低成本的关键。

3 DAC 吸收/吸附材料研究进展

工业上捕集 CO₂ 方法很多,应用较广的有物理吸收、化学吸收等吸收分离法,变温吸附、变压吸附等吸附分离法,膜分离等方法。捕集 CO₂ 方法种类繁多,但有些方法主要适用于吸收电厂等固定源排放的 CO₂,而空气中 CO₂ 浓度约为固定源排放 CO₂ 浓度的 1/300,一些方法并不适用于 DAC 工艺。研究人员对 DAC 工艺涉及相关材料的研究要集中在碱性溶液、分子筛及金属有机框架、胺类吸附材料等^[34]。

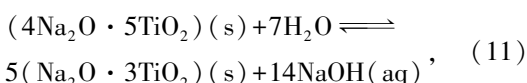
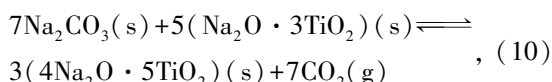
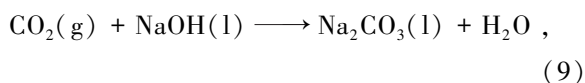
3.1 碱性溶液

Keith 等^[17]于 2006 年提出使用 NaOH 和 CaO 作为 DAC 吸收剂,并对系统成本进行预估,捕集 1 t CO₂ 成本在 \$ 500 左右。涉及的主要反应有



Zeman 等^[35]设计的 DAC 系统使用了过滤装置,在 CaCO₃ 煅烧前先去除水分,将系统总体耗能降为 442 kJ/mol(以 CO₂ 计,下同),明显低于 Keith 提出的系统耗能 679 kJ/mol。NaOH 与 CaO 为吸附剂的体系便宜、相对无害,DAC 工艺涉及的设备均可以用现有设备改装^[17]。但 CaCO₃ 煅烧温度在 700~900 °C,系统能耗较高。

针对能耗较高的问题,Mahmoudkhani 和 Keith 等^[36]研发了一种新的 DAC 吸收剂,使用 NaOH 溶液和三钛酸钠 Na₂O·3TiO₂ 对 CO₂ 进行捕捉。该系统通过 NaOH 吸收 CO₂ 生成 Na₂CO₃ 溶液,Na₂CO₃ 溶液除水变为固体,Na₂CO₃ 与 Na₂O·3TiO₂ 反应生成五钛酸钠 4Na₂O·5TiO₂ 和高浓度 CO₂。五钛酸钠与水反应再生为三钛酸钠,捕捉 1 mol CO₂ 耗能为 150 kJ。涉及的主要反应为



系统整体耗能较小,但反应(10)的反应温度为 850 °C,反应(11)的反应温度为 100 °C。反应温度变化 700 °C,反应过程中对反应物和产物加热和冷

却的能量需求较大,对有效传热的要求更严格。

CE 公司采用 KOH 和 Ca(OH)₂ 溶液吸收 CO₂, 主要分为 2 个循环(图 2)。左侧循环通过 KOH 等对 CO₂ 进行吸收,吸收的 CO₂ 转移到碳酸盐溶液中;右侧循环通过对 CaCO₃ 煅烧和 CaO 水合进行 Ca(OH)₂ 再生^[22]。

碱性溶液用于 DAC 的优势在于反应原料成本低,但再生阶段需要反应温度较高,能耗较大。研究人员希望寻找一种结构稳定且能在较低温度范围内再生的材料,从而降低 DAC 成本^[30]。

3.2 分子筛及金属有机框架

物理吸附主要是利用吸附剂与空气各组分之间范德华力不同吸附分离 CO₂。物理吸附剂在低温和高压条件下进行吸附,在高温和低压条件下进行脱附^[37]。物理吸附一般发生在吸附剂表面,大多是高比表面积和高孔隙度的多孔性物质^[38]。相关研究人员研究了沸石分子筛和金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)用于 DAC 的吸附性能。

沸石分子筛是一种多孔结晶硅铝酸盐,CO₂ 吸附效率主要受孔隙结构中阳离子大小、电荷密度和分布的影响^[39]。沸石分子筛属于一种极性吸附剂,对极性或不饱和分子有较强的吸附能力,而对非极性分子中易极化的极化率较大的分子也容易吸附。CO₂ 分子由于碳氧键的极性以及氧原子的孤电子对存在,致使其与沸石分子筛有强烈的吸附作用,从而导致吸附量增加^[40]。Kumar 等^[30]和 Madden 等^[41]在 23.4 °C、相对湿度 49% 的模拟空气条件下,对不同类型分子筛进行 12 h 的 DAC 连续测试。结果表明,分子筛 13X 对 CO₂ 吸附量为 1.5 mg/g,低于 Mg-MOF-74 以及 TEPA-SBA-15,但在 101 325 Pa 的纯 CO₂ 中,13X 稳定性远高于 Mg-MOF-74 等吸附材料。5A 沸石分子筛在极低的 CO₂ 分压下结构稳定、吸附能力强,可被应用到吸附床中捕获低浓度 CO₂^[42]。Stuckert 等^[43]测试了 Li-LSX、K-LSX 及 NaX 沸石的 DAC 性能,发现 Li-LSX 的 CO₂ 吸附容量是 NaX 的 2 倍,且明显高于其他沸石。此外, Li-LSX 的 CO₂ 吸附热为 -51 kJ/mol, K-LSX 和 NaX 吸附热则分别为 -43 和 -40 kJ/mol。Wilson 等^[44]发现低 Si/Al 八面沸石分子筛更适用于 DAC 工艺。

沸石分子筛较好的结构稳定性在 DAC 领域受到关注,但面临的主要挑战在于水分存在时 CO₂ 吸收能力下降。为此需要对空气进行干燥,这将增加系统的复杂性和运行成本^[45]。由此,部分研究人员提出将 MOFs 用于 DAC 技术。MOFs 作为一类通过有机配体和金属中心自组装的有可调节孔径的材

料,具有比表面积大、孔隙率高、结构及功能多样等优势^[46-47]。目前主要有2种方式来提高MOFs材料对CO₂的吸附能力,一种是通过负载胺类化合物提高吸附部位与CO₂分子的亲和能力;另一种是通过调整孔径以及活性位点的分布构建特殊的几何通道吸附更多的CO₂^[48]。研究人员探究了SIFSIX系列材料的DAC性能。温度298 K、CO₂分压10 132.5 Pa时,SIFSIX-2-Cu吸附CO₂的能力为1.84 mmol/g,SIFSIX-3-Zn吸附CO₂的能力为2.05 mmol/g^[49]。Shekhah等^[50]指出SIFSIX-3-Cu的孔径为0.35 nm,SIFSIX-3-Cu的孔径为0.348 nm,通过CO₂在298 K的吸附等温线测得两者BET比表面积分别为300和250 m²/g。温度25℃、CO₂浓度为400×10⁻⁶时,SIFSIX-3-Cu和SIFSIX-3-Zn的CO₂吸附能力分别为1.24和0.13 mmol/g,且在穿透试验中SIFSIX-3-Cu展现出更好的吸附选择性。温度23.4℃、CO₂浓度400×10⁻⁶时,铜基MOFs材料HKUST-1的CO₂吸附能力为0.05 mmol/g^[30,51]。研究人员为了提高MOFs对低分压CO₂的捕集能力,采用金属离子(Zn、Cu、Mg等)构建具有不饱和金属位点的MOFs材料,以增强对CO₂的吸附。但现有MOFs以及其他物理吸附材料对于空气中CO₂的吸附选择性不高,难以满足DAC的要求。未来还需要进一步开发不同的MOFs材料提高对空气中CO₂吸附选择性^[41]。常见的分子筛及金属有机框架材料的DAC性能见表3。

表3 部分物理吸附材料对CO₂的吸附容量

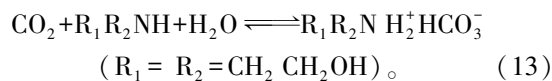
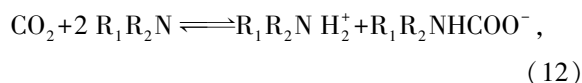
Table 3 Absorption capacity of some physical adsorption materials for CO₂

吸附剂	温度/℃	CO ₂ 浓度/ 10 ⁻⁶	最大吸附量/ (mmol·g ⁻¹)	文献
13X	23.4	400	0.034	[30]
Mg-MOF-74	23.4	400	0.140	[30]
K-LSX	25.0	395	0.670	[43]
Na-LSX	25.0	395	0.870	[43]
Li-LSX	25.0	395	1.340	[43]
NaX	25.0	395	0.410	[43]
SIFSIX-3-Zn	25.0	400	0.130	[50]
SIFSIX-3-Cu	25.0	400	1.240	[50]
HKUST-1	23.4	400	0.050	[30]

3.3 胺类吸附剂

MOFs材料用于DAC时易受到N₂及H₂O的影响,研究人员进一步考虑使用胺类负载的固体吸附剂从空气中捕集CO₂^[52]。胺类吸附剂在固定源

CO₂捕集领域的应用较为成熟,早在1930年相关人员使用有机胺溶液捕集分离CO₂^[53]。但直接使用胺溶液分离CO₂时,吸附剂再生时溶液蒸发导致热量损失严重。为了降低能耗,尝试使用固体胺吸附剂进行CO₂捕集。固体胺吸收CO₂的原理在于其中的氨基与CO₂反应生成氨基甲酸盐离子。水存在时,胺与CO₂生成碳酸氢铵,反应方程^[54-55]为

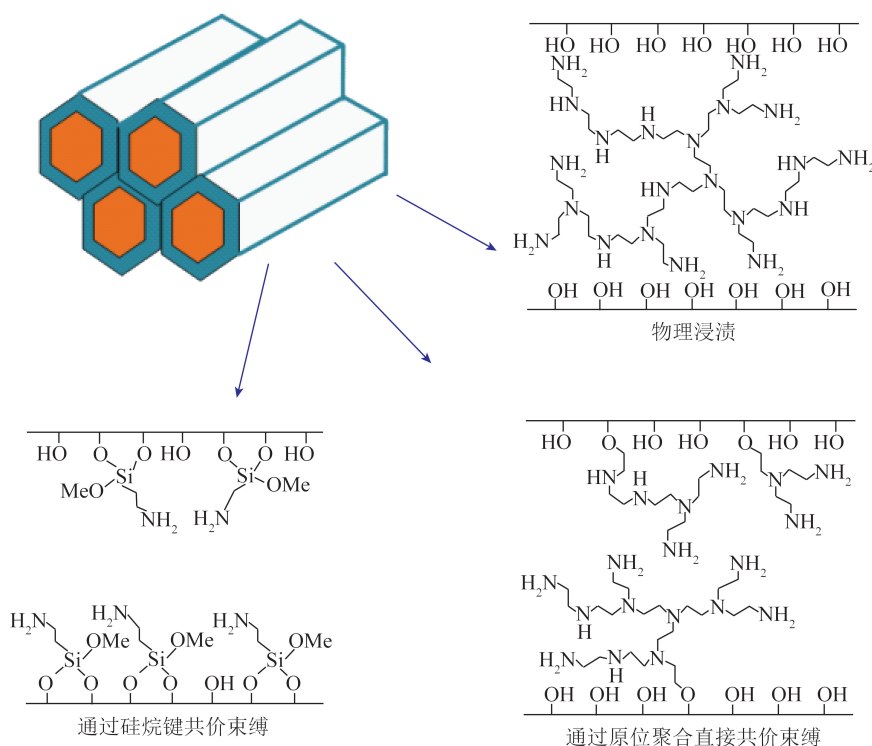


固体胺类吸附剂通过将有机胺在载体内高度分散,不仅可以同时对CO₂进行吸收和吸附,还能通过设计不同的载体结构和形貌以及选择不同的有机胺来提高捕集CO₂的能力。因此固体胺类吸附剂在CO₂捕集领域展现了极高的应用潜力。

目前,固体胺类吸附剂制备可以分为以下3类(图4)^[56]:第1类基于物理浸渍法制备,第2类通过硅烷键共价束缚,第3类通过原位聚合直接共价束缚^[56-57]。

第1类胺吸附剂通常是将固体材料浸渍于有机胺溶液中,活性组分贮存在材料孔道内部,经过蒸发溶剂、干燥活化制得^[58]。通过浸渍法可以将多种含胺物质负载在固体载体上,常见的有机胺包括单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)以及聚乙烯亚胺(PEI)等。但由于DAC多采用变温吸附工艺,需要一种相对挥发分较低的胺类物质来减少吸附剂再生期间吸附剂的降解以及胺的损失^[52,59]。低分子量的PEI在变温吸附中具有较高的胺基密度且再生时耗能低,是用于DAC性能研究的主要含胺聚合物^[60]。

Choi等^[61]率先开展了将PEI浸渍的固体胺吸附剂用于DAC的研究,通过将45.1%的PEI浸渍在SiO₂上(氨基负载量为10.5 mmol/g),在25℃、CO₂浓度400×10⁻⁶条件下得到CO₂吸附量为2.36 mmol/g,经过4次吸附及解吸后吸附量降低为1.65 mmol/g。Chaikittisilp等^[62]将37.2%的PEI负载在介孔γ氧化铝上,25℃、CO₂浓度400×10⁻⁶条件下对CO₂吸附量为1.33 mmol/g,而将39.9%的PEI浸渍在SBA-15上对CO₂的吸附量为1.05 mmol/g。通过105℃蒸汽对吸附剂进行超过24h的脱附再生后发现,负载在介孔γ氧化铝上的吸附剂较初始CO₂吸收能力损失了25.2%,而负载在SBA-15上的吸附剂再生后损失了81.3%的CO₂吸收能力;PEI负

图 4 固体胺类吸附剂不同制备方法^[56]Fig.4 Different preparation methods of amine adsorbent^[56]

载在介孔 γ 氧化铝上不仅展现出更好的吸附容量,还在吸附脱附的循环试验中展现出更好的稳定性。Kuwahara 等^[63]通过将 Zr 掺入 SBA-15 中改变载体的酸碱性质,从而提高对 CO₂ 的吸附特性。在 25 °C、CO₂ 浓度 400×10^{-6} 条件下, PEI/SBA-15 的 CO₂ 吸附能力为 0.19 mmol/g, 而掺混 Zr 的 PEI/Zr-SBA-15 吸附能力为 0.85 mmol/g。Goeppert 等^[64]将 PEI 负载在气相二氧化硅 (FS) 上用于测试 DAC 性能, 研究发现在 25 °C、CO₂ 浓度 400×10^{-6} 条件下, PEI 负载量分别为 33% 和 50% 时, CO₂ 吸附能力分别为 1.14、1.68 mmol/g; 在 85 °C 空气流中进行 4 次脱吸附/解吸循环后发现二者吸附能力无明显下降。Chen 等^[65]采用树脂负载 PEI 并测试其 DAC 性能, 在 25 °C、CO₂ 浓度 400×10^{-6} 条件下, CO₂ 吸附能力为 2.26 mmol/g。第 1 类胺吸附剂由于制备方法简单, 有望能大规模制备并应用 DAC 领域^[57]。但由于通过浸渍法制备, 胺组分吸附在载体表面, 并未与载体通过化学键结合, 在经过几次吸附/脱附循环后对 CO₂ 的吸附能力明显降低^[52]。为此, 研究人员提出采用化学接枝方式进行胺吸附剂制备, 希望获得在吸附/脱附循环中结构稳定且吸附容量更高的胺类吸附剂^[66]。

第 2 类胺吸附剂是通过化学接枝法使胺基连接到载体表面, 一般利用氨基硅烷偶联剂的硅烷键

和 SiO₂ 基固体表面上的硅羟基间的硅烷反应实现^[34]。相比于第 1 类吸附剂, 第 2 类吸附剂可以将氨基更加均匀分散在载体表面, 且由于化学键不易破坏, 通过化学接枝法制备的吸附剂一般具有更高的耐热性, 不仅增加了单位面积上的 CO₂ 吸附活性, 还延长了高温下吸附剂的使用寿命。但由于材料表面的硅羟基数目有限, 使得接枝氨基的数量减少, CO₂ 吸附容量低于第 1 类吸附剂^[57,66]。

Belmabkhout 等^[67]用 3-[2-(2-氨基乙氨基)乙氨基]丙基三甲氧基硅烷 (TRI) 化学接枝在扩孔后的介孔二氧化硅 PE-MCM-41 上制得 TRI-PE-MCM-41, 在 25 °C、CO₂ 浓度 400×10^{-6} 条件下, CO₂ 的吸附能力为 0.98 mmol/g。通过穿透试验发现, CO₂ 浓度较低时, TRI-PE-MCM-41 对 CO₂ 的吸附选择性高于对 N₂、O₂ 和 H₂O 的吸附选择性。Didas 等^[68]用 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APS) 化学接枝在泡沫状介孔二氧化硅 (MCF) 上进行 DAC 测试, 在 25 °C、CO₂ 浓度 400×10^{-6} 条件下, CO₂ 的吸附能力为 0.54 mmol/g; 相比于仲胺和叔胺, 伯胺展现出更高的 CO₂ 吸附容量。Lashaki 等^[69]用 3-[2-(2-氨基乙氨基)乙氨基]丙基三甲氧基硅烷 (TRI) 化学接枝在介孔分子筛 SBA-15 上进行 DAC 测试, 在 6 个不同孔径和壁内孔体积的 SBA-15 载体中, 大孔径和高壁内孔体积对 CO₂ 吸附产生积极影响, CO₂ 吸附

量最高达到 1.88 mmol/g。

第3类胺吸附剂是将共价结合的聚合胺整合到固体载体上,这类吸附剂富含胺,相比于前2类胺吸附剂具有更好的吸附能力。同时胺基团的共价束缚使其具有更好的再生性^[70]。Choi等^[52]通过氮丙啶在多孔载体上开环原位聚合成超支氨基二氧化硅(HAS),CO₂浓度由10%降至400×10⁻⁶时,HAS的CO₂吸附容量由3.77 mmol/g降到1.72 mmol/g。CO₂浓度为400×10⁻⁶时,HAS上胺负载量由2.3 mmol/g增至9.9 mmol/g,CO₂吸附容量也由0.16 mmol/g增至1.72 mmol/g。部分胺类吸附剂及其吸附容量见表4。

表4 部分胺类吸附剂对CO₂的吸附容量

Table 4 Absorption capacity of some amine adsorbents for CO₂

吸附剂	温度/℃	CO ₂ 浓度/ 10 ⁻⁶	最大吸附量/ (mmol·g ⁻¹)	文献
PEI-SiO ₂	25	400	2.36	[61]
PEI-γ-alumina	25	400	1.33	[62]
PEI-SBA-15	25	400	1.05	[62]
PEI-Zr-SBA-15	25	400	0.85	[63]
FS-PEI	25	400	1.68	[64]
PEI-resin	25	400	2.26	[65]
TRI-PE-MCM-41	25	400	0.98	[67]
APS-MCF	25	400	0.54	[68]
TRI-SBA-15	25	400	1.88	[69]
HAS	25	400	1.72	[52]

总体而言,碱性溶液吸附CO₂时反应原料成本相对低廉,但碱性溶液再生过程中耗能较高。分子筛及金属有机框架吸附剂虽然再生耗能较低,但对空气中CO₂的吸附容量和吸附选择性表现一般,导致其难以满足DAC要求。胺类吸附剂不仅展现出较好的吸附能力,由于其再生温度较低,可使用工业废热或少量热能为系统供能。使用胺类吸附剂时吸附和解吸在一个单元中逐步发生,将吸附或解吸集中在一个单元中,具有更高的效率和操作时间,有望降低系统成本。

除了以上3种吸附材料,以季胺型阴离子交换树脂为吸附剂的湿法再生吸附也颇受关注。该方法依赖于吸附剂的强碱性和亲水性,主要通过改变环境水汽压力,在干燥态对CO₂进行吸附,湿润态对CO₂进行脱附^[71-72]。孙轶敏等^[73]分析了I-200型阴离子交换树脂的材料特性以及不同温度下空气中CO₂的吸附量和吸附反应动力学。吴禹松^[74]探究了

多孔树脂型吸附剂对空气中CO₂的吸附容量以及吸附速率,并对吸附热力学性能和动力学性能进行研究。相比于其他方法,湿法再生在热力学方面突破了常规变温/变压吸附的高能耗限制等问题,但目前仍缺乏吸附容量良好的吸附剂,吸附动力学也有待进一步研究^[75]。

4 DAC工艺的经济性分析

目前DAC是处于商业初期的相对较新的创新技术,进行大规模应用的经济性评估尤为重要^[18]。基于高温水溶液吸收和低温固体吸附的不同路线的DAC资本支出几乎处于同一水平,但低温固体吸附由于对热量需求低,有利用废热降低成本的潜力,被认为是更有应用前景的选择^[76]。

在DAC早期开发阶段时,Keith等^[17]基于DAC所需能源以及土地面积,预估了氢氧化钠水溶液进行CO₂捕获的成本在500 \$/t以下。美国物理学会(APS)对DAC技术进行评估,以NaOH水溶液为吸收剂估算了每年从空气中捕获100万t CO₂技术的成本约为610 \$/t。Zeman等^[77]基于APS的评估报告进行研究,发现减少发电过程中煤炭的使用并在空气接触器上减少塑料包装材料可能对降低DAC成本有重要影响,碳捕获成本将从610 \$/t降至309 \$/t。Keith等^[22]使用KOH为吸收剂,对DAC工艺涉及的原有装置进行改进,碳捕获成本降至94~232 \$/t。2018年美国国家科学院负排放技术报告中,预估了未来10a使用固体吸附剂DAC的成本在88~228 \$/t^[78]。由于DAC系统复杂,影响成本因素过多,不同经济评估方法成本不同。总体而言公司成本估算值通常低于文献中成本估算值^[78]。不同时期部分关于DAC成本评估见表5。

表5 DAC成本评估

Table 5 Assessment of DAC costs

评估年份	捕集成本/(\$·t ⁻¹)	文献
2011	610	[22]
2014	309	[77]
2018	94~232	[22]
2018	88~228	[78]

DAC的经济性分析对降低DAC成本至关重要,因此需要准确度高、适用范围广的模型来进行经济成本预估。基于此,Azarabadi和Lackner等^[78]2019年提出了一种适用于DAC系统的技术经济模型估算方法。对于DAC领域的多数吸附剂,该模型可根据CO₂市场价格以及吸附剂吸附周期、负载量和降解速率等吸附剂特性来评价其价值。DAC系

统的净现值 NPV₀ 可用式 (14) 进行估算。

$$NPV_0 = N_{\text{rev}} - (N_{\text{Q\&M}} + N_{\text{bop}} + N_{\text{S}}), \quad (14)$$

式中, N_{rev} 为吸附剂产生总收益的现值; $N_{\text{Q\&M}}$ 为运营和维护成本; N_{bop} 为工厂设备的净成本; N_{S} 为吸附剂材料成本。

在净现值估算中, DAC 成本主要包含运营和维护成本 ($N_{\text{Q\&M}}$)、吸附剂材料成本 (N_{S}) 和工厂设备的净成本 (N_{bop})。其中 $N_{\text{Q\&M}}$ 包括吸附剂装载和卸载时使用的能源、材料以及维护成本。 N_{S} 包含吸附剂的价格 V_{S} 以及安装相关成本 I_{S} 。 N_{bop} 为设备初始购买价格 V_{bop} 与其折旧后的价值差。吸附剂单位时间内产生的收益现值可用式 (15) 表示, 考虑到吸附剂最大使用时长为 t_{life} , 对式 (15) 积分得到总的收益现值为式 (16)。

$$n_{\text{rev}}(t) = \frac{PC_0}{t_{\text{cycle}}} e^{-t/\tau_{\text{D}}} e^{-t/\tau_{\text{M}}}, \quad (15)$$

$$N_{\text{rev}} = \int_0^{t_{\text{life}}} n_{\text{rev}}(t) dt = \frac{PC_0 \tau_{\text{eff}}}{t_{\text{cycle}}} (1 - e^{-\frac{t_{\text{life}}}{\tau_{\text{eff}}}}), \quad (16)$$

式中, P 为单位质量 CO₂ 的市场价格; C_0 为吸附剂的初始容量; t_{cycle} 为吸附剂一个吸附脱附循环的时间; τ_{D} 为吸附剂容量下降的时间常数; τ_{M} 为吸附剂价值下降的时间常数; τ_{eff} 为 2 个时间常数的组合 ($\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{M}}}$)。

总体而言, DAC 成本随着吸附剂和工艺的发展不断下降。某些用于 DAC 吸附的阴离子交换树脂的成本降至 3 \$/kg, 商业化 MOFs 成本能达到 50~70 \$/kg, 而大规模生产后成本可能降至 10 \$/kg, 虽然这些材料要经过结构调变才能获得很好的吸附容量, 但已经展现出巨大的应用前景^[79-80]。未来随着吸附材料的发展以及吸附剂寿命和稳定性的提高, DAC 成本会进一步下降。

5 结语与展望

自 Lackner 于 1999 年为了缓解气候变化提出 DAC 技术以来, DAC 是否可行一直广受争议。但随着技术日益发展和工艺逐渐完善, 国外公司基于碱性溶液和胺类吸附剂对 DAC 规模化应用的初步探索以及国内学者基于湿法再生吸附技术进行的试验研究都表明, DAC 在助力碳减排和实现碳中和方面具有巨大的应用潜力。总体而言, 国内外学者对 DAC 进行了初步探索并尝试规模化设施的运行, 未来关于 DAC 的研究需进一步关注以下方面:

1) 进一步开发低成本、高通量、高选择性的 DAC 吸附/吸收材料, 探索胺类等新型吸附剂对低浓度 CO₂ 的吸附能力, 开展 DAC 吸附/吸收材料稳定性、寿命及循环性能长周期测试, 为后续 DAC 技术规模化应用奠定基础。

2) 研发能够快速装载和卸载吸附剂的 DAC 相关设备, 提出适用于 DAC 工艺的过程强化技术, 并开发基于不同吸附剂的高效工艺, 对工艺系统进行整合和优化, 并构建出成本低廉、装置简易的 DAC 工艺系统。

3) 结合生命周期评价等手段, 开展不同时间和空间尺度范围 DAC 工艺与可再生能源系统耦合的技术经济性评价和碳减排潜力分析, 为减少全球碳排放、实现碳中和提供重要技术支撑。

参考文献 (References):

- [1] MUHAMMAD B. Energy consumption, emissions CO₂ and economic growth in developed, emerging and Middle East and North Africa countries[J]. Energy, 2019, 179: 232-245.
- [2] LACKNER K S. The thermodynamics of direct air capture of carbon dioxide[J]. Energy, 2019, 50: 38-46.
- [3] KOVEN C D, RINGEVAL B, FRIEDLINGSTEIN P, et al. Permafrost carbon-climate feedbacks accelerate global warming[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America, 2011, 108(36): 14769-14774.
- [4] KRAAIJENBRINK P D A, BIERKENS M F P, LUTZ A F, et al. Impact of a global temperature rise of 1.5 degrees Celsius on Asia's glaciers[J]. Nature, 2017, 549: 257-260.
- [5] 孙路长, 连少翰, 王凯亮, 等. TETA/AMP 复合水基 CO₂ 吸收液研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 58-63.
SUN Luchang, LIAN Shaohan, WANG Kailiang, et al. Research on aqueous TETA/AMP solution for CO₂ capture [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 58-63.
- [6] 国务院新闻办. 新时代的中国能源发展[EB/OL]. (2020-12-21). <http://www.scio.gov.cn/zfbps/ndhf/42312/Docme nt/1695299/1695299.htm>.
- [7] DUSENGE M E, DUARTE A G, WAY D A. Plant carbon metabolism and climate change: elevated CO₂ and temperature impacts on photosynthesis, photorespiration and respiration[J]. New Phytologist, 2019, 221(1): 32-49.
- [8] LEE K, SABINE C L, TANHUA T, et al. Roles of marginal seas in absorbing and storing fossil fuel CO₂ [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(4): 1133-1146.
- [9] KEENAN T F, PRENTICE I C, CANADELL J G, et al. Recent pause in the growth rate of atmospheric CO₂ due to enhanced terrestrial carbon uptake[J]. Nature Communications, 2016, 7: 1-9.
- [10] 李雪飞, 车永芳, 郭昊乾, 等. 驱替煤层气 CO₂ 分离研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 151-158.
LI Xuefei, CHE Yongfang, GUO Haoqian, et al. Research on CO₂ separation of displacing coal-bed methane [J]. Clean Coal Tech-

- nology, 2020, 26(6):151-158.
- [11] 李峥辉, 卢伟业, 庞晓坤, 等. 火电企业 CO₂ 排放在线监测系统的研发应用[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4):182-189.
LI Zhenghui, LU Weiye, PANG Xiaokun, et al. Research and application of on-line monitoring system for CO₂ emissions from thermal power enterpris [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4):182-189.
- [12] GIBBINS J, CHALMERS H. Carbon capture and storage [J]. Energy Policy, 2008, 36(12):4317-4322.
- [13] YAN J Y, ZHANG Z E. Carbon capture, utilization and storage (CCUS) [J]. Applied Energy, 2019, 235:1289-1299.
- [14] AR5 Synthesis Report: Climate change [EB/OL]. (2014-11-2). <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>.
- [15] LACKNER K S. Capture of carbon dioxide from ambient air [J]. European Physical Journal-Special Topics, 2009, 176:93-106.
- [16] EISENBERGER P M, COHEN R W, CHICHILNISKY G, et al. Global warming and carbon-negative technology: Prospects for a lower-cost route to a lower-risk atmosphere [J]. Energy Environ., 2009, 20(6):973-984.
- [17] KEITH D W, HA-DUONG M, STOLAROFF J K. Climate strategy with CO₂ capture from the air [J]. Climatic Change, 2006, 74(1/3):17-45.
- [18] SUTHERLAND B R. Pricing CO₂ direct air capture [J]. Joule, 2019, 3(7):1571-1573.
- [19] LACKNER K S, BRENNAN S, MATTER J M, et al. The urgency of the development of CO₂ capture from ambient air [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America, 2012, 109(33):13156-13162.
- [20] GOEPPERT A, CZAUN M, PRAKASH G K S, et al. Air as the renewable carbon source of the future: An overview of CO₂ capture from the atmosphere [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7):7833-7853.
- [21] JONES C W. CO₂ capture from dilute gases as a component of modern global carbon management [J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2011, 2:31-52.
- [22] KEITH D W, HOLMES G, ANGELO D S, et al. A process for capturing CO₂ from the atmosphere [J]. Joule, 2018, 2(8):1573-1594.
- [23] NGUYEN T. Climeworks joins project to trap CO₂ [J]. Chemical & Engineering News, 2017, 95(41):15-15.
- [24] SANZ-PEREZ E S, MURDOCK C R, DIDAS S A. Direct capture of CO₂ from ambient air [J]. Chem. Rev., 2016, 116(19):11840-11876.
- [25] HOUSE K Z, BACLIG A C, RANJAN M, et al. Economic and energetic analysis of capturing CO₂ from ambient air [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America, 2011, 108(51):20428-20433.
- [26] STRAELEN V. CO₂ capture for refineries: A practical approach [J]. Greenhouse Gas Control, 2010, 4(2):316-320.
- [27] WILEY D, HO M, BUSTAMANTE A. Assessment of opportunities for CO₂ capture at iron and steel mills: An Australian perspective [J]. Energy Procedia, 2011, 4:2654-2661.
- [28] KURAMOCHI T. Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes [J]. Energy Combustion, 2012, 38(1):87-112.
- [29] SURINDER P, HAO Pingjiao, LIU Xiao, et al. Large-scale affordable CO₂ capture is possible by 2030 [J]. Joule, 2019, 3:2154-2164.
- [30] KUMAR A, MADDEN D G, LUSI M, et al. Direct air capture of CO₂ by physisorbent materials [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2015, 54(48):14372-14377.
- [31] WANG M, LAWAL A, STEPHENSON P, et al. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2011, 89(9):1609-1624.
- [32] KIRCHNER J S, BERRY A, OHNEMULLER F, et al. Reducing CO₂ emissions of a coal-fired power plant via accelerated weathering of limestone: carbon capture efficiency and environmental safety [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7):4528-4535.
- [33] WANG L, YANG Y, SHEN W L, et al. CO₂ capture from flue gas in an existing coal-fired power plant by two successive pilot-scale VPSA units [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(23):7947-7955.
- [34] SHI X Y, XIAO H, AZARABADI H, et al. Sorbents for the direct capture of CO₂ from ambient air [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59(18):6984-7006.
- [35] ZEMAN F. Energy and material balance of CO₂ capture from ambient air [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(21):7558-7563.
- [36] MAHMOUDKHANI M, KEITH D W. Low-energy sodium hydroxide recovery for CO₂ capture from atmospheric air-thermodynamic analysis [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009, 3(4):376-384.
- [37] BAN Z H, LAU K, AZMI M. Physical absorption of CO₂ capture: A review [J]. Advanced Materials Research, 2014, 917:134-143.
- [38] OSCHATZ M, ANTONIETTI M. A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(1):57-70.
- [39] WANG Q A, LUO J Z, ZHONG Z Y, et al. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(1):42-55.
- [40] LU C Y, BAI H L, WU B L, et al. Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites [J]. Energ Fuel, 2008, 22(5):3050-3056.
- [41] MADDEN D G, SCOTT H S, KUMAR A, et al. Flue-gas and direct-air capture of CO₂ by porous metal-organic materials [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering, 2017, DOI: ORG/10.1098/rsta.2016.0025.
- [42] WANG H, QU G, BAI J Q. Combined grand canonical Monte Carlo and finite volume method simulation method for investigation of direct air capture of low concentration CO₂ by 5A zeolite adsorbent bed [J]. International Journal of Heat And Mass Transfer, 2018, 126:1219-1235.
- [43] STUCKERT N R, YANG R T. CO₂ capture from the atmosphere

- and simultaneous concentration using zeolites and amine-grafted SBA-15 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23):10257-10264.
- [44] WILSON S M W, TEZEL F H. Direct dry air capture of CO₂ using VTSA with faujasite zeolites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(18):8783-8794.
- [45] SAHA D, BAO Z B, JIA F, et al. Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(5):1820-1826.
- [46] RANGNEKAR N, MITTAL N, ELYASSI B, et al. Zeolite membranes - A review and comparison with MOFs [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(20):7128-7154.
- [47] YU J M, XIE L H, LI J R. CO₂ capture and separations using MOFs: Computational and experimental studies [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 117(14):9674-9754.
- [48] LIU J, WEI Y, ZHAO Y. Trace carbon dioxide capture by metal-organic frameworks [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1):82-93.
- [49] NUGENT P, BELMABKHOUT Y, BURD S D, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation [J]. *Nature*, 2013, 495:80-84.
- [50] SHEKHAH O, BELMABKHOUT Y, CHEN Z J, et al. Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(11):1-7.
- [51] PRESTIPINO C, REGLI L, VITILLO J G, et al. Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework; Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(5):1337-1346.
- [52] CHOI S, DRESE J H, EISENBERGER P M, et al. Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO₂ capture from the ambient air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6):2420-2427.
- [53] GROSSEL S S. Gas treating with with chemical solvents [J]. *Chemical Engineering*, 1983, 90(17):104.
- [54] CAPLOW M. Kinetics of carbamate formation and Breakdown [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1968, 90(24):6795-6796.
- [55] DANCKWERTS P V. Reaction of CO₂ with Ethanolamines [J]. *Chemical Engineering Science*, 1979, 34(4):443-446.
- [56] DIDAS S A, CHOI S, CHAIKITTISILP W. Amine-oxide hybrid materials for CO₂ capture from ambient air [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(10):2680-2687.
- [57] BOLLINI P, DIDAS S A, JONES C W. Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(39):15100-15120.
- [58] XU X C, SONG C S, ANDRESEN J M, et al. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture [J]. *Energy Fuel*, 2002, 16(6):1463-1469.
- [59] BOSCH H, VERSTEEG G F, VANSWAAIJ W P M. Gas-liquid mass-transfer with parallel reversible-reactions absorption of CO₂ into solutions of sterically hindered amines [J]. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44(11):2723-2734.
- [60] SAMANTA A, ZHAO A, SHIMIZU G K H, et al. Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(4):1438-1463.
- [61] CHOI S, GRAY M L, JONES C W. Amine-Tethered Solid adsorbents coupling high adsorption capacity and regenerability for CO₂ capture from ambient air [J]. *Chemsuschem*, 2011, 4(5):628-635.
- [62] CHAIKITTISILP W, KIM H J, JONES C W. Mesoporous alumina-supported amines as potential steam-stable adsorbents for capturing CO₂ from simulated flue gas and ambient air [J]. *Energy Fuel*, 2011, 25(11):5528-5537.
- [63] KUWAHARA Y, KANG D Y, COPELAND J R, et al. Dramatic enhancement of CO₂ uptake by poly(ethyleneimine) using zirconosilicate supports [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(26):10757-10760.
- [64] GOEPPERT A, ZHANG H, CZAUN M, et al. Easily regenerable solid adsorbents based on polyamines for carbon dioxide capture from the air [J]. *Chemsuschem*, 2014, 7(5):1386-1397.
- [65] CHEN Z H, DENG S B, WEI H R., et al. Polyethylenimine-impregnated resin for high CO₂ adsorption: An efficient adsorbent for CO₂ capture from simulated flue gas and ambient air [J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2013, 5(15):6937-6945.
- [66] BELMABKHOUT Y, SERNA-GUERRERO R., SAYARI A. Amine-bearing mesoporous silica for CO₂ removal from dry and humid air [J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(11):3695-3698.
- [67] BELMABKHOUT Y, SERNA-GUERRERO R., SAYARI A. Adsorption of CO₂-containing gas mixtures over amine-bearing pore-expanded MCM-41 silica: Application for gas purification [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(1):359-365.
- [68] DIDAS S A, KULKARNI A R, SHOLL D S, et al. Role of amine structure on carbon dioxide adsorption from ultradilute gas streams such as ambient air [J]. *Chemsuschem*, 2012, 5(10):2058-2064.
- [69] LASHAKI M J, SAYARI A. CO₂ capture using triamine-grafted SBA-15: The impact of the support pore structure [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:1260-1269.
- [70] DRESE J H, CHOI S, LIVELY R P, et al. Synthesis-structure-property relationships for hyperbranched aminosilica CO₂ adsorbents [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(23):3821-3832.
- [71] 刘军, 孟桂祥, 姚胜. 超低浓度气氛中 CO₂ 吸附动力学影响因素分析 [J]. *化工进展*, 2017, 36(8):3092-3099.
- LIU Jun, MENG Guixiang, YAO Sheng. Analysis on influence factors of CO₂ adsorption kinetics under ultra-low CO₂ atmosphere [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(8):3092-3099.
- [72] HOU C L, WU Y S, JIAO Y Z. Integrated direct air capture and CO₂ utilization of gas fertilizer based on moisture swing adsorption [J]. *Applied Physics & Engineering*, 2017, 18(10):819-830.
- [73] 孙轶敏, 王涛, 刘军. 湿法再生吸附剂制备及用于大气 CO₂ 的直接捕集 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(4):1567-1572.
- SUN Yimin, WANG Tao, LIU Jun. Preparation of moisture swing

- adsorbent and performance test for CO₂ capture from ambient air [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1567-1572.
- [74] 吴禹松. 用于空气二氧化碳捕集的多孔树脂吸附剂成型及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- WU Yusong. Research on formation and performance of porous resin adsorbent for direct air capture of CO₂ [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [75] WANG T, LACKNER K S, WRIGHT A. Moisture swing sorbent for carbon dioxide capture from ambient air [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(15): 6670-6675.
- [76] FASIHI M, EFIMOVA O, BREYER C. Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 224: 957-980.
- [77] ZEMAN F. Reducing the cost of Ca-based direct air capture of CO₂ [J]. Environmental Science & Technol, 2014, 48(19): 11730-11735.
- [78] AZARABADI H, LACKNER K S. A sorbent-focused techno-economic analysis of direct air capture [J]. Applied Energy, 2019, 250: 959-975.
- [79] BULIS W. Direct air capture of CO₂ with an amine resin: A molecular modeling study of the deactivation mechanism by CO₂ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(32): 14705-14708.
- [80] DESANTIS D, MASON J A, JAMES B D, et al. Techno-economic analysis of metal-organic frameworks for hydrogen and natural gas storage [J]. Energy Fuel, 2017, 31(2): 2024-2032.