

# 固体吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 的研究进展

江涛<sup>1,2</sup>, 魏小娟<sup>1,2</sup>, 王胜平<sup>1,2</sup>, 马新宾<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 天津大学 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:**化石燃料的大规模使用造成了 CO<sub>2</sub> 排放量逐年递增, 其作为温室气体的主要成分加速了全球变暖及气候变化。CO<sub>2</sub> 的捕集、利用与存储 (Carbon Capture, Utilization and Storage, 简称 CCUS) 技术作为降低碳排放的有效方法, 受到广泛关注。在诸多减少 CO<sub>2</sub> 排放量的方法中, 吸附法分离脱除 CO<sub>2</sub> 具备良好的应用前景。固体吸附材料具有操作温度广、不易腐蚀设备、循环使用过程中产生的废物较少且易于处理等优点, 被认为是理想的 CO<sub>2</sub> 捕集材料。综述了 3 种类型的 CO<sub>2</sub> 固体吸附剂的研究进展, 包括低温、中温和高温固体吸附剂, 指出了其优点和局限性及强化 CO<sub>2</sub> 吸附性能与循环稳定性的措施。通常来说高压对低温固体吸附剂更加有利, 但此条件下其选择性较差, 且气流中存在的水分会水解某些吸附剂中的配位键, 并与 CO<sub>2</sub> 产生竞争吸附, 导致 CO<sub>2</sub> 吸附性能下降。因此低温吸附剂的吸附能力、吸附选择性和水热稳定性是研究重点。中温固体吸附剂中, 类水滑石材料面临的挑战在于其独特的氢键堆积结构限制了其吸附容量进一步提高, 而 MgO 吸附剂由于缺少基础活性位点以及固有的高晶格焓同样导致其吸附性能与吸附动力学较差。故中温吸附剂需要优先解决其低吸附能力和低循环稳定性的问题。高温固体吸附剂中, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸附剂相比于 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 吸附剂具备更低的制备成本以及更高的吸附容量, 但二者皆面临动力学限制问题。CaO 基吸附剂由于其理论吸附容量高、适用范围广、成本低廉、无毒、具备快速的吸附动力学特性等优点受到广泛关注。而在 CO<sub>2</sub> 吸附/脱附多循环过程中, 钙基吸附剂由颗粒烧结引发的热失活以及颗粒磨损问题是限制其进一步发展的最大障碍。针对这些问题可采用高温预处理、水合作用、化学掺杂、酸改性等方式来提高其吸附性能与多循环稳定性。此外, 造粒及规模化制备技术是提高其工业应用潜力需解决的瓶颈问题。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 捕集; 固体吸附剂; 低温吸附; 中温吸附; 高温吸附; CaO 基

中图分类号: TQ424

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2022)01-0042-16

## Research progress on solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture

JIANG Tao, WEI Xiaojuan, WANG Shengping, MA Xinbin

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Key Laboratory for Green Chemical Technology, Tianjin university, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Carbon dioxide, one of the main components of greenhouse gases, increased rapidly because of the growing use of fossil fuels. Excessive emissions of greenhouse gases have accelerated global warming and climate change since the humanity entered the industrial society. Carbon capture, utilization and storage (CCUS) technology has received a great deal of attention as an effective way to reduce CO<sub>2</sub> emission. Among all the ways to reduce carbon dioxide emissions, adsorption methods exhibit excellent prospect to achieve the CO<sub>2</sub> separation and removal. Solid adsorption materials are considered to be the ideal CO<sub>2</sub> capture materials because they have the advantages of wide operating temperature range, less corrosion to the devices, less waste produced in the recycling process, and the used adsorbent easy to manage. The research progresses of three types of CO<sub>2</sub> sorbents were reviewed, including low temperature, medium temperature and high temperature sorbents. And the advantages, limitations and methods on enhancing the CO<sub>2</sub> capture performance and cyclic stability of various solid sorbents were pointed out. Low temperature sorbents exhibit superior sorption capability but low selectivity under high pressure.

收稿日期: 2021-12-28; 责任编辑: 常明然 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.Q21122801

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2017YFB0603302)

作者简介: 江涛 (1993—), 男, 江西莲花人, 博士研究生。E-mail: taojiang@tju.edu.cn。通讯作者: 王胜平 (1973—), 女, 河北石家庄人, 教授, 博士。E-mail: spwang@tju.edu.cn

引用格式: 江涛, 魏小娟, 王胜平, 等. 固体吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 42-57.

JIANG Tao, WEI Xiaojuan, WANG Shengping, et al. Research progress on solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 42-57.



移动阅读

And the moisture in the gas stream may hydrolyze the coordination bonds of the sorbents and compete with CO<sub>2</sub> for adsorption, leading to a decrease in CO<sub>2</sub> adsorption performance. Thus, the adsorption capacity, adsorption selectivity, and hydrothermal stability of low temperature sorbents are the focus of their research. Among the medium temperature solid adsorbents, hydrotalcite-like materials are challenged by their hydrogen-bonded stacked structure which limits further increase in adsorption capacity. And the main challenge to the practical application of MgO sorbents for CO<sub>2</sub> capture lies in their quite low CO<sub>2</sub> capture capacity and poor sorption kinetics, due to the barren basic active sites and intrinsically high lattice enthalpy. Therefore, improvement of the adsorption capacity and cycling stability has become a priority of medium temperature sorbents to be addressed. As for high temperature sorbents, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> adsorbents have lower preparation costs and higher adsorption capacities than that of the Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> adsorbents. Nevertheless, both of them face the problem of kinetic limitations. CaO-based sorbents have received tremendous attention due to their high theoretical capture capacity, wide availability, low cost, non-toxicity and fast adsorption kinetics. However, thermal deactivation in activity caused by sintering and attrition of the sorbent particles are identified as the primary challenges with CaO-based sorbents, in the multi-cycle process of CO<sub>2</sub> adsorption/desorption. And several modification methods have been utilized to fabricate high-performance CaO-based sorbents, such as high-temperature pretreatment, hydration, chemical doping, acid modification. Moreover, the development of granulation techniques and the scale-up production are quite urgent for realistic large-scale applications.

**Key words:** CO<sub>2</sub> capture; solid adsorption materials; low temperature adsorption; medium temperature adsorption; high temperature adsorption; CaO-based

## 0 引 言

全球变暖是世界各国共同关注的热点问题,温室气体的大量排放是导致这一现象的主要原因之一。而对于温室气体主要成分之一的 CO<sub>2</sub>,控制其排放至关重要<sup>[1]</sup>。CO<sub>2</sub>的捕集、利用与存储(CCUS)是减少碳排放的有效技术之一,得到了越来越多的关注<sup>[2-3]</sup>。此技术可将工业过程如水泥工业、钢铁工业、燃煤电厂、化工企业等排放的 CO<sub>2</sub>进行分离脱除。一方面 CO<sub>2</sub>捕集后可将其投入到其他生产过程;另一方面可将捕集的 CO<sub>2</sub>输送到油田、海洋等地点进行封存,以待循环再利用。该技术有利于降低 CO<sub>2</sub>大规模排放,被认为是缓解气候变化所致环境问题的比较经济可行的办法。

目前全球共有 51 个大型一体化 CCUS 项目,其中 18 个商运阶段的项目可实现 4 500 万 t CO<sub>2</sub>捕集规模,在建的 5 个项目预计具有 1 030 万~1 140 万 t 的 CO<sub>2</sub>捕集潜力。加拿大边界大坝(Boundary Dam)项目是全球首个燃煤电厂百万吨级燃烧后 CO<sub>2</sub>捕集与封存项目,2014 年 10 月建成,自运行以来已累计捕集 CO<sub>2</sub> 达 415 万 t,CO<sub>2</sub>纯度可达 99%。美国佩特拉诺瓦(Petra Nova)项目属全球最大的燃煤电厂烟气 CO<sub>2</sub>捕集与封存商业项目,总体投资约 10.4 亿美元,2017 年 10 月启动,在运行 10 个月后累计捕集 100 万 t CO<sub>2</sub>,单位捕集能耗约 2.4 GJ/t(以 CO<sub>2</sub>计,下同),捕集成本为 55~60 美元/t。挪威富腾垃圾发电厂项目是全球首个垃圾发电 CO<sub>2</sub>捕集与封存商业项目,设计年捕集 40 万 t CO<sub>2</sub>,捕集率 95%,2020 年 5 月完成前端工程设计。我国已建成 35 个 CCUS 示范项目,捕集能力超过 300 万 t/a,2017—2019 年

累计 CO<sub>2</sub>封存量约为 200 万 t。2008 年 7 月,中国首个 CO<sub>2</sub>捕集装置(3 000 t/a)在华能北京热电厂投入运行,该装置由华能独立设计和建造,捕集的 CO<sub>2</sub>实现了资源化利用。2020 年,华能研制出我国首台 1 000 t/a“相变”碳捕集工业装置,在华能长春热电厂实现连续稳定运行。两相碳捕获技术属于新一代的碳捕集技术,有效解决传统方法中加热所有 CO<sub>2</sub>吸收液引起的高能耗问题,可以大大减少 CO<sub>2</sub>捕集成本,能耗≤2.3 GJ/t。

CCUS 技术中,对于 CO<sub>2</sub>的分离脱除措施一般可分为燃烧前捕集、燃烧后捕集以及富氧燃烧捕集<sup>[4]</sup>。我国自 2010 年以来,每年约 70%的电量都来自于燃煤发电,由此导致 CO<sub>2</sub>排放量长期居高不下。相较于另外 2 种碳捕集方法,燃烧后捕集技术工艺成熟、应用较广泛,适用于大多数火力发电厂、合成燃料厂和石化天然气处理厂等,实际应用意义较大。常规 CO<sub>2</sub>燃烧后捕集技术分为吸附分离法、吸收分离法、膜分离法、低温蒸馏法等。

固体吸附剂作为 CO<sub>2</sub>捕集材料之一,成为时下的研究热点<sup>[5]</sup>。优点在于其工作温度范围相对较广(室温~900 ℃),且在循环利用流程中产生的废弃物较少,使用过的吸附材料易处理,对环境危害相对较小。特别是对于燃煤电厂排放的高温烟气来说,可使用高温固体吸附材料直接进行 CO<sub>2</sub>的捕集,而无须对高温气体进行冷却降温处理,能够避免能量损失,最终达到节省能源、降低生产成本的目的。根据反应机理的差异,可将固体吸附剂分为物理吸附剂和化学吸附剂。另外,依据 CO<sub>2</sub>捕集时的工作温度区别,又将其归类为低温吸附剂(<200 ℃)、中温吸附剂(200~400 ℃)及高温吸附剂(>400 ℃)<sup>[6]</sup>。

## 1 低温固体吸附剂

### 1.1 固体胺吸附剂

传统的通过胺水溶液吸附和汽提去除烟气中CO<sub>2</sub>的方法存在腐蚀性强、工艺设备去污难和再生能耗高等一系列固有的问题,为了避免上述问题,众多学者对有机胺负载在某些载体材料上的固体吸附剂进行了深入研究,与胺水溶液相比,这些固体吸附剂通常具有成本低、气体回收压力低和再生能耗低等特点<sup>[7]</sup>。固体胺吸附剂通常在低CO<sub>2</sub>分压(0.010~0.015 MPa)、低再生温度(<100 ℃)条件下仍可表现出较高的吸附容量,对设备腐蚀性较低。固体胺基吸附剂上的氨基基团可与CO<sub>2</sub>分子相互作用,生成氨基甲酸、氨基甲酸酯和碳酸氢盐等,从而实现CO<sub>2</sub>的捕集。吸附物种的物理化学性质受到

胺负载量、胺种类、胺位密度以及胺分子大小的影响。将胺负载到载体上的方法通常包括物理浸渍法、化学接枝法和原位聚合法等。DUTCHER等<sup>[7]</sup>总结了部分文献中固体胺基吸附剂的CO<sub>2</sub>平衡吸附容量,见表1。此技术的吸附动力学对于吸附剂的设计研发、反应器的设计开发以及工艺优化具有重大意义。固体胺基材料吸附CO<sub>2</sub>通常包含4个速率控制步骤,包括:① CO<sub>2</sub>从气相到吸附剂颗粒表面的外扩散过程;② CO<sub>2</sub>在吸附剂颗粒孔道的内扩散过程;③ 通过与吸附位点的物理或化学相互作用在表面吸附CO<sub>2</sub>;④ CO<sub>2</sub>通过胺/产物层的扩散过程。国内外科研工作者针对胺吸附CO<sub>2</sub>的动力学过程建立了各类吸附模型,如孔扩散模型、半经验模型、颗粒尺度动力学吸附模型、缩核模型、固体扩散模型和两阶段模型等<sup>[8]</sup>。

表1 一些固体胺基吸附剂在干燥条件下的CO<sub>2</sub>平衡吸附容量<sup>[7]</sup>

Table 1 Equilibrium capacity of some solid amine-based CO<sub>2</sub> sorbents under dry conditions<sup>[7]</sup>

载体类型	胺类型	平衡吸附容量/ (mmol · g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> 分压/10 <sup>5</sup> Pa	温度/ ℃
介孔碳	PEI	4.70	1.00	30
介孔二氧化硅	TEPA	4.50	1.00	75
介孔二氧化硅	PEI	4.50	1.00	75
聚甲基丙烯酸甲酯	PEI	4.40	1.00	50
Mil-101Cr	-NH <sub>2</sub> 基团	4.30	1.00	20
二氧化硅微球	TEPA	4.30	1.00	75
二氧化硅微球	TEPA	2.60	1.00	35
介孔二氧化硅	PEI	2.60	1.00	30
二氧化硅气凝胶	氨基-烷基-三烷氧基硅烷	2.40	0.81	40
纳米黏土	APTMS	1.80	1.00	85
多孔二氧化硅	APTES	1.20	1.00	30
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	APTMS	0.58	1.00	30
大孔二氧化硅	线性聚 L-丙氨酸	3.90	0.10	50
介孔二氧化硅	TEPA	3.50	0.10	75
粉煤灰提取物	PEI	3.30	0.10	90
硅胶	PEI+PZ	3.20	0.10	75
炭黑改性 MCM-41	(3-三甲氧基硅丙基)二乙烯三胺	1.70	0.05	25
介孔二氧化硅	(3-三甲氧基硅丙基)二乙烯三胺	1.60	0.15	60
纳米黏土	APTMS	1.60	0.10	85
Mil-101Cr(MOF)	-NH <sub>2</sub> 基团	1.60	0.15	20
二氧化硅/聚合物中空纤维	APTMS	1.00	0.10	35
二氧化硅/聚合物中空纤维	PEI	1.00	0.14	35
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	APTMS	0.41	0.10	30

CHOI等<sup>[9]</sup>通过环境大气模拟(400×10<sup>-6</sup> CO<sub>2</sub>)以及仿照火电厂烟气(10% CO<sub>2</sub>)的气体环境来探究

负载型固体胺吸附材料的CO<sub>2</sub>吸附效率。在CO<sub>2</sub>浓度降低至原来的1/250后,负载SiO<sub>2</sub>的胺基吸附剂

的 CO<sub>2</sub> 吸附性能并无明显变化。聚合胺的共价结合使其在 CO<sub>2</sub> 吸附/脱附过程中显示出良好的循环再生性能。DRIESSEN 等<sup>[10]</sup> 设计了一种多级流化床装置并将其用于深度分离 CO<sub>2</sub>, 同时利用商业胺吸附剂(主链为聚苯乙烯, 其中 8%~10% 为二乙烯基苯, 且主链通过苄胺侧基官能化) 参与了一系列测试。结果证明该化学吸附路径下胺基吸附材料表现出优异的表现吸附动力学性能, 在一个大气压下仍能达到  $3 \times 10^{-6}$  的 CO<sub>2</sub> 捕集效率(吸附条件: 28~63 °C, CO<sub>2</sub> 物质的量分数为  $2.5 \times 10^{-3}$ ~ $10.0 \times 10^{-3}$ , 30 min; 脱附条件: 100 °C、100% N<sub>2</sub>、14 min)。

### 1.2 碳基吸附剂

碳材料(碳纳米管、活性炭及活性炭纤维等)是一类应用广泛的吸附材料, 其通常具有较高的比表面积、发达的孔隙结构及独特的表面化学性质, 可通过物理或化学手段引入有机基团来改善物化特性, 是最适合作为分离/净化吸附剂的材料之一<sup>[11]</sup>。但由于 CO<sub>2</sub> 在碳基材料表面的作用形式是物理吸附, 吸附能力相对较弱, 且对温度较为敏感, 导致 CO<sub>2</sub> 选择性低。为进一步提高碳基吸附材料的 CO<sub>2</sub> 吸附量, 研究者致力于通过探究吸附剂颗粒形状和孔结构的定量影响、N 掺杂、胺改性、氧化氟化等表面改性来调变合成碳基杂化材料。此外, 通过在合成过程中调整前驱体材料与制备工艺, 可调变吸附剂表面的亲水性/疏水性位点, 使其适用于潮湿环境下 CO<sub>2</sub> 的吸附分离。

碳基吸附材料的再活化可通过变温吸附或变压吸附来实现, 即降压或升温<sup>[12]</sup>。如通过气体受热膨胀使 CO<sub>2</sub> 从吸附剂中脱附出来, 随后通过 N<sub>2</sub> 吹扫收集 CO<sub>2</sub>。以往多数研究是将 CO<sub>2</sub> 平衡吸附容量视为评价碳基吸附剂吸附性能的指标, 但从实际应用角度出发, 证明工作容量更适用于衡量吸附剂的吸附性能, 即在整个吸脱附循环(从低温、低纯气氛到高温、高纯气氛)过程中 CO<sub>2</sub> 的实际吸附量。如 RAGANATI 等<sup>[13]</sup> 通过建模(分析 CO<sub>2</sub> 吸附等温线), 在 25~125 °C 及 CO<sub>2</sub> 分压为  $5.07 \times 10^3$ ~ $1.52 \times 10^4$  Pa 的条件下, 在流化床反应器中对一种市售活性炭进行了 CO<sub>2</sub> 工作容量的评价试验。结果表明, 升温或减小 CO<sub>2</sub> 分压会对吸附热力学产生负面影响。YUE 等<sup>[14]</sup> 通过 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 活化、尿素改性及椰子壳碳化合成了多孔氮掺杂碳基吸附剂, 在固定床测试试验中分别于 25 °C 和 0 °C、0.1 MPa 条件下得到的 CO<sub>2</sub> 吸附量分别为 3.7 mmol/g 及 5.1 mmol/g(脱附条件: 100 °C、100% N<sub>2</sub>、1 h), 在模拟烟气条件下显示出

较高的动态 CO<sub>2</sub> 吸附能力。迄今为止, 已将许多金属氧化物(包括 NiO、CuO 和 MgO) 掺杂或负载在碳材料上, 以进一步提高其 CO<sub>2</sub> 捕集能力, 但效果有限, 需进一步研究以扩大该类型材料的实际应用前景。

### 1.3 沸石类吸附剂

现如今, 燃煤电厂作为 CO<sub>2</sub> 的集中排放源, 降低碳排放量极其重要。排放的烟道气以体积分数计算, 最主要的烟气成分是 N<sub>2</sub>(70%~75%), 剩下为 CO<sub>2</sub>(15%~16%)、H<sub>2</sub>O(5%~7%) 和 O<sub>2</sub>(3%~4%), 总压强约为 0.1 MPa, 温度为 40~60 °C<sup>[15]</sup>。在此压力及温度条件下, 沸石类吸附剂可用作性能优良的固体吸附材料, 其作为一种成本低廉、高度稳定性的多孔材料, 通常可广泛用于工业过程中的气体分离<sup>[16]</sup>。部分沸石类材料在催化和气体分离领域中的应用情况见表 2。沸石作为一种三维高度有序且具有丰富孔道的结晶硅铝酸盐, 具有均匀分布的孔径尺寸, 且内部形成相互联结的孔道或呈笼型结构, 有利于气体分子的扩散。然而沸石的 CO<sub>2</sub> 吸附容量受温度和压力的影响较大, 如升温时其吸附性能会显著降低。此外, 气流中存在的水蒸气也会使其 CO<sub>2</sub> 吸附容量快速减小。一般来说沸石类材料通过较强的双配位作用或离子-耦合作用来固定碳酸盐物种, 从而实现 CO<sub>2</sub> 的捕集。

现阶段, 针对沸石类材料 CO<sub>2</sub> 吸附容量的提高主要通过以下 3 个方面实现: 调节沸石框架的组成与结构、沸石材料的阳离子交换与沸石的纯化。BORUBAN 和 NALBAN<sup>[18]</sup> 通过使用浸渍法在 Y 型沸石上分别制备了球形(直径约为 18 nm)和针形(长度约 450 nm) 2 种不同形貌的氧化铜(CuO) 纳米颗粒, 并在自搭建的简易玻璃柱反应器中进行了定量分析, 证明了 CuO 纳米颗粒在吸附剂表面形成的这 2 种形貌都有利于提高其 CO<sub>2</sub> 吸附性能。在 0.1 MPa 和 298 K 的条件下, 与未进行形貌调控的 Y 型分子筛相比, 球形与针形 CuO 纳米粒子的结构使得对应的吸附材料的 CO<sub>2</sub> 吸附容量分别增加了 86% 和 112%。MURGE 等<sup>[19]</sup> 以稻壳废弃物为前驱体材料制备了四乙烯五胺改性的沸石基吸附材料, 在吸附温度 30 °C、硅铝比 2.25 及模拟烟气气氛的条件下于固定床反应器中进行了 CO<sub>2</sub> 吸附性能测试, 所制沸石样品在常压和 0.5 MPa 压力下分别表现出每克吸附剂吸附 114 和 190 mg 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量, 经过 20 个循环操作后, CO<sub>2</sub> 吸附容量仅下降了 2.5%。

表2 沸石类材料在气体分离和催化领域中的应用<sup>[17]</sup>Table 2 Application of zeolite-based materials in gas separation and catalysis<sup>[17]</sup>

材料类型	应用	
亲水性分子筛	X型分子筛	CO <sub>2</sub> 捕集、空气分离、生产生物柴油
	A型分子筛	氢气净化、脱水、柴油裂解
	RHO型分子筛	空气分离、甲醇和氨反应制二甲胺
疏水性分子筛	硅酸盐	石蜡分离、丙酸气相酮化
	SSZ-13	碳氢化合物分离、NO <sub>x</sub> 还原
	ZSM-5	二甲苯分离、碳氢化合物相互转化、芳香族化合物烷基化
硅铝磷酸盐	SAPO-56	CO <sub>2</sub> 捕集、碳氢化合物催化裂解、甲醇制烯烃
	SAPO-34	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> 分离、碳氢化合物催化裂化、甲醇制烯烃
	AlPO <sub>4</sub> s	CO <sub>2</sub> 捕集、制备异戊二烯

#### 1.4 MOFs类吸附剂

金属-有机框架(Metal Organic Frameworks, 简称 MOFs)材料的 CO<sub>2</sub>捕集能力常与沸石类材料进行对比。MOFs 材料是一类由有机桥联配体和无机团簇组成的多孔晶体材料,其作为吸附剂可与 CO<sub>2</sub>选择性结合<sup>[20]</sup>。当 MOFs 中含有能与 CO<sub>2</sub>气体分子相互作用的不饱和金属吸附位点(如不饱和的开放式金属吸附位点、极性官能团及金属团簇)时,其在低压条件下即可表现出极强的 CO<sub>2</sub>吸附性能。但该类材料存在局限性,表现为烟气中存在的水分会在 CO<sub>2</sub>捕集中产生竞争吸附,水的竞争吸附不但会降低 MOFs 吸附剂的工作效率,还会增加其再生能耗。此外,MOFs 材料较低的水热稳定性是限制其工业 CO<sub>2</sub>捕集的另一局限性。气流中存在的水分会水解 MOFs 的配位键,并与 CO<sub>2</sub>产生竞争吸附,导致 CO<sub>2</sub>吸附性能下降。为了克服水分对 MOFs 材料分离 CO<sub>2</sub>的消极影响,可在 MOFs 的纳米孔道中增加胺基化学吸附位点来增强 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 的吸附选择性。此外,还可通过赋予 MOFs 疏水性来减弱其与水之间的相互作用,以削弱水的竞争性吸附<sup>[21]</sup>。

通过将各类亲 CO<sub>2</sub>基团接枝到 MOFs 材料的孔表面可对其实现改性处理,如烷基胺的添加可有效极化 MOFs 框架表面。HU 等<sup>[22]</sup>成功制备了不同烷基胺改性的 MIL-101 吸附剂样品,胺基基团由于具备与 CO<sub>2</sub>的强相互作用且难以与 N<sub>2</sub>反应的特点,极大增强了其 CO<sub>2</sub>吸附能力。在热重分析仪测试中 MIL-101-二乙烯三胺样品表现出较强的 CO<sub>2</sub>吸附性能、多循环稳定性以及对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的超高选择性。LI 等<sup>[21]</sup>制备得到了 2 种 Zr 掺杂的纳米 MOFs 吸附剂 UiO-66 和 UiO-66-NH<sub>2</sub>,在自搭建填料塔中将其用于选择性吸附分离模拟天然气(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> =

10/90)和烟气(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 15/85)中的 CO<sub>2</sub>。UiO-66-NH<sub>2</sub>纳米材料具备较小的晶粒尺寸、丰富的缺陷位以及孔道内含有大量 NH<sub>2</sub>基团,显示出最佳的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>与 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性吸附性能,且在吸附过程中其对于 CO<sub>2</sub>(0.32 eV)表现出优于 CH<sub>4</sub>(0.2 eV)及 N<sub>2</sub>(0.19 eV)的吸附能。与沸石类吸附剂相比,MOFs 类吸附剂在高压下具有较高的捕集容量,但在低压条件下吸附性能较弱。由于 MOFs 具备良好的结构及热稳定性,且具备 CO<sub>2</sub>吸附的完全可逆性,所以能较好地应用于变压吸附过程中。

#### 1.5 聚合物类吸附剂

直接空气捕集(Direct Air Capture, 简称 DAC)是实现 CO<sub>2</sub>捕集的一种技术,聚合物类材料在该项技术中具备较强的应用潜力<sup>[23]</sup>。聚合物类吸附材料一般为富含微孔/介孔的有机物,高孔隙率、可调孔结构、良好的热力学及动力学性能是其作为 CO<sub>2</sub>吸附剂的优势所在<sup>[24]</sup>。目前,用于捕集 CO<sub>2</sub>的聚合物材料通常包括固有微孔及共轭微孔聚合物(CMPs)、多孔性三聚氰胺甲醛(MF)、多孔芳香框架聚合物(PAFs)、超交联聚合物(HCPs)、具有共价三氨基框架的聚合物(CTFs)以及共价有机聚合物(COPs)等<sup>[25]</sup>。一方面可通过后修饰的方法引入新的功能化基团,如羧酸、羟基、金属卟啉单元等提高这些材料对 CO<sub>2</sub>的吸附活性与效率;另一方面可通过引入一些电负性、碱性分子或富氮基团,如三嗪类、咪唑类、亚胺类,提高其与 CO<sub>2</sub>的相互作用,从而增强吸附性能。

WANG 等<sup>[25]</sup>将聚乙烯亚胺作为载体,于油包水溶胶中合成了相互连接且高度均匀的大孔聚合物吸附剂。这种合成方法的特点在于通过利用双表面活性剂在乳液中加入水溶胶来实现油包水溶胶的制

备。纳米级的聚集体可以包围微米级的水溶胶液滴,使得该材料具有均匀分布的孔径和三维连通的孔道,并且均匀互连的大孔结构有利于 CO<sub>2</sub> 的扩散。烟气温度 75 °C 下于磁悬浮天平及热重分析仪中进行吸附性能及吸附动力学测试,吸附剂样品对纯 CO<sub>2</sub> 以及 10% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 的吸附量分别为 5.6 和 4.5 mmol/g(吸附条件:75 °C、1 h;脱附条件:110 °C、抽真空、1 h)。ARMSTRONG 等<sup>[26]</sup>将含有电纺致密纤维、电纺多孔纤维以及离子交换树脂( IER )的工业薄膜作为电纺支架,并利用溶剂热聚合物当作添加剂来提高样品孔隙率,制备得到了静电纺丝聚合物/吸附剂复合物。性能最佳的吸附剂样品对 CO<sub>2</sub> 捕集效率为每克吸附剂每小时吸附 1.4 mol CO<sub>2</sub>,其吸附半衰期为 ( 10 ± 3 ) min,具备良好的稳定性。ZHU 等<sup>[27]</sup>通过 ZnCl<sub>2</sub> 催化离子热聚合法制备得到了具备不同阴离子( SCN<sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> )的联吡啶基离子共价三嗪骨架( ICTFs ),并在热重分析仪中进行了 CO<sub>2</sub> 吸附性能的测试,由于 CO<sub>2</sub> 气体分子与联吡啶单元的电荷中心能够产生静电相互作用,使得离子能够紧密地吸附在电负性气体中,因此 ICTFs 的离子特性明显增强了其 CO<sub>2</sub> 吸附性能。总之,多孔聚合物由于其高比表面积和合成多样性而在低温 CO<sub>2</sub> 捕集/分离方面有较大优势。改善多孔聚合物基吸附材料的 CO<sub>2</sub> 捕集性能可分为以下 3 个方面:① 调节聚合物骨架的组成;② 改变多孔聚合物的孔径和比表面积;③ 对聚合物进行表面改性,包括引入 COOH、NH<sub>2</sub>、P=O、P=S、SO<sub>3</sub>Li、SO<sub>3</sub>H、Li 等各种基团。为了进一步工业化应用,目前应克服 2 个技术问题:提高吸附剂的水热稳定性以及增强其吸附/脱附循环再生性能。

### 1.6 其他低温固体吸附剂

石墨/石墨烯类吸附材料的主要成分是碳的同素异形体,各类碳杂化类型的石墨烯以及石墨纳米带具备不同的化学活性<sup>[28]</sup>。如由 sp<sup>2</sup> 杂化碳原子构成的纳米带蜂窝晶格的表面具有化学惰性,存在未配对电子,故对于多层石墨烯纳米,其化学活性大大加强。石墨不但与碳类吸附剂同样具有相似的化学特性,生产成本也较低,因此大量的改性石墨/石墨烯类材料与石墨烯-无机杂化吸附剂被合成用作 CO<sub>2</sub> 吸附材料。

二氧化硅具有高比表面积、大孔容、孔径分布均匀、再生稳定性好等优点,其主要用作载体、并通常引入胺基以捕获 CO<sub>2</sub>。因此,对硅基吸附剂的研究主要集中在制备不同类型的二氧化硅(硅粉、二氧化硅空心球、二氧化硅纳米管、二氧化硅纳米粒子、

多孔硅泡沫、大孔二氧化硅、气凝胶等)以及选择合适的胺基<sup>[29]</sup>。由于载体占整个吸附剂制备成本的 90% 以上,因此探究性价比高及商业上可行的多孔二氧化硅材料成为研究热点。

黏土是黏土矿物以及含有少量金属氧化物与有机物的黏土矿物组合的总称,主要由层状硅酸盐矿物构成,通常在矿物结构中保留了不同含量的水分。黏土作为固体吸附材料,具有制备成本低廉、高比表面积、高力学性能和化学稳定性、高再生性、高产量等优势。近年来利用黏土材料进行 CO<sub>2</sub> 捕集引起了广泛关注,现阶段用于分离脱除 CO<sub>2</sub> 的黏土类吸附剂主要包含蒙脱石和膨润土等材料<sup>[30]</sup>。

以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为代表的碱金属碳酸盐因具有高吸附量和低成本等优势同样可用于吸附分离 CO<sub>2</sub><sup>[31]</sup>。该类材料的吸附温度通常在 50 ~ 100 °C,CO<sub>2</sub> 脱附温度通常在 120 ~ 200 °C。但是碱金属碳酸盐吸附剂的局限性在于其碳酸化反应速度较慢,且耐久性差,工作温度易受限。学者们尝试在活性炭、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、金属箔等载体上均匀分散活性 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 物种来解决上述问题,提高了耐磨性。

### 1.7 低温固体吸附剂小结

对于低温固体吸附剂来说,通常情况下高压条件更有利于其吸附 CO<sub>2</sub>,但对气体的选择性较低,且受水蒸气影响较大,气流中存在的水分会水解某些吸附剂(如 MOFs 类材料)中的配位键,并与 CO<sub>2</sub> 产生竞争吸附,导致 CO<sub>2</sub> 吸附性能下降。如活性炭、分子筛类材料一般具有较高的热稳定性以及一定的机械强度,但其对于 CO<sub>2</sub> 的选择性相对较差,且低压下的吸附能力较弱,此外烟气中的水汽会影响其对 CO<sub>2</sub> 的吸附,各类低温固体吸附剂的优缺点见表 3。近年来学者们致力于合成出吸附容量大、稳定性高、循环使用性能好的低温固体吸附材料。

## 2 中温固体吸附剂

### 2.1 类水滑石衍生吸附剂

层状双金属氢氧化物( Layered Double Hydroxides, LDHs )可用作中温固体吸附材料,由于其具备快速的吸附/脱附动力学以及再生性能较高而备受关注,LDHs 材料适用于从发电站或大气中捕集 CO<sub>2</sub>,且能利用可持续能源(如阳光)将其转化为燃料利用。对于 LDHs 类材料来说,其较高的 CO<sub>2</sub> 分子亲和力以及较大的比表面积有利于 CO<sub>2</sub> 在光照条件下的选择性分离与转化<sup>[32]</sup>。

表3 低温固体吸附剂优缺点

Table 3 Advantages and disadvantages of various low-temperature solid sorbents

吸附剂类型	优点	缺点
固体胺吸附剂	低 CO <sub>2</sub> 分压、低再生温度下仍具有较高的吸附容量,对设备腐蚀性较低,成本低、气体回收压力低和再生能耗低	CO <sub>2</sub> 向活性位点的扩散易受限,多次再生过程中胺易流失
碳基吸附剂	具有较高的比表面积、发达的孔隙结构及独特的表面化学性质	作用形式属物理吸附,吸附能力相对较弱,对温度较为敏感,CO <sub>2</sub> 选择性低
沸石类吸附剂	孔径分布均匀,内部形成互相联结的孔道或笼型结构,利于气体分子扩散	温度较高或有水蒸气存在时 CO <sub>2</sub> 吸附容量会显著下降
MOFs 类吸附剂	高比表面积、发达的孔隙结构、结构可调性、种类丰富等	遇水或水蒸气不稳定,且在酸性或碱性条件下亦难以保持稳定
聚合物类吸附剂	结构易修饰、质量轻、高热稳定性和化学稳定性	水热稳定性相对较差

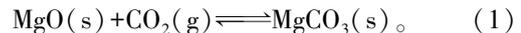
LDHs 也可称为类水滑石化合物 (HTLcs) 或阴离子型黏土,结构包含二价/三价阳离子,其通式为  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2(A^{n-})_{x/n}]^{x+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , 其中  $M^{2+}$  为二价阳离子;  $M^{3+}$  为三价阳离子;  $x$  取值在 0.20 ~ 0.33, 即金属离子  $M^{3+}$  的物质的量分数;  $A^{n-}$  为层间阴离子。LDHs 无机层及层间阴离子的化学成分可以精确调控。LDHs 材料的结构为典型的八面体单元,其经过热处理后,可转变为具有不规则 3D 网络的非晶态/亚稳态金属氧化物 (MMO)。此外,LDHs 的初始层状结构也能通过溶液中的阴离子插层或直接暴露于潮湿环境中来恢复原貌。

LDHs 类材料一般具有较为丰富的碱性位,其在 200~400 °C 内可与 CO<sub>2</sub> 气体产生化学反应作用。通常来说,较小的晶粒尺寸、较大的比表面积与较为疏松多孔的形貌结构有利于 LDHs 衍生吸附材料活性位的暴露,从而使得更多的 CO<sub>2</sub> 与之发生反应,最终吸附剂的 CO<sub>2</sub> 捕集性能得以提高。但其独特的氢键堆积结构限制了其吸附容量进一步提高。KOU 等<sup>[33]</sup> 采用简单的溶剂热法,制备了一系列不同 Mg/Al 物质的量比的多孔 MgAl-CO<sub>3</sub>-LDHs 复合氧化物,并将甲醇作为改性试剂,用以取代 MgAl-CO<sub>3</sub>-LDHs 的层间水分子,能有效提高吸附材料样品的比表面积和孔隙率,其在热重分析仪中进行 300 h 吸附/脱附循环过程后 (100 个循环),CO<sub>2</sub> 吸附量仍能达到 1.7 mmol/g, 显现出了良好的吸附性能 (吸附条件: 200 °C、50% CO<sub>2</sub>/50% N<sub>2</sub>、60 min; 脱附条件: 400 °C、100% N<sub>2</sub>、30 min)。ZHU 等<sup>[34]</sup> 利用水溶性有机溶剂处理的手段,将 LDHs 前驱物浸入质量分数 20% 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液,合成了具有花状纳米片形貌的 Mg<sub>3</sub>Al-CO<sub>3</sub> (LDH) 吸附材料。此外,分别用乙醇及丙酮作为改性剂来处理样品,使其能够暴露出更多的内层活性位点,使样品比表面积分别达到 287 和 212 m<sup>2</sup>/g。结果表明,K<sup>+</sup> 可在吸附剂表面均匀分散,提高了表面改性效率。与此同时,煅烧过

程中释放出的乙二醇优化了吸附剂的孔结构。在热重分析仪中测试了样品 CO<sub>2</sub> 吸附性能,经 10 次吸附/脱附循环后其吸附量仍能达到 1.2 mmol/g (吸附条件: 400 °C、100% CO<sub>2</sub>、60 min; 脱附条件: 450 °C、100% N<sub>2</sub>、60 min)。

## 2.2 MgO 基吸附剂

MgO 在地球土壤中储量丰富且成本较低,作为 CO<sub>2</sub> 固体吸附材料具有理论吸附容量高 (每克吸附剂 1 100 mg CO<sub>2</sub>)、无毒、适用范围较广及工作温度范围大 (室温~400 °C) 等优势。在相对干燥的反应条件下,MgO 吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附机理为



在此过程中 CO<sub>2</sub> 首先与 MgO 颗粒反应生成 MgCO<sub>3</sub> 产物层,未反应的 MgO 颗粒被包裹其中,之后 CO<sub>2</sub> 通过扩散作用穿过产物层继续与 MgO 发生反应。在存在水蒸气的反应条件下,MgO 首先与 H<sub>2</sub>O 反应形成中间产物 MgO · H<sub>2</sub>O\*, 随后与 CO<sub>2</sub> 反应生成最终产物 MgCO<sub>3</sub>。但是 MgO 吸附剂在实际应用中同样也存在局限性,由于缺少基础活性位点以及固有的高晶格焓,致使其多循环吸附动力学表现不佳<sup>[35]</sup>。据文献报道,商业 MgO 材料的 CO<sub>2</sub> 吸附容量在多个吸附/脱附循环过程中会降低到每克吸附剂 10~20 mg CO<sub>2</sub>。导致这一问题的原因主要有 2 个方面: ① 比表面积较小 (商业 MgO 的比表面为 8~35 m<sup>2</sup>/g), 使其无法暴露出足够的吸附活性位点; ② 该反应过程的最终产物层 MgCO<sub>3</sub> 的产生会引发吸附剂体积膨胀 (相比反应前增大了约 2.5 倍), 致使相邻的碱性位被覆盖,最终降低其 CO<sub>2</sub> 捕集性能。

为了提高 MgO 基吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的捕集容量,国内外学者提出了各类解决方案,包括制备介孔 MgO、在多孔载体上均匀负载 MgO、碱金属碳酸盐/硝酸盐掺杂、制备 MgO 基混合氧化物以及微观结构改性处理等。GUO 等<sup>[36]</sup> 以 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 作为前驱物对几类生物质废弃物材料 (咖啡渣、甘蔗渣、锯

末、稻壳等)采取了先预处理后煅烧的方法,合成了一系列负载型 MgO 基吸附材料。其中,稻壳灰负载的吸附剂具备较高的 MgO 颗粒结晶度、良好的纳米孔结构、表面碱度的富集以及活性组分的均匀分散性等特性。当 MgO 的负载量为质量分数 20% 时,该样品在固定床反应器中的 CO<sub>2</sub> 初始吸附容量达到了每克吸附剂 4.6 mmol CO<sub>2</sub>, 并且 10 次吸脱附循环后其吸附容量损失率仅为 7.68% (吸附条件: 200 °C、10% CO<sub>2</sub>/90% N<sub>2</sub>; 脱附条件: 400 °C、100% N<sub>2</sub>)。JEON 等<sup>[37]</sup> 合成了 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共晶复合氧化物材料,并研究了其碳化机理。该吸附剂表面生成的 MgCO<sub>3</sub> 产物层与 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面构成三相界面,引导 CO<sub>2</sub> 在 MgO 活性位点上共同形成蘑菇状的 MgCO<sub>3</sub>, 该 MgCO<sub>3</sub> 产物沿吸附剂表面均匀分散,并随着 CO<sub>2</sub> 吸附/脱附过程的持续进行而纵向演化,能够避免产物以团聚形式存在,从而使吸附剂样品的

CO<sub>2</sub> 捕集容量得以最大程度保留。

### 2.3 中温固体吸附剂小结

类水滑石衍生吸附剂通常具有较大的比表面积,且可均匀分散吸附活性物种,从而暴露出更多的吸附位点,最终实现其与 CO<sub>2</sub> 气体分子之间最大程度的相互作用以增强 CO<sub>2</sub> 捕集能力。MgO 基吸附剂可适用于甲醇蒸汽重整制氢或吸附增强的水煤气转化反应等过程中,该吸附剂能够有效移除 CO<sub>2</sub> 副产物,从而促进反应朝正向进行,应用前景广阔。但类水滑石材料有独特的氢键堆积结构,而 MgO 则缺少基础活性位点以及具备固有的高晶格焓,其自身性质导致了该类吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附性能均相对较差,因此在实际工况下的规模化应用受到限制,这 2 种吸附剂的优缺点见表 4。未来研究重点在于继续优化制备工艺,研发出绿色低碳、简易高效的类水滑石衍生吸附剂以及 MgO 基吸附剂。

表 4 中温固体吸附剂优缺点

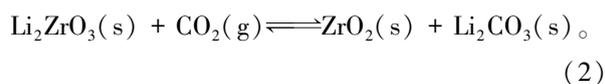
Table 4 Advantages and disadvantages of medium-temperature solid sorbents

吸附剂类型	优点	缺点
类水滑石衍生吸附剂	具有丰富的碱性位、较小的晶粒尺寸、疏松多孔的形貌结构以及较大的比表面积,有利于吸附活性位的暴露	CO <sub>2</sub> 吸附容量相对较低
MgO 基吸附剂	理论吸附容量较高、适用范围广、无毒以及工作温度区间大	吸附速率相对较慢

## 3 高温固体吸附剂

### 3.1 锆酸盐基吸附剂

锆酸锂 (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) 材料是一类高温 CO<sub>2</sub> 固体吸附剂,其与 CO<sub>2</sub> 的反应机理<sup>[38]</sup> 为



Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 在碳捕集过程中体积变化小,但存在一定的吸附动力学局限性,影响其进一步应用,可通过以下方式解决:① 改变吸附剂晶体结构;② 引入 Na<sup>+</sup> 或 K<sup>+</sup> 替代部分 Li<sup>+</sup> 来提高 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 基吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附性能。

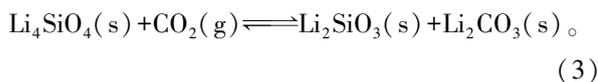
研究人员对 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 基吸附剂的吸附动力学进行了建模研究,以便了解 CO<sub>2</sub> 的吸附/脱附过程。模拟结果表明,表面反应是控制反应动力学的主要因素,而产物层扩散阻力对吸附过程的影响较小<sup>[28]</sup>。进一步研究发现,在 500~700 °C 进行 1 h 碳酸化/煅烧反应后,只有体积分数 11%~13% 的 CO<sub>2</sub> 被吸附。由于多数情况下 CO<sub>2</sub> 的吸附都发生在反应动力学控制阶段,而不是扩散控制阶段,所以 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 吸附剂较为缓慢的吸附动力学限制了其在工业生产中的应用。除了作为固体吸附剂, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 还可用于镍基催

化剂推动的甲烷重整反应中,通过分离产物中的 CO<sub>2</sub> 可提高 H<sub>2</sub> 的生产效率<sup>[39]</sup>。

除 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 外, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 也可作为 CO<sub>2</sub> 吸附剂。在 600 °C 下,比 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 表现出更高的 CO<sub>2</sub> 吸附性能。这归因于 Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 具备更加良好的 CO<sub>2</sub> 吸附动力学。但 Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 吸附剂有再生能力较差的缺点,多个吸附/脱附循环后吸附剂会产生严重的失活现象<sup>[39]</sup>。

### 3.2 硅酸盐基吸附剂

部分硅酸盐材料也可作为高温固体吸附剂进行 CO<sub>2</sub> 的捕集<sup>[28]</sup>。近些年,研究人员制备出了一系列碱硅酸盐吸附材料,包括 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>4-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>4+x</sub>(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>、Li<sub>4-x</sub>(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>、Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>、Li<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 (OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiOH 等。其中, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 等材料由于 CO<sub>2</sub> 吸附性能较差 (通常小于质量分数 10%) 而关注度相对较低。正硅酸锂 (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) 作为高温 CO<sub>2</sub> 吸附剂的主要优势在于具备较低的再生温度 (<750 °C)、较高的 CO<sub>2</sub> 捕集容量 (理论数值为每克吸附剂 0.367 g CO<sub>2</sub>) 与极佳的循环稳定性,其 CO<sub>2</sub> 捕集容量经多次吸附/脱附循环过程而无明显变化。Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 作为高温 CO<sub>2</sub> 吸附剂的反应机理<sup>[38]</sup> 为



$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 基吸附剂除了可用于火力发电厂烟气和燃气轮机废气中 $\text{CO}_2$ 的捕集外,还可用于水煤气变换反应(WGS)和蒸汽甲烷重整反应(SMR)中 $\text{CO}_2$ 的脱除。此类反应温度通常在 $450\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{CO}_2$ 体积分数在 $4\%\sim 20\%$ ,在这些条件下, $\text{CO}_2$ 吸附过程中的动力学限制是 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 吸附剂实现工业应用的主要障碍<sup>[40]</sup>。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 基吸附剂对 $\text{CO}_2$ 的吸附过程以表面化学反应为主,通常可采取以下方式改善其性能:①通过增大吸附速率以及延长吸附时间来强化化学反应控制阶段;②增大扩散控制阶段的吸附速率。整体来说,这些手段包括:微观结构改性、碱掺杂、过渡金属掺杂、硅源和锂源的有效利用、碱土金属掺杂。

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 吸附剂材料最初于2002年制备合成,近年来国内外科研人员做出了大量的努力,通过探究反应机理、调变操作参数、优化合成过程等来提高 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 吸附剂的 $\text{CO}_2$ 捕集能力,设计研发适合工程应用、性能较优异的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 吸附剂。BUELENS等<sup>[41]</sup>合成了3种不同的正硅酸锂( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )吸附材料,分别为:① $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ;②带有氧化锆涂层的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,记为 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{ZrO}_2$ ;③带有锆酸锂涂层的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,记为 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 。使用一系列表征手段,发现性能最佳的样品为 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,其富含锂组分的核壳结构能够使其经过碳酸化过程后更易于重组,历经脱碳过程后可快速再生。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 吸附剂样品较高的吸附量、优异的多循环稳定性及快速 $\text{CO}_2$ 吸附/脱附动力学有利于其应用于工业 $\text{CO}_2$ 捕集过程。STEFANELLI等<sup>[42]</sup>制备得到了碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )改性处理的正硅酸锂

( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )吸附材料,并在不同 $\text{CO}_2$ 分压( $4.05\times 10^3\sim 5.07\times 10^4\text{ Pa}$ )和温度( $540\sim 580\text{ }^\circ\text{C}$ )下研究了 $\text{CO}_2$ 捕集能力。通过建立缩核模型,证实粉末状及颗粒状样品的试验数据在该反应温度及 $\text{CO}_2$ 分压范围内都表现出较好的拟合度。研究发现, $\text{K}_2\text{CO}_3$ 的添加使得样品在碳酸化反应阶段形成了( $\text{K}/\text{Li}$ )- $\text{CO}_3$ 共晶化合物,增大了中低 $\text{CO}_2$ 分压下产物层的扩散速率(吸附条件: $540\sim 580\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $120\text{ min}$ ;脱附条件: $660\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100\%\text{ N}_2$ ,直至样品失重率 $<0.1\%/min$ )。

### 3.3 CaO基吸附剂

#### 3.3.1 CaO基吸附剂概述

工业生产中用于 $\text{CO}_2$ 分离脱除较为成熟的技术是胺基吸收技术,该技术工作温度为 $40\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 。然而胺基吸收剂再生能耗通常较高、工艺成本难以降低,设备易受腐蚀,且循环过程中易生成废弃物,导致环境污染。虽然沸石、活性炭以及碳纤维等微孔/介孔材料也能在低温条件下吸附 $\text{CO}_2$ ,但由于其存在吸附动力学的局限性,该类材料不适用于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度环境,限制了其在合成气/制氢等工艺过程中的应用(废气温度一般超过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ )。相比之下,氧化钙基固体吸附材料作为一种高温吸附剂具有价廉易得、吸附容量较高、吸附速率较快、环境友好以及低毒等优势。特别是对于燃煤电厂产生的高温烟道气来说,无须将气体冷却,可使用钙基吸附剂直接捕集 $\text{CO}_2$ ,降低整体成本,避免能量损失<sup>[39]</sup>。CaO吸附 $\text{CO}_2$ 的反应机理如下:

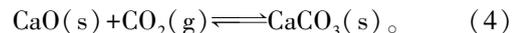


图1为钙循环捕集 $\text{CO}_2$ 的工艺流程示意,CaO颗粒与进料气体中的 $\text{CO}_2$ 在碳酸化炉中于 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$

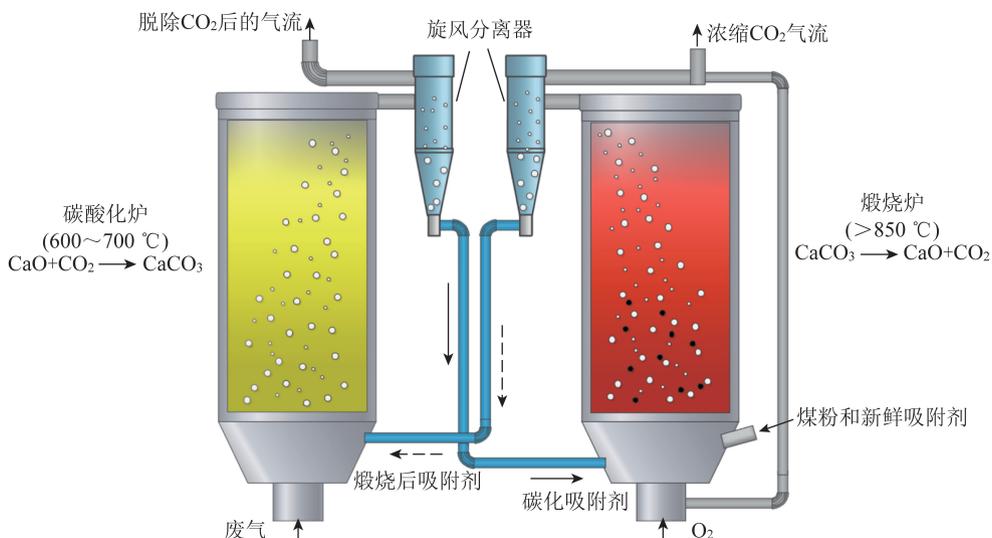


图1 钙循环工艺流程示意<sup>[43]</sup>

Fig.1 Schematic sketch of the typical calcium looping process<sup>[43]</sup>

反应生成 CaCO<sub>3</sub>, 随后 CaCO<sub>3</sub> 通过旋风分离器分离, 并经气流送入煅烧炉经 850 °C 以上的温度再生, 得到的 CaO 继续进入碳酸化炉中进行后续的 CO<sub>2</sub> 吸附/脱附循环过程。

CaO 颗粒 CO<sub>2</sub> 吸附过程的快速反应阶段主要受到样品颗粒表面积的影响, 同时还会受到产物 (CaCO<sub>3</sub>) 层生长的限制。在 CO<sub>2</sub> 扩散控制阶段, CaCO<sub>3</sub> 的形成对表面反应、孔扩散和产物层扩散有重要影响。产物层的生长会使气体在孔隙中的扩散变得更加困难, 抑制了气固表面反应的发生。通常烟气成分中还含有少量的 SO<sub>2</sub>, 会与 CO<sub>2</sub> 产生竞争性吸附, 导致钙基吸附剂吸附容量降低。CaO 与 SO<sub>2</sub> 的硫化反应除了受气体扩散控制外, 还受固态离子扩散控制。当碳化产物层与硫化产物层 (CaSO<sub>4</sub>) 厚度相等时, 碳化反应仅受气体扩散控制, 而由于 CaSO<sub>4</sub> 具有很高的离子导电性, 硫化反应可

通过 Ca<sup>2+</sup> 和 O<sup>2-</sup> 在产物层中从内向外的扩散继续进行, 故硫化反应最终可进行的程度比碳化反应更深, 相同比表面积的吸附剂硫化率大于碳化率。因此, 使用钙基吸附剂对烟气进行 CO<sub>2</sub> 捕集前, 最好先进行脱硫处理。对 CaO 基吸附剂的实际应用来说, 反应活性的降低主要是由颗粒形貌的改变——团聚烧结引发的, 此过程通常是由煅烧时 CaO 亚晶的生长与杂质微观表面的熔化团聚引起的。微晶的形成通常会导致反应比表面变小, 从而使气固反应速率下降。煅烧时, CO<sub>2</sub> 的脱附过程通常发生在较高的 CO<sub>2</sub> 分压下, 这种高浓度 CO<sub>2</sub> 的存在以及苛刻的煅烧条件会加速烧结现象的发生, 致使颗粒孔隙率下降, 进而造成反应活性显著降低。针对这些问题, 国内外科研人员研究采取高温热预处理、水合处理、化学掺杂改性、酸改性等方式来增强其 CO<sub>2</sub> 捕集性能与循环热稳定性<sup>[44-45]</sup>, 见表 5。

表 5 增强天然石灰石 CO<sub>2</sub> 吸附性能的改性方法及对应 CO<sub>2</sub> 吸附测试条件<sup>[45]</sup>

Table 5 Summary of the typical modification methods for the CO<sub>2</sub> capture performance enhancements of natural limestone and the testing conditions for the obtained sorbents<sup>[45]</sup>

改性方法	反应器类型	碳酸化反应条件	煅烧反应条件	循环次数	CO <sub>2</sub> 最终循环吸附容量/(g·g <sup>-1</sup> )
掺杂 KCl	热重分析仪	700 °C, 15% CO <sub>2</sub> , 10 min	900 °C, 15% CO <sub>2</sub> , 10 min	13	~0.26
掺杂 NaCl	热重分析仪	700 °C, 15% CO <sub>2</sub> , 20 min	850 °C, 100% N <sub>2</sub>	14	~0.39
酸改性(酒石酸)	固定床反应器	650 °C, 15% CO <sub>2</sub> , 30 min	900 °C, 100% N <sub>2</sub> , 10 min	26	~0.28
酸改性(焦木酸)	固定床反应器	700 °C, 15% CO <sub>2</sub> , 20 min	850 °C, 100% N <sub>2</sub> , 15 min	103	~0.23
酸改性(甲酸)	热重分析仪	650 °C, 15% CO <sub>2</sub> , 20 min	850 °C, 100% N <sub>2</sub> , 5 min	20	~0.22
高温预处理	热重分析仪	700 °C, 15% CO <sub>2</sub> , 30 min	850 °C, 100% N <sub>2</sub> , 10 min	30	~0.38
水合处理/造粒(水溶液)	热重分析仪	800 °C, 25% CO <sub>2</sub> , 30 min	850 °C, 100% N <sub>2</sub> , 15 min	27	~0.36
水合处理(乙醇/水溶液)	固定床反应器	700 °C, 15% CO <sub>2</sub> , 20 min	920 °C, 80% CO <sub>2</sub> /20% O <sub>2</sub> , 10 min	15	~0.39
水合处理-浸渍(海盐)	固定床反应器	850 °C, 100% CO <sub>2</sub> , 15 min	850 °C, 100% N <sub>2</sub> , 15 min	40	~0.31

1) 高温预处理。钙基吸附剂的高温预处理是一种吸附剂再生的手段, 该过程中存在热应力能够使吸附剂颗粒发生结构重排, 从而硬化/固化颗粒, 提高其循环稳定性。CaO 吸附剂热预处理进行再生的本质是通过固态相的均匀分散导致其碳酸化作用增强, 致使生成的 CaO 骨架的孔隙率提高, 从而在随后的循环过程中能够快速碳酸化。据文献报道, 在较高的脱附温度(如 800 °C)以及较低 CO<sub>2</sub> 分压下一般可实现对 CaO 吸附材料的高温热预处理, 从而使吸附剂颗粒重新活化再生。VALVERDE 等<sup>[46]</sup> 研究了不同气氛条件下的高温预处理过程对石灰石衍生钙基吸附材料吸附特性的影响, 在吸附剂合成过程中引入 SiO<sub>2</sub> 以缓解晶粒烧结现象的发生。研究结果表明, 在高 CO<sub>2</sub> 分压、高温条件下对吸附剂进行预处理, 会在 CO<sub>2</sub> 快速反应控制阶段迅速生成较厚

的产物层(CaCO<sub>3</sub>), 阻碍 CO<sub>2</sub> 气体扩散过程的发生。相比之下, 利用温和的煅烧条件会缓解这一情况, 从而使吸附剂样品颗粒得以维持相对较大的比表面积, 在多循环吸附/脱附过程中保持良好的 CO<sub>2</sub> 吸附能力与热稳定性。

2) 水合作用。CaO 基吸附剂水合处理的相关概念最早于 1980 年由阿贡国家实验室提出, 此过程中的反应机理<sup>[47]</sup> 为水化反应:



脱水反应:



CaO 颗粒通过与水/水蒸气发生反应来对内部进行渗透活化, 致使颗粒膨胀断裂。而 Ca(OH)<sub>2</sub> 产物层扩散阻力的消失提高了 CaO 与水(或蒸汽)的反

应速率,短时间内产生集中的反应热。除此之外,水合作用改变了吸附剂的摩尔性质, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 由于摩尔质量更接近 $\text{CaO}$ ,而其摩尔体积更接近 $\text{CaCO}_3$ ,故其密度相对较小。另一方面,在燃烧室/气化炉中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会导致其化学结合水减少,从而使其脱水形成晶粒尺寸更小、比表面积和孔容更大、孔隙率更高、反应活性更强的 $\text{CaO}$ ,从而提高碳酸化转化率。

$\text{CaO}$ 基吸附剂颗粒的水合处理过程属于反应速率迅速的放热反应过程,而其脱水反应,即 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的吸热分解则需要在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 以上进行。普通的高温反应器(如碳酸化器和煅烧炉)不适合进行吸附剂的水合处理,需要用专门设计的反应器在低温下进行。当温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,虽然水合作用仍能发生,但此过程的蒸汽分压通常高达 $0.4\text{ MPa}$ ,致使生产成本上升。另一方面,伴随循环次数和煅烧温度的增加,吸附剂颗粒烧结现象愈发严重,导致

其颗粒密度(包括孔隙率)变大。因此,在较低的反应温度和压力条件下利用专门的水合反应器来实现吸附剂的活化再生更加符合工程应用的需求。

3) 掺杂改性。通过在 $\text{CaO}$ 基吸附剂中引入惰性/难熔材料(如 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 等)可以增强吸附剂的抗烧结性能。若惰性载体具备高熔点、较好的分散性以及高比表面积等性质,则制备得到的吸附剂会显现出较优异的循环热稳定性。虽然某些氧化物/复合氧化物也可作为独立的吸附材料,但其在 $\text{CaO}$ 与 $\text{CO}_2$ 反应的平衡温度及压力条件下难以自发地捕集 $\text{CO}_2$ ,所以该类材料的添加量同样需要注意。在钙基吸附剂的制备过程中引入惰性/难熔材料的本质在于,其可在 $\text{CaO}$ 表层/内部产生物理阻隔作用,阻碍 $\text{CaO}$ 晶体的聚集长大,从而减少吸附剂在多循环操作中的烧结现象,如图2所示。

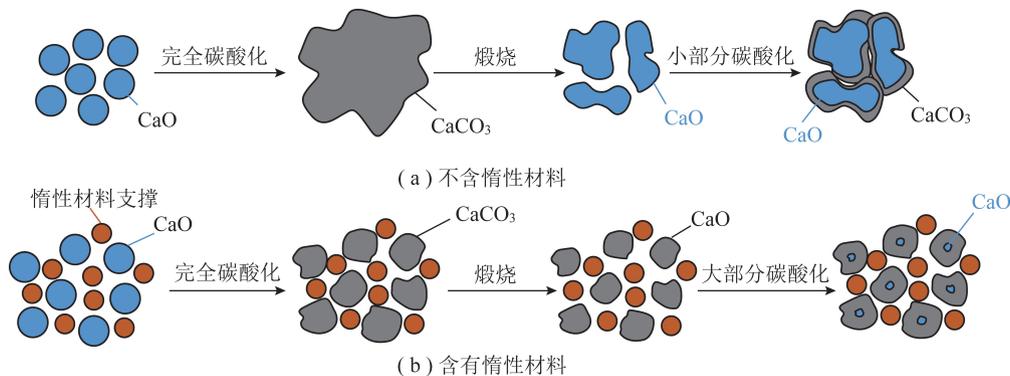


图2 引入惰性材料的强化机制示意<sup>[48]</sup>

Fig.2 Schematic presentations of the enhancement mechanism by incorporating inert support<sup>[48]</sup>

大量研究表明,相比于石灰石 $\text{CaCO}_3$ 来说,白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 具备更强的循环稳定性,这是因为白云石中 $\text{MgCO}_3$ 含量较高,在多循环的煅烧过程中,可分解为 $\text{MgO}$ ,而 $\text{MgO}$ 可充当惰性掺杂剂,其在吸附剂的碳酸化/煅烧循环过程中能够减缓 $\text{CaO}$ 颗粒烧结。此外,许多其他金属氧化物如 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 的掺杂特性同样被系统研究。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的添加通常会在煅烧阶段形成稳定的钙铝复合氧化物(如 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ),可有效增强 $\text{CaO}$ 颗粒的抗烧结特性。

4) 酸改性。通过使用乙酸、甲酸等有机酸或 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 、 $\text{HNO}_3$ 等无机酸对 $\text{CaO}$ 吸附剂进行酸处理,可改善吸附剂的多孔性质,从而促进 $\text{CO}_2$ 的吸附<sup>[49-50]</sup>。酸改性试剂先与钙前躯体反应形成有机钙盐。随后在煅烧时,有机钙盐会分解成 $\text{CaCO}_3$ 及有机物, $\text{CaCO}_3$ 进一步煅烧产生 $\text{CaO}$ ,有机物则会分解产生大量气体,进而有效改善了吸附剂的孔结构,

增加了吸附剂的比表面积,最终提升 $\text{CO}_2$ 吸附容量。 $\text{AL-JEBOORI}$ 等<sup>[49]</sup>分别用4种不同的矿物酸( $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 和 $\text{HNO}_3$ )对石灰石进行预处理,以改善钙基吸附剂的孔道结构进而提高其吸附性能。结果表明,除 $\text{HNO}_3$ 外的其他3种酸均可提高吸附剂样品在13个循环中的 $\text{CO}_2$ 吸附容量和长循环稳定性。 $\text{SÁNCHEZ}$ 等<sup>[51]</sup>和 $\text{WANG}$ 等<sup>[52]</sup>分别向石灰石/白云石混合物中添加乙酸(AA)和柠檬酸(CA),用以合成 $\text{MgO}$ 负载的 $\text{CaO}$ 基吸附剂。结果发现,AA及CA的存在可以改善吸附剂的多孔结构,减少孔道堵塞和烧结现象的发生,促进了 $\text{CO}_2$ 的扩散效率,最终提升钙基吸附剂的 $\text{CO}_2$ 吸附性能。

### 3.3.2 $\text{CaO}$ 基吸附剂原粉制备工艺及放大制备

在第3.3.1节所述的4种改性方法中,通过使用化学掺杂手段制成的 $\text{CaO}$ 基吸附材料极具实际生产应用的潜力。现阶段,国内外针对掺杂改性的钙

基吸附剂的探究基本上都处在实验室小试规模,与实际应用相比还有较大差距。与工业催化剂的生产制备过程相似<sup>[53-54]</sup>,要想实现固体吸附材料的商业化应用,首先要实现批量生产。通常来说,小试试验的制备条件往往不能照搬到规模化制备上来。造成这种结果的原因是多方面的,如随着合成容器的增大(从数百毫升到数升/立方米),使得原料液中传热传质距离变长,导致单位吸附剂在搅拌、混合过程中的能量强度变低,这些因素会间接影响吸附剂晶粒的形成与生长;其次,在后处理过程中,如过滤和洗涤等操作需考虑吸附剂粒子的穿漏,并且该类过程中产生的热量不能忽略;干燥、焙烧时,吸附剂料层通常较厚,从而导致其温度梯度大以及热循环时间短,这决定了吸附剂能否焙烧充分。总之,从吸附剂的规模化制备直至中试所涉及的原料投入量、容器大小、实际工况等与小试试验相比存在较大差别,易导致过程放大效应的产生。相比之下,放大制备所得的试验结果更加贴近于实际工业生产得到的测试结果。因此需要在吸附剂放大生产的过程中优化相关工艺参数,使其更加贴近于工业应用。

PATEL 等<sup>[55]</sup>以吸附剂生产成本、CO<sub>2</sub> 吸附容量、选择性、循环稳定性、再生性能和吸附动力学特性等为基准,提出了吸附剂设计的 6 个基本要素:① 吸附剂的工作容量至少为每克吸附剂 2 mmol CO<sub>2</sub>;② 得到的 CO<sub>2</sub> 纯度在 99% 以上;③ 吸附剂在水、酸性气体存在以及 150 °C 工作温度下具备较高稳定性;④ 吸附剂可完成 1 000 次 CO<sub>2</sub> 吸附/再生循环;⑤ 吸附剂生产成本低于 10 美元/kg;⑥ 每个循环的快速吸附阶段在 5 min 内完成。不仅是钙基吸附剂,对于各类固体吸附材料来说,欲实现工业捕集 CO<sub>2</sub>,应将以上 6 要素作为基本参考,从而进行高性能吸附剂的设计与合成。

CaO 基吸附剂的合成方法通常包括共沉淀法、湿混合法、模板剂法、沉积-沉淀法、溶胶-凝胶燃烧法、机械球磨法、火焰喷雾热解法等。为进一步将钙基吸附剂应用于商业化生产中,采用简单易行的合成工艺高效制备高吸附活性的吸附剂是降低生产成本的关键。传统的共沉淀法和湿混合法操作简便,在合适的反应温度、时间、物料配比等条件下,原料中所有组分都能充分混合,从而得到具有均匀分散性的惰性掺杂组分,最终制备出具备优良吸附活性的 CO<sub>2</sub> 吸附材料。TONG 等<sup>[43]</sup>开发了一种用于 CaO 基吸附剂小球的半工业化级制备工艺。通过湿法混合以及喷雾干燥技术,在吸附剂制备过程中引入 Al

物种,得到了吸附性能良好的钙基前驱体粉末,随后采用挤出-滚圆成型工艺,并以尿素(质量分数 5%)为造孔剂制得了吸附剂小球颗粒(粒径 0.70 ~ 1.25 mm),在双固定床反应器中进行 25 次 CO<sub>2</sub> 吸附/脱附循环后仍能保持 0.29 g/g 的吸附容量(吸附条件:650 °C、15% CO<sub>2</sub>/85% N<sub>2</sub>、30 min;脱附条件:900 °C、27% O<sub>2</sub>/73% CO<sub>2</sub>、10 min),约为石灰石颗粒的 10 倍,显示出良好的吸附性能与热稳定性。JIANG 等<sup>[56]</sup>使用过饱和共沉淀法制备了一系列 Al 改性 CaO 基吸附剂,并在吸附剂原粉的逐级放大制备(理论产量分别为 0.4、1.5 以及 6.0 kg)过程中,研究发现共沉淀时间及温度、Ca 的前驱体浓度和放大倍数对样品吸附性能存在不同程度的影响。通过挤出-滚圆法得到的吸附剂小球样品(粒径 0.3 ~ 0.6 mm)历经 30 个 CO<sub>2</sub> 吸附/脱附流化床循环测试(吸附条件:650 °C、14.9% CO<sub>2</sub>/3.6% O<sub>2</sub>/8.8% H<sub>2</sub>O/72.7% N<sub>2</sub>、20 min;脱附条件:900 °C、100% N<sub>2</sub>、5 min),吸附剂小球可保持每克吸附剂 5.4 mmol CO<sub>2</sub> 的吸附容量;经 40 h 热态流化磨损后,该吸附材料平均磨损率为 0.14%/h,具有良好的工业应用前景。

### 3.3.3 CaO 基吸附剂成型造粒研究

粉末状的钙基吸附剂不宜在工程实际中应用,需在使用前对其进行成型造粒。反应过程中 CaO 基吸附剂的磨损破裂会导致其反应活性下降<sup>[57]</sup>,磨损通常由吸附剂颗粒与反应器、吸附剂颗粒之间的碰撞摩擦引起。随着磨损情况的不断发生,可用于 CO<sub>2</sub> 碳酸化/煅烧循环过程的吸附剂数量大大降低,因此需要不断向反应器中补充新鲜吸附剂,但会导致生产成本上升。以往研究表明,吸附剂颗粒尺寸及试验条件(加热速率、气流速率、床层温度、设备结构和尺寸)对吸附剂成型颗粒的磨损破碎有很大影响。一般情况下存在 3 类磨损破碎机制:一次破碎、二次破碎和磨损破碎。其中,一次破碎是由固体颗粒快速加热导致的热应力引起,另外一个因素是在吸附剂颗粒的煅烧过程中,由 CO<sub>2</sub> 脱附造成的内部超压引发。二次破碎则是由机械应力导致,通常是颗粒之间与反应器壁碰撞磨损产生的结果。成型颗粒的磨损率往往在第 1 个反应循环过程时较高,之后每个循环的磨损率通常会逐渐降低,这是由于早期的颗粒破碎以及化学热处理过程能够使得颗粒结构更加牢固。

CaO 钙基吸附剂的成型技术通常包括喷雾干燥成型、转动成型、挤压成型、挤出-滚圆成型等多种方法,一些典型的造粒方法<sup>[58-60]</sup>见表 6。

表6 CaO基吸附剂代表性成型造粒方法<sup>[60]</sup>Table 6 Summary of the typical granulation of CaO sorbents<sup>[60]</sup>

成型方法	原料	颗粒形状类型	颗粒尺寸/mm	成型机制
挤条成型	石灰石粉、黏结剂	圆柱状颗粒	长及直径:~0.8	挤压力
挤条成型	生石灰	圆柱状颗粒	直径:0.425~2.000	挤压力
挤条成型	氢氧化钙、水泥	圆柱状颗粒	长:10,直径:2	挤压力
挤条成型	有机金属钙先驱物、水泥	圆柱状颗粒	长:3.0,直径:1.8	挤压力
转动成型	石灰石废弃物	球状颗粒	直径:0.425~1.400	滚雪球效应
转动成型	石灰石、水泥、造孔剂	球状颗粒	直径:0.3~0.6	滚雪球效应
转动成型	碳酸钙、黏土粉	球形核-壳颗粒	直径:1.4~4.4	滚雪球效应
转动成型	石灰粉、水泥	球形核-壳颗粒	直径:0.425~1.400	滚雪球效应
转动成型	石灰石、水泥	球形核-壳颗粒	直径:3.75~4.00	滚雪球效应
挤条成型	石灰石、水泥、淀粉	圆柱状颗粒	直径:0.35~0.60,1.00~1.25	挤压力
挤出-滚圆成型	氢氧化钙粉、造孔剂	球状颗粒	直径:0.9~1.0	挤压力和边缘打磨
挤出-滚圆成型	电石渣粉、水泥;石灰石、 各类黏结剂;氢氧化钙、造孔剂	球状颗粒	直径:0.90~3.35	挤压力和边缘打磨
凝胶-注模成型	硝酸钙、海藻酸钠	球状颗粒	直径:0.7~0.8	沉淀
石墨浇筑成型	氢氧化钙粉、石墨粉	球状颗粒	直径:2.5~3.0	脱水

SOLEIMANISALIM 等<sup>[61]</sup>使用压片机将 Zr/Al 掺杂改性的 CaO 吸附剂制成直径与长度均为 1 mm 的圆柱形颗粒,并通过溶胶凝胶法,将正丁氧基锆(锆酸四丁酯)作为锆源,对合成的吸附剂小圆柱进行涂覆,经过 750 °C 煅烧后得到分散均匀、高度结晶的 ZrO<sub>2</sub> 涂层。与未经涂覆的吸附剂样品相比,介孔 ZrO<sub>2</sub> 晶体涂层的存在可以缓解 CaO 颗粒烧结现象的发生,在热重分析仪测试中 CO<sub>2</sub> 初始容量为每千克吸附剂 13 mol CO<sub>2</sub>, 经 21 个碳酸化/煅烧过程后可维持 79% 的吸附容量(吸附条件:675 °C、100% CO<sub>2</sub>, 10 min; 脱附条件:850 °C、100% N<sub>2</sub>、10 min)。LI 等<sup>[62]</sup>通过使用石墨浇筑造粒技术实现了从原料到 CaO 基吸附剂小球颗粒的一步式造粒,制得的样品显示出均匀的直径以及优良的球形度(粒径为 2.5~3.0 mm)。与粉末状吸附剂相比,由于成型过程中存在挤压作用,使得吸附剂小球的比表面积通常会降低、多孔结构易遭到破坏,因此采用了微晶纤维素(MC)作为造孔剂。结果表明加入质量分数 30% MC 合成的吸附剂小球具备更高的比表面及孔容。在热重

分析仪测试中经 20 个吸附/脱附循环后吸附剂样品的 CO<sub>2</sub> 捕集容量为每克吸附剂吸附 0.34 g CO<sub>2</sub>, 比未改性的样品高出 48% (吸附条件:650 °C、15% CO<sub>2</sub>/85% N<sub>2</sub>, 30 min; 脱附条件:900 °C、100% N<sub>2</sub>、10 min)。挤出-滚圆法是一项较为成熟的成型技术,通过将固体吸附剂粉末制成球形颗粒,最终可提高其抗压特性及耐磨特性。XU 等<sup>[63]</sup>以不同的生物质(纤维素、半纤维素及木质素)为模板剂合成了球形钙基吸附剂,并利用同步热分析仪(STA)依次评价了吸附剂样品的 CO<sub>2</sub> 吸附容量和 3 种生物质组分的热解特性。研究发现用纤维素或半纤维素作模板剂时,制得样品的比表面积明显变大,有利于提高吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的化学吸附效率。此外,上述 3 种模板剂对吸附剂的黏结作用顺序依次为:木质素>纤维素>半纤维素。

### 3.4 高温固体吸附剂小结

锆酸锂基、硅酸锂基以及 CaO 基固体吸附材料在高温条件下吸附性能优越,相比于 MgO 和类水滑石等吸附材料,对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量明显增大,3 种高温吸附剂的优缺点见表 7。

表7 高温固体吸附剂之间的优缺点

Table 7 Advantages and disadvantages of high-temperature solid sorbents

吸附剂类型	优点	缺点
锆酸锂基吸附剂	碳捕集过程中体积变化小,热稳定性高	CO <sub>2</sub> 吸附过程中存在动力学限制
硅酸锂基吸附剂	具有较高的 CO <sub>2</sub> 吸附容量,较低的再生温度(<750 °C)、优异的循环稳定性	CO <sub>2</sub> 吸附过程中存在动力学限制
CaO 基吸附剂	原材料来源广泛、价格低廉、吸附速率快、吸附容量高、环境友好、低毒	再生时易烧结失活

钙基吸附剂的原粉规模化制备及成型造粒探究虽然近年来取得了一定进展,但综合生产成本、长周

期稳定性及机械强度来看,其商业化应用还有很长一段路要走。今后高温固体吸附剂的研究方向应集

中在以下几个方面:① 合理有效利用固体废弃物/矿物生产出具有高吸附容量及稳定性的固体吸附剂,实现绿色可持续发展;② 进一步优化吸附剂再生与 CO<sub>2</sub>脱附分离技术,降低工艺成本;③ 探索新型高温吸附剂用于 CO<sub>2</sub>捕集的直接利用与转化技术。

## 4 结 语

为实现 2030 年“碳达峰”、2060 年“碳中和”的目标,减少碳排放并设法降低大气中 CO<sub>2</sub>浓度已成为亟待解决的问题。碱性液体吸收法是工业中现有的大规模使用且相对成熟的 CO<sub>2</sub>捕集技术,同时科研人员仍在积极开展相关工作,研发新型的碳捕集工艺。使用固体吸附剂捕集 CO<sub>2</sub>具有操作方便、无二次污染、脱除率较高、对设备腐蚀性较低等优点,因此吸附法捕集 CO<sub>2</sub>成为最有前景的方法之一。根据工作温度的不同,吸附剂分别为低温、中温和高温吸附剂。低温吸附剂的应用领域最为广泛,但需加大研发力度以进一步提高其吸附容量、选择性及循环稳定性。中温吸附剂可用于 CO<sub>2</sub>的直接捕集与转化,但现阶段吸附容量低及高温下较热稳定性较差阻碍了其工业应用。高温吸附剂中钙基材料由于来源广泛、价格低廉、CO<sub>2</sub>捕集容量高、吸附速率快,可有效用于工业烟气中 CO<sub>2</sub>的分离脱除。然而 CaO 基吸附剂在碳酸化/煅烧过程中因烧结而失活以及流化过程中磨损破碎等问题是制约该技术发展的瓶颈,未来研发具有高吸附容量、热稳定性、杂质耐受性、快速 CO<sub>2</sub>吸附/脱附动力学、高抗磨损性能等特性的吸附材料是当前的发展趋势。

## 参考文献 (References):

[1] SONG C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing [J]. *Catalysis Today*, 2006, 115(1/4):2-32.

[2] 张艺峰,王茹洁,邱明英,等. CO<sub>2</sub>捕集技术的研究现状[J]. *应用化工*, 2021, 50(4):1082-1086.  
ZHANG Yifeng, WANG Rujie, QIU Mingying, et al. CO<sub>2</sub> capture technology research status[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(4):1082-1086.

[3] GAO W, LIANG S, WANG R, et al. Industrial carbon dioxide capture and utilization: State of the art and future challenges [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(23):8584-8686.

[4] 袁浩翔. 燃烧后 CO<sub>2</sub>捕获技术研究进展[J]. *当代化工研究*, 2019(1):59-61.  
YUAN Haoxiang. Research progress of post-combustion CO<sub>2</sub> capture technology[J]. *Modern Chemical Research*, 2019(1):59-61.

[5] CAI T, JOHNSON J K, WU Y, et al. Toward understanding the kinetics of CO<sub>2</sub> capture on sodium carbonate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9):9033-9041.

[6] WANG J, HUANG L, YANG R, et al. Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(11):3478-3518.

[7] DUTCHER B, FAN M, RUSSELL A G. Amine-based CO<sub>2</sub> capture technology development from the beginning of 2013: A review[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4):2137-2148.

[8] BOS M J, KREUGER T, KERSTEN S R A, et al. Study on transport phenomena and intrinsic kinetics for CO<sub>2</sub> adsorption in solid amine sorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 377:120374.

[9] CHOI S, DRESE J H, EISENBERGER P M, et al. Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO<sub>2</sub> capture from the ambient air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6):2420-2427.

[10] DRIESSEN R T, BOS M J, BRILMAN D W F. A multistage fluidized bed for the deep removal of sour gases: Proof of concept and tray efficiencies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(11):3866-3875.

[11] 王秀,郝健,郭庆杰. 多孔碳结构调控及其在二氧化碳吸附领域的应用[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(1):135-143.  
WANG Xiu, HAO Jian, GUO Qingjie. Porous carbon structure control and its application in the field of carbon dioxide adsorption[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(1):135-143.

[12] 赵亮,周宏方,尹艳山,等. 活性炭吸附 CO<sub>2</sub>的研究进展[J]. *炭素技术*, 2019, 38(5):17-22.  
ZHAO Liang, ZHOU Hongfang, YIN Yanshan, et al. Research progress on activated carbon adsorption for carbon dioxide [J]. *Carbon Techniques*, 2019, 38(5):17-22.

[13] RAGANATI F, CHIRONE R, AMMENDOLA P. CO<sub>2</sub> capture by temperature swing adsorption: Working capacity as affected by temperature and CO<sub>2</sub> partial pressure [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(8):3593-3605.

[14] YUE L, XIA Q, WANG L, et al. CO<sub>2</sub> adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation of urea-modified coconut shell[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 511:259-267.

[15] BAE T H, HUDSON M R, MASON J A, et al. Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1):128-138.

[16] 孙锋,王晨阳,罗聪,等. 合成 NaY 型沸石的 CO<sub>2</sub>吸附特性[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(3):225-231.  
SUN Feng, WANG Chenyang, LUO Cong, et al. CO<sub>2</sub> adsorption characteristics of synthesized NaY zeolite [J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(3):225-231.

[17] AKHTAR F, ANDERSSON L, OGUNWUMI S, et al. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(7):1643-1666.

[18] BORUBAN C, NALBANT Esenturk E. Synthesis of CuO nanostruc-

- tures on zeolite-Y and investigation of their CO<sub>2</sub> adsorption properties [J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32 (19): 3669-3678.
- [19] MURGE P, DINDA S, ROY S. Zeolite-based sorbent for CO<sub>2</sub> capture: Preparation and performance evaluation[J]. *Langmuir*, 2019, 35(46):14751-14760.
- [20] WANG Y, HU Z, KUNDU T, et al. Metal-organic frameworks with reduced hydrophilicity for postcombustion CO<sub>2</sub> capture from wet flue gas [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9):11904-11912.
- [21] LI P, SHEN Y, WANG D, et al. Selective adsorption-based separation of flue gas and natural gas in zirconium metal-organic frameworks nanocrystals[J]. *Molecules*, 2019, 24(9):1822.
- [22] HU Y, VERDEGAAL W M, YU S H, et al. Alkylamine-tethered stable metal-organic framework for CO<sub>2</sub> capture from flue gas[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(3):734-737.
- [23] 张杰, 郭伟, 张博, 等. 空气中直接捕集 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> from air[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(2):57-68.
- [24] LU W, SCULLEY J P, YUAN D, et al. Carbon dioxide capture from air using amine-grafted porous polymer networks[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(8):4057-4061.
- [25] WANG Q, LIU Y, CHEN J, et al. Control of uniform and interconnected macroporous structure in poly HIPE for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption/desorption kinetics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14):7879-7888.
- [26] ARMSTRONG M, SHI X, SHAN B, et al. Rapid CO<sub>2</sub> capture from ambient air by sorbent-containing porous electrospun fibers made with the solvothermal polymer additive removal technique[J]. *AIChE Journal*, 2019, 65(1):214-220.
- [27] ZHU H, LIN W, LI Q, et al. Bipyridinium-based ionic covalent triazine frameworks for CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and NO capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(7):8614-8621.
- [28] WANG J, HUANG L, YANG R, et al. Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(11):3478-3518.
- [29] 赵培玉, 张国杰, 徐英, 等. 硅基多孔材料改性固体吸附剂吸附 CO<sub>2</sub> 研究进展 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2017, 42(4):96-103.  
ZHAO Peiyu, ZHANG Guojie, XU Ying, et al. Research progress in CO<sub>2</sub> adsorption on modified silica-based porous materials[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2017, 42(4):96-103.
- [30] 郭伟, 石涵, 袁标. 无机固体吸附剂在 CO<sub>2</sub> 捕集应用中的研究进展 [J]. *无机盐工业*, 2021, 53(12):29-34,42.  
GUO Wei, SHI Han, YUAN Biao. Research progress of inorganic solid adsorbents in carbon dioxide capture [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(12):29-34,42.
- [31] 王守桂, 朱庆书, 陈玲, 等. 负载型二氧化碳吸附剂的研究进展[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(11):144,82.  
WANG Shougui, ZHU Qingshu, CHEN Ling, et al. Advance in study on supported carbon dioxide adsorbents[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2019, 45(11):144,82.
- [32] YANG Z Z, WEI J J, ZENG G M, et al. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO<sub>2</sub> [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 386:154-182.
- [33] KOU X, GUO H, AYELE E G, et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Mg-Al-CO<sub>3</sub> LDHs-derived sorbents with 3D nanoflower-like structure[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4):5313-5320.
- [34] ZHU X, CHEN C, SHI Y, et al. Aqueous miscible organic-layered double hydroxides with improved CO<sub>2</sub> adsorption capacity [J]. *Adsorption*, 2020, 49, 8498-8503.
- [35] 徐云飞, 李英杰, 王涛, 等. MgO 吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 的研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(1):125-134.  
XU Yunfei, LI Yingjie, WANG Tao, et al. Research progress on MgO sorbents for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(1):125-134.
- [36] GUO Y, TAN C, SUN J, et al. Biomass ash stabilized MgO adsorbents for CO<sub>2</sub> capture application [J]. *Fuel*, 2020, 259:116298.
- [37] JEON H, TRIVIÑO M L T, HWANG S, et al. Unveiling the carbonation mechanism in molten salt-promoted MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 39:101153.
- [38] YAUMI A L, BAKAR M Z A, HAMEED B H. Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture[J]. *Energy*, 2017, 124:461-480.
- [39] SALAUDEEN S A, ACHARYA B, DUTTA A. CaO-based CO<sub>2</sub> sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 23:179-199.
- [40] HU Y, LIU W, YANG Y, et al. CO<sub>2</sub> capture by Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents and their applications: Current developments and new trends[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359:604-625.
- [41] BUELENS L C, POELMAN H, DETAVERNIER C, et al. CO<sub>2</sub> sorption properties of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> with a Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> coating[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 34:688-699.
- [42] STEFANELLI E, PUCCINI M, VITOLO S, et al. CO<sub>2</sub> sorption kinetic study and modeling on doped-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> under different temperatures and CO<sub>2</sub> partial pressures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379:122307.
- [43] TONG X, LIU W, YANG Y, et al. A semi-industrial preparation procedure of CaO-based pellets with high CO<sub>2</sub> uptake performance [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 193:149-158.
- [44] 耿一琪, 郭彦霞, 樊飙, 等. CaO 基吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 及其抗烧结改性研究进展 [J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(7):998-1013.  
GENG Yiqi, GUO Yanxia, FAN Biao, et al. Research progress of calcium-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture and anti-sintering modification[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(7):998-1013.
- [45] SUN J, LIU W, LI M, et al. Mechanical modification of naturally occurring limestone for high-temperature CO<sub>2</sub> capture [J].

- Energy & Fuels, 2016, 30(8):6597–6605.
- [46] VALVERDE J M, BAREA-LÓPEZ M, PEREJÓN A, et al. Effect of thermal pretreatment and nanosilica addition on limestone performance at calcium-looping conditions for thermochemical energy storage of concentrated solar power[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(4):4226–4236.
- [47] ZHANG L, ZHANG B, YANG Z, et al. The role of water on the performance of calcium oxide-based sorbents for carbon dioxide capture: A review[J]. Energy Technology, 2015, 3(1):10–19.
- [48] HU Y, LIU W, CHEN H, et al. Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. Fuel, 2016, 181:199–206.
- [49] AL-JEBOORI M J, NGUYEN M, DEAN C, et al. Improvement of limestone-based CO<sub>2</sub> Sorbents for Ca looping by HBr and other mineral acids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(4):1426–1433.
- [50] NAWAR A, ALI M, KHOJA A H, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> capture using organic acid structure modified waste eggshell derived CaO sorbent[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1):104871.
- [51] SÁNCHEZ Jiménez P E, PEREJÓN A, BENÍTEZ Guerrero M, et al. High-performance and low-cost macroporous calcium oxide based materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants[J]. Applied Energy, 2019, 235:543–552.
- [52] WANG K, GU F, CLOUGH P T, et al. Porous MgO-stabilized CaO-based powders/pellets via a citric acid-based carbon template for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390:124163.
- [53] HILZ J, HELBIG M, HAAF M, et al. Long-term pilot testing of the carbonate looping process in 1 MW<sub>th</sub> scale[J]. Fuel, 2017, 210:892–899.
- [54] DIEGO M E, ARIAS B, ABANADES J C. Evolution of the CO<sub>2</sub> carrying capacity of CaO particles in a large calcium looping pilot plant[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 62:69–75.
- [55] PATEL H A, BYUN J, YAVUZ C T. Carbon dioxide capture adsorbents: Chemistry and methods[J]. ChemSusChem, 2017, 10(7):1303–1317.
- [56] JIANG T, ZHANG H, ZHAO Y, et al. Kilogram-scale production and pelletization of Al-promoted CaO-based sorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. Fuel, 2021,301:121049.
- [57] CHEN H, ZHAO C, YANG Y. Enhancement of attrition resistance and cyclic CO<sub>2</sub> capture of calcium-based sorbent pellets[J]. Fuel Process Technology, 2013, 116:116–122.
- [58] BRODA M, MANOVIC V, ANTHONY E J, et al. Effect of pelletization and addition of steam on the cyclic performance of carbon-templated, CaO-based CO<sub>2</sub> sorbents[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(9):5322–5328.
- [59] TONG X, LIU W, YANG Y, et al. A semi-industrial preparation procedure of CaO-based pellets with high CO<sub>2</sub> uptake performance[J]. Fuel Process Technology, 2019, 193:149–158.
- [60] HU Y, LU H, LI H. Single step fabrication of spherical CaO pellets via novel agar-assisted moulding technique for high-temperature CO<sub>2</sub> capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404:127137.
- [61] SOLEIMANISALIM A H, SEDGHKERDAR M H, KARAMI D, et al. Pelletizing and coating of synthetic zirconia stabilized calcium-based sorbents for application in calcium looping CO<sub>2</sub> capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(18):5395–5402.
- [62] LI H, QU M, YANG Y, et al. One-step synthesis of spherical CaO pellets via novel graphite-casting method for cyclic CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374:619–625.
- [63] XU Y, DING H, LUO C, et al. Effect of lignin, cellulose and hemicellulose on calcium looping behavior of CaO-based sorbents derived from extrusion-spherization method[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:2520–2529.