

DOI: 10.3785/j.issn.1008-973X.2022.03.005

直接空气捕集 CO₂ 吸附剂综述

王涛, 董昊, 侯成龙, 王欣茹

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 综述直接空气捕集 CO₂ 吸附剂的研究进展, 对比碱/碱土金属基吸附剂、金属有机框架吸附剂、负载胺基吸附剂、变湿吸附剂的优缺点, 从吸附容量与胺效率、动力学与载体选择、再生方式与能耗、热稳定性与抗降解等方面对吸附剂性能进行评估. 简要叙述相关工程示范项目和技术经济性; 总结研究中存在的问题, 展望未来的研究方向.

关键词: 直接空气捕集; CO₂ 捕集; 吸附剂; 吸附性能; 变湿吸附

中图分类号: X 511 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-973X(2022)03-0462-14

Review of CO₂ direct air capture adsorbents

WANG Tao, DONG Hao, HOU Cheng-long, WANG Xin-ru

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

Abstract: The research progress of direct air capture CO₂ adsorbents was reviewed. The advantages and disadvantages of alkali/alkaline metal based adsorbents, metal organic framework adsorbents, amine loaded adsorbents and moisture swing adsorbents were compared. Meanwhile, the properties of adsorbents from the aspects of adsorption capacity and amine efficiency, kinetics and supporters, regeneration mode and energy consumption, thermal stability and resistance to degradation were evaluated. Additionally, the related engineering demonstration projects and economic evaluation were briefly discussed. Finally, the problems existing in the current research were summarized, and the future research direction was prospected.

Key words: direct air capture; CO₂ capture; adsorbents; adsorption capacity; moisture swing adsorption

全球气候问题日益严重, 应对因温室气体大量排放造成的全球气候变暖问题更是到了刻不容缓的程度. 世界气象组织(world meteorological organization, WMO)在 2020 年的报告中指出, 2015~2019 年是自有温度记录以来最热的 5 年, 平均气温较工业革命前水平升高 1.1 °C, 其中 2016 年为史上最热年份^[1]. 联合国政府间气候变化委员会(intergovernmental panel on climate change, IPCC)特别报告指出: 为了平衡全球生态系统、确保人类生存安全, 应当在巴黎协定 2 °C 目标的基础上, 控制 21 世纪末的全球气温升高幅值小于 1.5 °C^[2].

大气中的温室气体, 包括 CO₂、H₂O、N₂O、CH₄ 与氟氯烃等, 其中 CO₂ 占据约 82% 的排放份额, 占温室气体排放的绝对主导^[3]. 为了实现 1.5 °C 目标, CO₂ 减排势在必行. 碳捕集、利用与封存

(carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术在碳减排中发挥着关键作用, 其中, 直接空气捕集技术(direct air capture, DAC)通过捕集装置直接从空气中去除 CO₂ 以降低大气 CO₂ 浓度, 是富有前景的碳捕集技术. 本研究着眼于直接空气捕集技术, 在介绍技术研究的基础上, 重点综述自 DAC 技术提出以来各类吸附剂的研究现状、分析吸附剂发展面临的挑战, 简要阐述 DAC 相关吸附工艺与经济可行性, 展望 DAC 技术未来的发展方向.

1 DAC 发展现状

1.1 碳排放与 CCUS 技术

中国高度重视应对气候变化, 自“十二五”以来将其融入社会经济发展全局. 2019 年, 中国碳

收稿日期: 2021-07-14. 网址: www.zjujournals.com/eng/article/2022/1008-973X/202203005.shtml

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51676169); 浙江省自然科学基金杰青项目(LR19E060002).

作者简介: 王涛(1980—), 男, 教授, 从事温室气体控制研究. orcid.org/0000-0002-0535-7821. E-mail: oatgnaw@zju.edu.cn

排放强度与2005年相比下降48%,已经实现2009年的减排预期(40%~45%)^[4],但能源碳排放总量增至11.1 Gt CO₂,占全球1/3,且煤基发电排放占比高达45%。为了实现“碳达峰”“碳中和”的承诺,中国在碳减排领域存在巨大空间与潜力的同时,也面临巨大挑战。

国际能源署(international energy agency, IEA) 2020年发布的报告指出,2020—2070年全球15%的累积CO₂减排量将通过CCUS技术实现^[5]。CCUS技术包括从固定源及移动源捕集CO₂,当前全球固定源排放与移动源排放占比分别为60%、

40%,移动源具有个体排放量小、分布广、数量多的特征,对应的减排路径在一定程度上依赖负碳排放技术(negative emissions technologies, NETs)。NETs指通过增加自然碳汇或利用化工方案从大气中去除CO₂的技术^[5-6]。主要的NETs如表1所示。表中,*c*为捕集成本(以CO₂计),各技术的碳减排潜力均累计至21世纪的第1个100年。由于设备的灵活布置性,直接空气捕集与封存解决了诸多移动源CO₂的排放问题,同时避免了大型捕集设备的高昂投资,消除了CO₂运输到封存或利用地点的成本,是具有发展前景的碳捕集技术^[5-7]。

表1 主要的负碳排放技术
Tab.1 Major negative carbon emission technologies

名称	技术类型	技术成熟度	碳减排潜力/(Gt)	<i>c</i> /(\$·t ⁻¹)
生物质能结合碳捕集与封存技术	技术	示范	100~1 170	15~85
直接空气捕集与封存	技术	示范	108~1 000	135~345
强化矿物风化	强化自然过程	基础研究	100~367	50~200
土地管理与生物炭生产	强化自然过程	早期应用	78~1 468	30~120
海洋施肥与碱化	强化自然过程	技术研究	55~1 027	—
植树造林与再造林	自然过程	早期应用	80~260	5~50

1.2 DAC热力学基础

Lackner^[8]于2009年正式提出DAC的概念,是指以空气为CO₂的运输媒介,直接从40 Pa气体分压下富集CO₂的技术。经过一个理想过程,空气分离为纯CO₂和低CO₂分压空气,其中分离效率对应的自由能变化 $\Delta G_{sep}=19.4\sim 21.9$ kJ/mol。理论自由能需求与捕集效率的关系如图1所示。图中,*G*为自由能需求,*P'*为CO₂分压,90%的捕集率对应 $\Delta G_{sep}=21.2\sim 25.2$ kJ/mol。直接空气捕集与烟气捕集能耗的比较:

$$r_{FE} = \frac{\Delta G_{sep,a}}{\Delta G_{sep,f}} = \frac{T_a \ln(p'_a/p_0)}{T_f \ln(p'_f/p_0)} \quad (1)$$

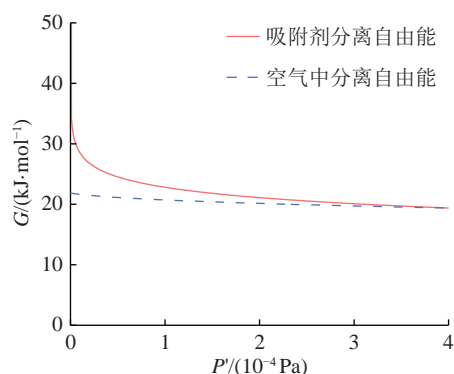


图1 从空气中分离CO₂的理论自由能需求

Fig.1 Theoretical free energy requirements for separating CO₂ from air

式中:*r*_{FE}为两者的自由能比,其值随温度*T*、CO₂分压不同在1.06~1.85变动;*p*₀为大气压。DAC的能耗不会大幅增加,其热力学可行性已被研究者广泛认可^[9]。

1.3 溶液吸收与固体吸附

与烟气捕集12 kPa的CO₂分压相比,空气仅40 Pa的CO₂分压使膜分离、低温分离方法受到限制,由于溶液吸收与固体吸附对低分压CO₂具有较好的适应性,已成为DAC的主流方案^[10]。以乙醇胺有机胺溶液为基础的化学吸收工艺已在烟气捕集领域得到广泛应用^[11],但直接空气捕集的高气体处理量和低液气比,使得有机胺吸收技术存在胺液大量挥发、气相损失大、捕集成本显著增加等问题^[12]。

较之化学吸收,固体吸附避免了吸收液加热的高额潜热,在减轻设备腐蚀性、抗降解方面优势明显^[13]。直接空气捕集具有高气体处理量、气源相对清洁的特点,固体吸附技术可有效解决胺挥发、水损失关键问题。固体吸附剂主要包括碱/碱土金属基吸附剂、金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)类吸附剂、负载胺基吸附剂、变湿吸附剂等。

2 直接空气捕集 CO₂ 吸附剂

2.1 碱/碱土金属基吸附剂

碱/碱土金属的氧化物或氢氧化物,如 CaO、NaOH、Ca(OH)₂ 对 CO₂ 具有强亲和力. Nikulshina 等^[14] 利用热重实验分析固体 CaO/Ca(OH)₂ 吸附体积分数为 0.05% 的 CO₂ 的反应动力学,与 CaO 相比, Ca(OH)₂ 的产物层扩散阻力明显降低. 为了避免加热空气, Nikulshina 等^[15] 进一步探索 Na 基吸附剂在常温下碳酸化的可能性, 4 h 反应后固体 NaOH/Na₂CO₃ 的转化率分别为 9%、3.5%, Ca(OH)₂ 反应 1 h 的转化率为 70%, 但 Na 基材料的吸附速率降低 1~2 个数量级. 由此, 即便其捕集能耗与 Ca 基相比有大幅下降, 仍很难在实际中得以应用.

Veselovskaya 等^[16] 提出, 用多孔载体负载碱金属碳酸盐可有效提高吸附剂在超低 CO₂ 分压下的吸附性能. 在吸附温度为 25 °C、解吸附温度为 150~250 °C 的循环中, 负载质量分数为 6.8%~14.8% K₂CO₃ 的 γ -Al₂O₃、Y₂O₃ 复合吸附剂捕吸附容量(定义为每克吸附剂吸附 CO₂ 的饱和量, 单位为 mmol/g) 为 0.64~0.68 mmol/g, 介孔内碱性组分的均匀分布在一定程度上促进了 CO₂ 气相传质与其界面反应, 表明材料的解吸性能受多孔载体与碱性组分的共同影响. 同一团队 2021 年研究了 K 基材料以介孔 ZrO₂ 气凝胶为载体的吸附剂, 在 200 °C 以下实现完全解吸, 再生温度的降低有助于捕集能耗的进一步下降^[17].

2.2 MOFs 类吸附剂

MOFs 具有超高比表面积、可调纳米孔道、不饱和金属位点等特性, 使 MOFs 仅依靠物理吸附和孔径筛分即可从空气中捕获 CO₂^[18]. 水汽的存在大幅削弱物理吸附作用, HKUST-1、Mg-MOF-74 系列 MOFs 的载体在水汽作用下降解^[19-20]. 针对以上问题, 采用将物理吸附 MOFs 与化学吸附胺基耦合的方法, 考虑到常用 MOFs 如 M₂(dobdc) 的内部孔道过于狭窄, McDonald 等^[21] 提出利用配体扩展的方法实现胺基修饰. 结果表明, 材料吸附容量为 2.05 mmol/g 且经过 10 次变温再生循环后依然保持稳定, 结构分析显示, 胺基的引入造成 MOFs 微孔特性的剧烈变化, 如 N,N'-二甲基乙二胺负载 M₂(dobdc) 的比表面积可由 3270 m²/g 减小至 70 m²/g.

从传质优化的角度出发, Lee 等^[22] 选用分

子尺寸更小的乙二胺(en)进行胺基修饰, 产物 en-M₂(dobdc) 2.83 mmol/g 的吸附容量为目前报道中的最高值, 但 5 次变温再生循环后容量衰减 8%, 反映出小分子嫁接的不稳定性. Guo 等^[23] 报道了 Ni 基 MOFs 复合聚丙烯酸酯的材料, 通过在界面富集金属离子和有机配体以及非均相结晶, 在大孔表面形成独特的双骨架结构, 吸附速率较复合之前提高 2.42 倍, 2000 次循环后降解率为 1.3%.

关于 MOFs 的研究尚处于起步阶段, 其原材料成本存在不确定性(7~105 \$/kg), 虽然在短时间内实现规模生产存在一定难度, 但是其发展潜力与可提升空间较大, 未来应在官能团嫁接稳定性、金属基的选择、改善材料降解性等方面进行更为深入的研究.

2.3 负载胺基吸附剂

2002 年以来, 越来越多学者关注于将胺类作为 CO₂ 吸附活性组分, 并将其负载于多孔载体以制成固态胺材料^[23]. Belmabkhout 等^[24] 于 2010 年报道将聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI) 有机胺负载于硅基多孔载体用于直接空气捕集, 材料吸附容量达 0.98 mmol/g 且在 150 °C 惰气吹扫下实现完全再生. 与烟气 CO₂ 捕集的醇胺溶液类似, 固体胺基与 CO₂ 反应的化学机理为在无水条件下, 伯胺(RNH₂)与仲胺(R₁R₂NH)以化学计量数 2:1 与 CO₂ 反应, 叔胺(R₁R₂R₃N)无 CO₂ 反应活性; 在有水条件下, 伯胺、仲胺与叔胺均可以以化学计量数 1:1 与 CO₂ 反应^[25].

普遍认可的负载胺基吸附剂分类方法, 是根据胺基官能团与载体的结合方式将其分为 3 类: I 型为胺基以物理浸渍方式负载于载体, II 型为通过胺基与载体表面形成共价键将其化学嫁接于载体, III 型为胺单体以原位聚合方式嫁接于载体^[26].

针对负载胺基吸附剂, Sanz-Pérez 等^[26] 总结吸附容量、吸附动力学、低压降、可行的再生方式与材料寿命等 5 大技术要点, 根据上述要点从以下 4 个方面介绍负载胺基吸附剂的发展现状.

2.3.1 吸附容量与胺效率 CO₂ 吸附容量是衡量材料性能的首要指标. 对于 I 型负载胺, 聚胺与多孔载体表面以分子间力或较弱的氢键相互作用, 可用于负载的聚胺种类丰富且负载率较高, 其中, PEI 因其低挥发性和较高的胺基占比成为聚胺的主要选择^[24-26]. Zhang 等^[27] 研究 PEI 性质(线性-ln 或支化-br)对吸附剂捕集性能的影响: 与低分子量 PEI-ln 和高分子量 PEI-br 相比, 低分子量

PEI-br 材料的吸附容量较高且胺基不易流失. Rim 等^[28] 将具有 PEI 功能的类液体纳米颗粒有机杂化材料掺入壳材料中, 由于溶剂浸渍作用, 提供给 CO₂ 的反应表面积大幅增加, 使材料动力学比之前提高 50 倍. 在质量分数为 49% 的最佳负载率、吸附温度 50℃ 下, 20 次变温再生循环后材料仍表现出较好的热稳定性.

增加胺基负载是提高材料吸附容量的手段之一. 胺效率定义为吸附 CO₂ 与胺(以氮元素计)的摩尔比, 实验研究中用来衡量胺基官能团的实际利用率.

I 型固体胺基吸附剂多以 SiO₂、多孔 Al₂O₃、介孔分子筛为载体, 由于物理吸附作用, CO₂ 吸附容量总体较为可观, 但材料整体的稳定性较差. 温度、湿度环境条件对固体胺的实际捕集效果有重要影响, 如胺基吸附 CO₂ 为放热反应, 温度升高时材料受热力学约束吸附容量下降, 材料的热稳定性、抗流失性须进一步提高. 由于 PEI 分子较高的表面张力, 在中高负载率时倾向于相互聚集而不与载体孔壁相互作用, 胺聚集体内部位点反应受限, 改善 PEI 在载体内的分散特性是提高容量的重要手段^[29].

II 型负载胺通常由氨基硅烷在非水体系中化学嫁接到预处理的 SiO₂ 表面进行制备, 也可通过氨基硅烷与四乙氧基硅烷的 SiO₂ 前驱物共聚形成, 所嫁接的胺分子与载体表面通过 Si-O-Si 共价键联结, 热稳定与抗流失性均优于 I 型. II 型负载胺吸附剂载体选择较之 I 型更为多样, 为了方便气相传质载体多为多孔材料. 由于位阻效应及其他原因, II 型的固体胺嫁接密度较低, 使得吸附容量较之 I 型有所下降.

为了结合 I 型固态胺高负载与 II 型固态胺高稳定性的优势, Choi 等^[30] 采用酸催化下的开环聚合在分子筛表面原位化学键合乙烯亚胺制备超支化 III 型吸附剂, 其化学结构类似 PEI 通过化学键与载体联结, 在 25℃ 时 CO₂ 吸附容量随胺负载由 0.16 mmol/g 线性增加至 1.72 mmol/g. Liu 等^[31] 的改进方案为在 APS 嫁接大孔 SiO₂ 的基础上, 利用端基胺位点与 N-羧基-环内酸酐原位聚合开发高胺密度(10.98 mmol N/g)的 III 型材料, 50℃ 下捕集容量为 2.65 mmol/g, 同时胺效率提高至 0.24.

II 型胺基吸附剂会发生化学反应, 且对 CO₂/N₂ 或 CO₂/O₂ 的选择性极高, 但胺基亲水性较强, 因此不可忽略空气中水汽对 CO₂ 吸附的影响. Goep-

pert 等^[32] 发现在 67% 相对湿度(relative humidity, RH)环境下, 质量分数为 33%PEI 浸渍的介孔硅吸附容量较之原先增加 50%, 但当胺负载提高至 50% 时, 由于水汽的孔内凝结与孔道阻塞反而造成容量的下降, 水汽对 CO₂ 吸附的阻滞机制还包括水分子竞争吸附、毛细凝聚、空间位阻等.

2.3.2 动力学与载体选择 负载胺基吸附动力学的影响因素包括 CO₂ 由外界向吸附剂扩散的传质效果、胺官能团类型、化学反应的本征速率等. 有关 DAC 的动力学研究尚无统一标准, 为了便于不同吸附剂间的评价, 半定量的动力学指标——半吸附时间(adsorption half-time)已普遍用作直接 DAC 动力学评估, 其定义为 CO₂ 吸附达到饱和容量的 50% 所需时间. Wang 等^[33] 考察分散剂添加对 PEI 负载介孔碳的吸附动力学影响, 在质量分数为 55% 的胺负载率下添加质量分数为 5% 的 Span80, 可使吸附速率提高 53%. 由于模型失活因子减小, 促进分散剂对胺负载层的气相扩散, 添加胺基硅烷在稳定 PEI 的同时可将半吸附时间由 309 min 缩短至 196 min.

如图 2 所示, 常用于负载胺基的多孔载体有复合金属氧化物(mixed metal oxides, MMOs)^[34]、有机硅纳米管^[35]、分级多孔硅^[36]、介孔碳^[33]、多孔树脂^[37]、纳米纤维素^[38]等. 44%(质量分数)PEI 负载的纳米纤维素在 25℃, 80% RH 时半吸附时间为 10.6 min, 对应的 CO₂ 吸附绝对速率为 105 μmol/(g·min), 超出相同胺负载率的分子筛 1 个数量级以上, 原因主要是微米级孔内气相传质得到优化^[39]. Zhu 等^[34] 发现对于一类以 MMOs 为载体的物理型负载胺, 当负载率不超过 50%(质量分数)时, 胺基可由镁-铝 MMOs 纳米薄层的边缘向外生长, 保留大量供 CO₂ 传质的孔道, 90 min 吸附速率增至 18.3 μmol/(g·min).

半吸附时间虽已普遍作为描述材料吸附动力学的参数, 但此方法较为简单和粗略, 不能详细分析吸附过程中的阻力分布, 无法优化材料吸附动力学性能. 针对上述问题, 聚焦于变湿再生技术吸附 CO₂ 同时有水分交换的特点, Wang 等^[39-43] 提出并发展基于“载体膜-单颗粒”的新型复合缩核吸附模型, 如图 3 所示. 图中, C₁、C₂、C₃ 分别为支撑层外表面、树脂颗粒外表面、吸附剂未反应表面的 CO₂ 体积分数. 改进后的缩核模型将 CO₂ 吸附过程分为 4 个步骤, 即气膜扩散、负载层扩散、产物层扩散及化学反应, 各自建立控制方程用于

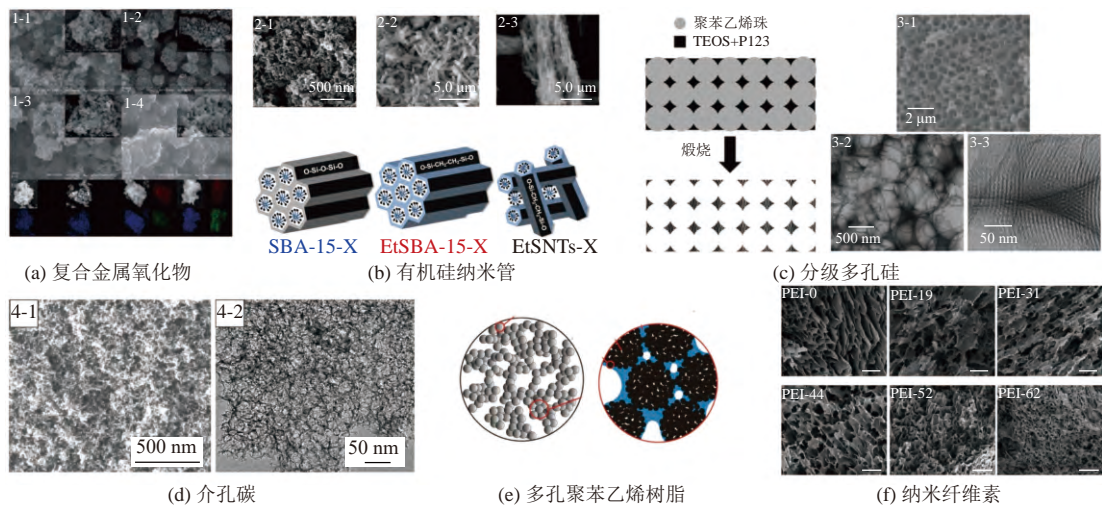


图 2 用以负载胺基的多孔载体^[33-38]

Fig.2 Porous carrier used to load amine

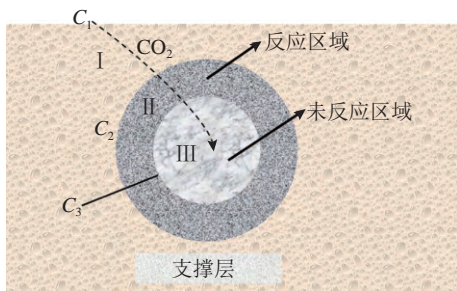


图 3 吸附剂侧传质示意图

Fig.3 Schematic of sorbent side mass transfer

定量分析吸附过程中各部分的阻力分布,更加有效地刻画在变湿吸附过程中,界面水对扩散及化学反应动力学的影响规律.

2.3.3 再生方式与能耗 负载胺基吸附剂的再生通常包括变温再生 (temperature swing adsorption, TSA)、变压再生 (pressure swing adsorption, PSA)、真空再生 (vacuum swing adsorption, VSA)或上述

技术的组合,如变温-真空再生 (TVSA)^[44-45].针对空气超低 CO₂ 分压, Rahimi 等^[46]指出采用 PSA 技术将在压缩 N₂、O₂ 的非目标气体上消耗大量能量, TSA 技术中热量输入主要作用于固体,与 CO₂ 源浓度无明显关联.此外,基于可再生能源驱动的电化学再生技术近来也受到广泛关注,电化学再生技术具有再生速率快、不依赖热能或机械能、装置紧凑等特点,可以很大程度发挥空气 CO₂ 捕集技术的灵活性.

如图 4 所示为基于 TVSA 的 DAC 工艺. Stampi-Bombelli 等^[47]对蒸汽辅助 4 步 TVSA 循环的模拟分析结果表明,蒸汽作为加热和吹扫的介质附加了一定的再生热耗,但在降低电耗、提高解吸动力学与 CO₂ 再生浓度方面具有显著优势. Sinha 等^[48]考察 5 步 TVSA 蒸汽吹扫再生工艺的能耗: CO₂ 吸附完成后体系抽真空除氧 (<4%), 通过蒸汽快

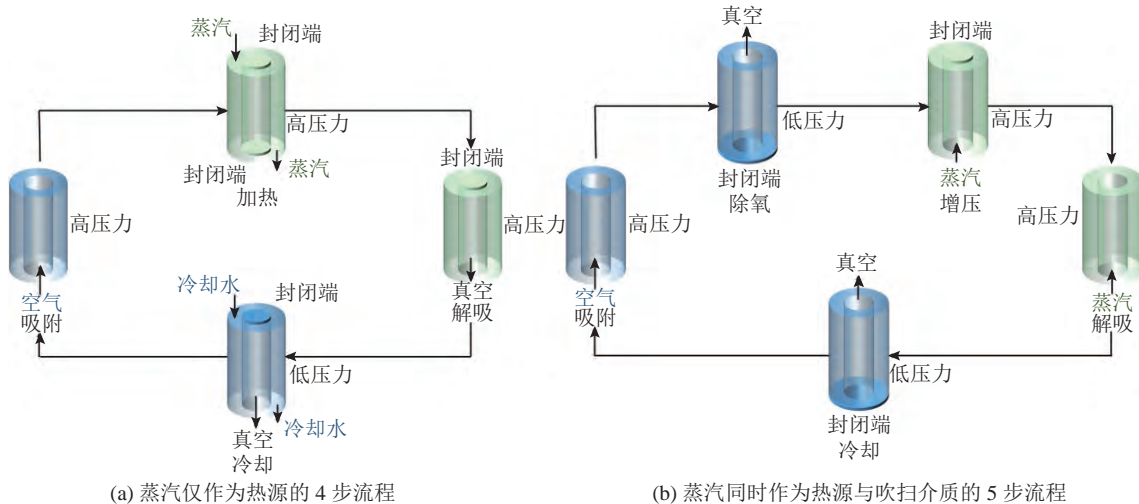


图 4 基于变温-真空再生的直接空气捕集工艺

Fig.4 Direct air capture process based on temperature-vacuum swing adsorption

速增压并加热吸附剂以解吸CO₂, 高温吸附剂在真空下冷却并进入下一次循环. 抽真空步骤在TVSA流程中不仅可产生较大的CO₂分压差以促进材料解吸, 还使吸附剂及再生CO₂与空气隔离, 有利于保持产品气纯度与吸附剂稳定性.

2.3.4 热稳定性与抗降解 鉴于TSA的广泛应用, 吸附剂在连续循环中的热稳定性成为吸附剂选择的重要依据. 硅基载体在TVSA蒸汽作用阶段存在孔道结构明显恶化问题, Chaikittisilp等^[49-50]采用结晶度更高、亲水性更弱的Al₂O₃载体改善蒸汽吹扫再生时的稳定性, 在干燥惰性气吹扫再生的多次循环下, PEI负载的介孔SiO₂与介孔Al₂O₃均无明显容量下降, 而经24 h 105 °C的蒸汽处理后, Al₂O₃载体的吸附剂吸附容量衰减25.2%, 远低于SiO₂载体的81.3%.

由于空气中的氧体积分数(21%)显著高于烟气(<5%), 高温下的氧化降解是负载胺失效的重要原因, 如支化PEI在21%氧体积分数下, 对应70 °C和110 °C的CO₂吸附容量衰减分别为33%、

70%, 在同等温度下5%氧体积分数对应的吸附容量衰减分别为1%、8%.

2.4 变湿吸附剂

2.4.1 变湿吸附技术简介 2009年, Wang等^[51]报道了一类强碱性的季铵型离子交换薄膜, 通过特殊的变湿吸附过程(moisture swing adsorption, MSA)可实现CO₂直接空气捕集与再生. 与碱金属基或固态胺基吸附材料相比, 变湿吸附全过程可在常温环境下进行, 利用水的蒸发自由能作为CO₂再生的能量来源, 主要优点是界面对CO₂具有较高的结合能, 且界面水对CO₂的吸附影响可控, 通过改变环境中的水汽分压力可实现CO₂气体的吸附-脱附过程. 如图5所示为变湿吸附原理示意. 图中, R为3个甲基. 变湿吸附反应原理主要包括3个步骤: 1) 在干燥环境下, 吸附剂表面的碱性基团吸附CO₂; 2) 当吸附剂位于较高湿度环境下或水合度较高时CO₂释放; 3) 解吸后的CO₂可利用或封存; 湿润的吸附剂通过干燥再生, 重新获得CO₂吸附能力.

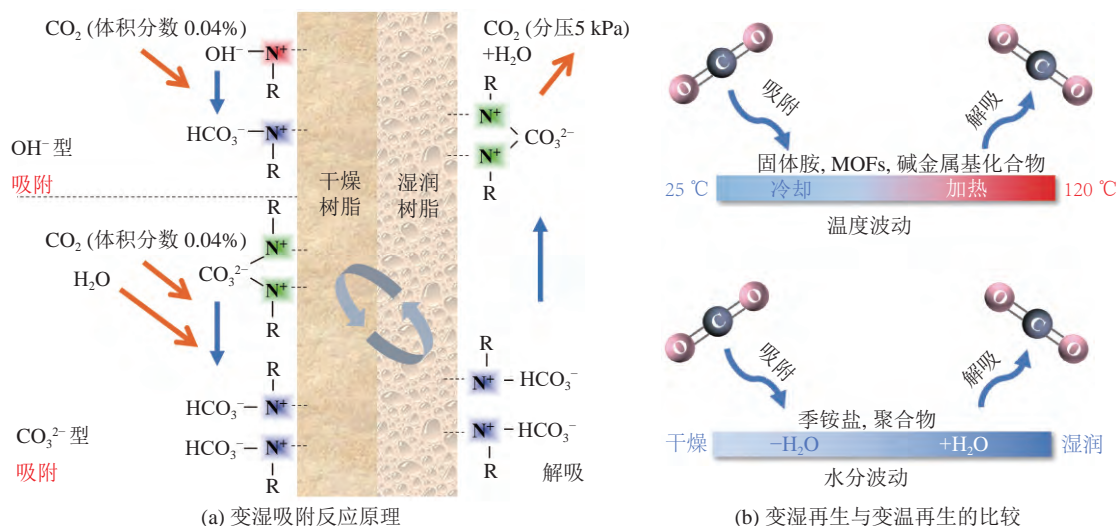


图5 变湿吸附原理示意图

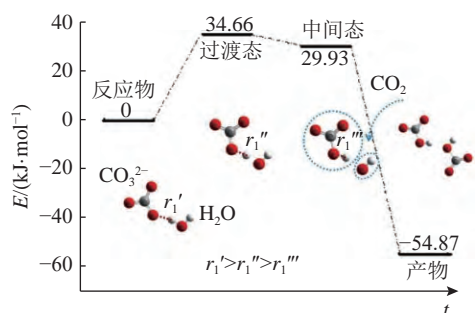
Fig.5 Principle of moisture swing adsorption

与传统的烟气捕集不同, 变湿吸附采用的材料、反应器结构及工艺流程是针对空气中超低CO₂分压、复杂湿度环境、移动式排放源等特性单独设计开发的. 图5(a)中R为季铵阳离子基团, 其以共价键与骨架连接, 并以离子键配对碱性阴离子如CO₃²⁻、OH⁻形成的聚合物通过独特的变湿吸附过程从空气中捕获CO₂.

2.4.2 界面水在吸附热、质耦合中的多重机制

Quinn等^[52]推测季铵盐水合物强CO₂亲和力来源于阴离子(如F⁻)与周围水分子间形成氢键的质

子转移与强碱性的OH⁻的生成, 但并未给出直接证据. Wang等^[53]提出利用密度泛函理论解析在界面水作用下, 季铵聚合物与CO₂反应的微观机理, 模拟结果显示阴离子是负电荷与最高占据轨道中心, 并成为CO₂反应的活性位点, 以阴离子为考察重点也成为后续模拟工作的指导方向. 如图6所示, E为反应物对应状态的能量, t为反应历程, r₁[']、r₁["]、r₁["]为不同的氢键键长, 阴离子与水分子间形成的强氢键成为质子转移的前驱体, 吸附反应路径为H₂O质子转移→形成OH⁻→吸附CO₂.

图 6 CO_2 变湿吸附反应路径Fig.6 Reaction path of CO_2 moisture swing adsorption

Wang 等^[54]通过对多元吸附热力学本质的深入探究,构建“吸附剂- H_2O - CO_2 ”多元吸附热力学模型,该模型从热力学上直观揭示:界面水对 CO_2 吸附能的改变机制在本质上是利用 H_2O 的蒸发自由能.通过微量热实验对 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的耦合吸附热进行精确量化,发现 CO_2 吸附伴随的界面水迁移以及由此导致的“自冷却吸附”现象.Wang 等基于构建的多元吸附热力学循环体系,定量获得 CO_2 吸附前后水合能的差异揭示:界面水向外迁移并大量吸热的内在机理是 CO_2 吸附所造成的界面疏水性增强.多元吸附过程中自冷却现象的发现及其机理的揭示,丰富了变湿吸附的热、质迁移理论,为吸附剂材料的优化设计提供了新思路.

2.4.3 物理复合型季铵吸附剂 变湿吸附最早所用材料是以凝胶型季铵树脂为活性组分的商业化离子交换薄膜.树脂颗粒经破碎与粘结剂混合热压,得到异相结构的离子交换薄膜^[55].凝胶树脂在干燥条件下无明显孔结构,经热压后树脂颗粒与惰性基体结合十分紧密,不利用气体的流通.根据两者溶胀性和热膨胀率的不同,Wang 等^[51]提出通过 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理促使树脂与基体间形成永久性间隙,改性后比表面积由不到 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 增至约 $2\text{ m}^2/\text{g}$.吸附薄膜在较低湿度、 CO_2 体积分数 0.04% 下的吸附容量为 0.75 mmol/g (配对 CO_3^{2-})和 1.60 mmol/g (配对 OH^-),饱和度与官能团利用率均超过 90% .无额外热量输入、仅以液态水实现材料再生可将 CO_2 浓度富集大于 2 个数量级.

为了解决热压法中树脂与基体没有间隙的问题,流延法(tap casting)、浸涂法(dip coating)被用来替代热压法制薄膜^[56].Shi 等^[56]在四氢呋喃溶剂体系中,以PVC为基体、 $44\sim 74\text{ }\mu\text{m}$ 粒径的凝胶型季铵树脂为活性组分通过浸涂法制备异相吸附薄膜,其厚度仅为 0.1 mm ,经水热处理后,薄膜对体积分数 0.04% 的 CO_2 的半吸附时间缩短至

31.8 min .由于膜厚的降低、树脂与基体间隙扩大提高了水扩散速率,异相膜动力学较之商业膜提高超过 3 倍.

溶液静电纺丝技术可以进一步降低活性组分的物理尺寸,Armstrong 等^[57]以聚苯乙烯为基体、凝胶型季铵树脂为活性组分,通过静电纺丝技术制备季铵树脂-聚苯乙烯复合纤维.独特的空间网状结构显著提高吸附速率且保持超过 90% 的官能团效率.但考虑到溶液可纺性,季铵比例一般不高于 40% ,与薄膜树脂季铵比例最高可达 70% 相比,该类材料吸附容量受到较大限制.

2.4.4 化学嫁接型季铵吸附剂 吸附反应过程中的扩散项包括外扩散和内扩散,其中外扩散的研究多为反应器设计,内扩散的研究主要与吸附剂自身的结构性质有关.活性组分-间隙-基体结构中树脂颗粒内扩散系数往往比外扩散低 $2\sim 3$ 个数量级,再进一步减小颗粒尺寸易造成树脂剥落,如何改善固相结构性质、强化内扩散过程是季铵吸附剂发展的方向之一.

Wu 等^[58]以含有丰富微孔的炭黑替代聚苯乙烯用作季铵修饰的载体,负载质量分数为 52.3% 的炭黑在 $20\%\text{ RH}$ 环境吸附及 $90\%\text{ RH}$ 环境解吸过程中循环容量保持 0.14 mmol/g ,虽然略低于凝胶树脂 0.19 mmol/g 的吸附容量,但是吸附速率是原先的 $2\sim 3$ 倍.孔结构分析指出,季铵嫁接在炭黑的微孔与介孔表面形成约 23.7 nm 的薄层,高于有机胺负载层的 10 nm ,比表面积由 $223\text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $21\text{ m}^2/\text{g}$.由此可见,嫁接季铵基团后的气相扩散受到孔尺寸降低的约束,同时在水汽作用下,微孔内发生的毛细凝聚和蒸发可能给 CO_2 的扩散带来额外附加的传质阻力.

在可控自由基聚合过程中,采用胶体晶体模板可以实现季铵聚合物体系的大孔结构构筑.以PMMA胶体球或 SiO_2 颗粒/表面活性剂液滴为模板,合成的材料比表面积和平均孔径分别为 $17、6.2\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $480、830\text{ nm}$,孔隙率均超过 74% ,体现大孔特征.变湿循环吸附容量提高至 $0.37、0.49\text{ mmol/g}$,吸附速率也较凝胶树脂提高 5 倍和 10 倍.

不同于大孔结构,Wang 等^[59]通过将季铵官能团嫁接到具有高比表面积的介孔聚合物上,成功开发具有超高变湿吸附动力学的吸附剂,其制备路线如图7所示.对季铵基团的功能化设计使其通过介孔高效传递到活性取代位点,半吸附时间 2.9 min 实现超高动力学,是DAC吸附剂中的

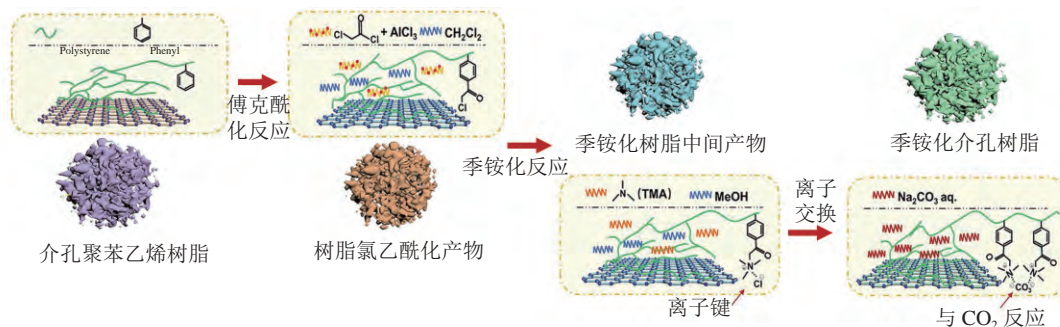


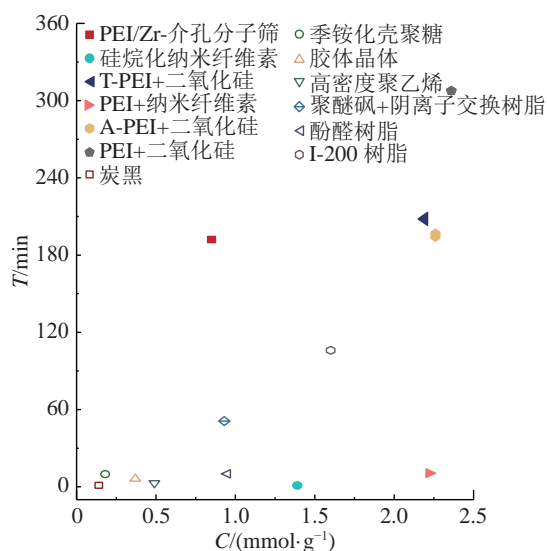
图7 季铵功能化介孔吸附剂制备路线

Fig.7 Preparation of quaternary ammonium functionalized mesoporous adsorbents

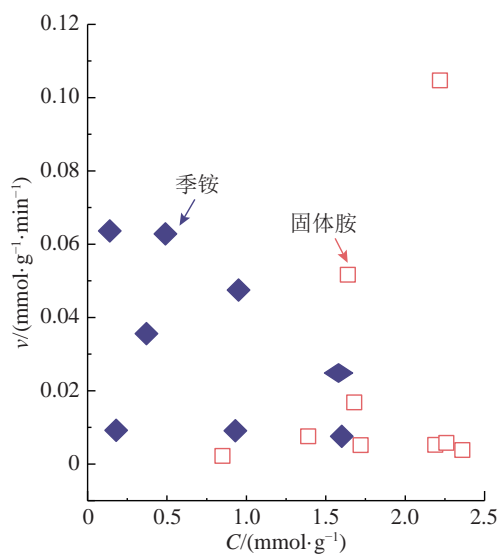
高值. 研究发现, 具有均匀圆柱形孔结构的吸附剂具有较高的官能团效率和吸附容量, 可以通过介孔内水的毛细凝结调控孔结构, 调节吸附剂的变湿吸附性能. 季铵化介孔聚合物的成功制备对于DAC吸附剂的大规模部署具有重要意义.

生物质材料如纤维素、壳聚糖表面含有丰富的活性羟基, 可通过醚化、氧化或接枝等化学反应引入CO₂活性吸附基团. Song等^[60]以壳聚糖为基体, 制成的季铵壳聚糖吸附剂在20℃、3%RH吸附、95%RH解吸的循环容量为0.18 mmol/g, 温度对于吸附动力学的影响很大, 如温度由10℃增至30℃时, 半吸附时间由20.7 min缩短至6.9 min, 分析显示温度对CO₂、H₂O的扩散具有促进作用, 体现了多孔结构在吸附过程中的重要性. Hou等^[61]以竹纤维素为基体制备的低取代度纤维素醚具有疏松的物理结构和气相通道, 47.36 kJ/mol的吸附热较之胺基纤维素更低, 饱和度超过90%, 半吸附时间5.8 min与容量相当的同类型材料相比缩短15.9%, 并发现CO₂吸附量以60%~70%RH为节点随相对湿度增加呈现先增后减的趋势.

比较变湿吸附中季铵材料和变温吸附中负载胺材料的DAC性能, 结果如图8所示. 图中, T 为半吸附时间, v 为平均半吸附速率, C 为CO₂吸附容量, 实心标识为固体胺类, 空心标识为季铵类, 除IER/PES为碳酸根型外其他均为氢氧根型. 季铵吸附剂的动力学较之负载胺有所提升, 半吸附时间普遍较短, 但其吸附容量明显偏低. 对于凝胶树脂材料, 惰性组分的比例过高是影响其吸附容量的原因, 对于季铵类变湿材料来讲, 基体可修饰位点密度低、内部孔结构不完善是共性问题. 综合考量吸附容量与吸附速率, 结果显示: 具有中等吸附容量的负载胺材料吸附速率最高, 说明活性位点密度与气相传质的制约关系; 季铵材料



(a) 半吸附时间与CO₂吸附容量关系



(b) 平均半吸附速率与CO₂吸附容量关系

图8 用于直接空气捕集固体吸附材料性能对比

Fig.8 Capacity comparison of solid adsorption materials for direct air capture

存在吸附容量与吸附速率的负相关性, 说明在以构筑多孔结构为目标的过程中, 难以很好地兼顾季铵嫁接密度与材料吸附速率.

3 直接空气捕集工程示范与经济性

3.1 DAC 示范项目情况

在 DAC 不断发展的 20 多年中,有诸多公司、高校的研究机构着眼于放大实验室成果,从小试、样机、中试逐步形成成型商业工厂的 DAC 示范规模. Carbon Engineering、Climeworks 公司起步较早,均已建立商业示范级的工厂, Carbon Engineering 与其合作公司计划于 2023 年建立第一个大型的

商业工厂,每年捕获多达 1 Mt CO₂ 用于提高石油采收率. Carbfix 公司于 2017 年建立世界上最大的 DAC/增强风化耦合系统,并与 Climeworks 公司达成突破性协议,将在冰岛的 ON POWER 地热园区建立年捕集量 4 000 t 的工厂.浙江大学开发 30 kg/d 级用于温室大棚的小型 DAC 样机,采用变湿再生工艺,实现从空气气源中高效捕集、浓缩 CO₂ 并供给农业温室大棚的集成设备和工艺.部分直接空气捕集示范项目的相关情况如表 2 所示.表中, E_{DAC} 为捕集能耗(以 CO₂ 计).图 9 给出部分公司直接空气捕集示范装置或其工作原理的示意图.

表 2 直接空气捕集示范项目情况
Tab.2 Direct air capture demonstration projects

研究机构	地点	年份	规模	循环过程	吸附/吸收剂	捕集量	$E_{\text{DAC}}/$ (GJ·t ⁻¹)	$c/$ (\$·t ⁻¹)
Carbon Engineering ^[62]	加拿大	2015	中试试点	TSA	高温溶液吸收(KOH)	1 t/d	10	—
Carbon Engineering ^[62]	加拿大	2017	中试试点	TSA	高温溶液吸收(KOH)	捕获的CO ₂ 用于 生产液体燃料, 产量为1桶/d	—	—
Carbon Engineering ^[62]	加拿大	2023 (预计)	商业工厂	TSA	—	1 Mt/a	—	35 \$/t用于提高 石油采收率, 50 \$/t用于封存
特温特大学	荷兰	2019	样机	TSA	商业胺基聚合物 LewatitVPOC1065	0.004 t/d	2.1~4.5	150~200
Climeworks ^[63-64]	瑞士	2011	样机	TVSA	氨丙基嫁接NFC	2.47 t/d	—	92
Climeworks ^[63-64]	德国	2014	中试试点	TVSA	固体胺	80%捕获的 CO ₂ 转化合成柴 油	—	—
Climeworks ^[63-64]	瑞士	2017	商业装置	TVSA	—	900 t/a	—	—
Oy Hydrocell	芬兰	2018	小试装置	TVSA	氨丙基嫁接NFC	0.003 8 t/d	—	92
Carbfix	冰岛	2017	商业工厂	TVSA	世界上最大DAC/增强风 化耦合系统	—	—	—
Climeworks + Carbfix	冰岛	2022 (预计)	商业工厂	TVSA	—	4 000 t/a	—	—
渥太华大学、 莫纳什大学 ^[65-66]	澳大利亚	2020	样机	TVSA	MOF/聚合物纳米复合物 涂覆	0.001 t/d	5.76	35~350
Global Thermostat、 佐治亚理工学院 ^[67]	美国	2018	商业工厂	S-TSA	胺基蜂窝陶瓷、MOF	10.96 t/d	5.83~7.9	60~190
苏黎世联邦理工学院、 莫纳什大学、上海交通大学	—	2020	实验室	S-TVSA	固态胺	—	2.3~7.6	—
哥伦比亚大学、 亚利桑那州立大学、浙江大学	—	—	样机	MSA	阴离子交换树脂	—	—	121.3

3.2 DAC 技术经济性

对于 DAC 的技术经济性,成本分析内容包括投资成本、CO₂ 捕集运行成本、CO₂ 解吸与材料再生运行成本以及材料损耗与系统维护成本等,整体性研究中还应计入 CO₂ 压缩、运输与地质封存

相关成本,但研究方法尚未统一,缺乏系统性和完整性,不同学者间的分析结果并不完全一致,有待后续进一步完善.目前烟气 CO₂ 捕集的成本普遍为 30~100 \$/t^[5],直接空气捕集的成本差异性较大,为 30~1 400 \$/t 不等,如图 10 所示.图中,实



图 9 部分公司直接空气捕集示范装置或工作原理示意图

Fig.9 Direct air capture demonstration devices or working principle diagram of partial company

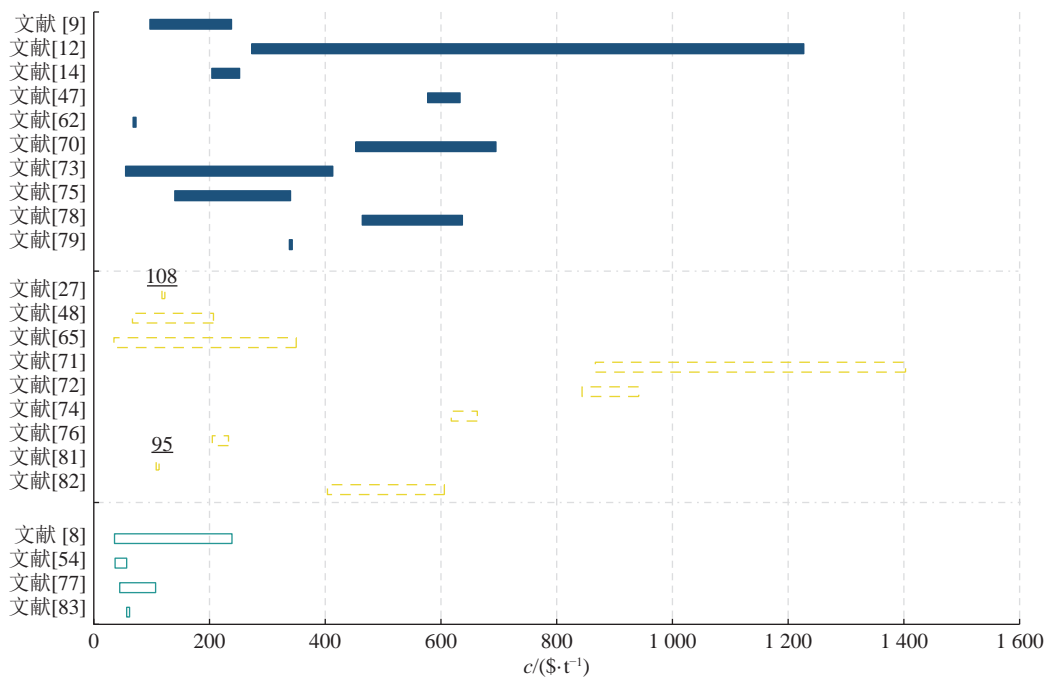


图 10 直接空气捕集技术成本对比

Fig.10 Cost comparison of direct air capture

心框、虚线框、实线框分别表示吸收法、变温再生吸附法和变湿再生吸附法,成本 c 按 GDP 平准指数折算至 2020 年^[62-83]。

美国物理学会 2011 年的报告指出,采用 KOH 吸收的 DAC 成本不低于 705 \$/t^[80]。2018 年,Keith 等^[62] 根据中试数据详细测算得出 KOH 溶液吸收空气 CO₂ 成本为 97~238 \$/t。利用吸附剂的 DAC 工艺研究尚处于起步阶段,Kulkarni 等^[81] 评估采用天然气发电与低品位热实现的蒸汽辅助再生 TVSA 流程的运行成本约 108 \$/t。Sinha 等^[48] 针对胺基 MOFs 吸附剂,计算得出投资的总捕集成本为 63~200 \$/t,成本上下限波动的原因在于 MOFs 作为新型材料,其制造成本 7~105 \$/kg 吸附剂范围内波动,不确定性较高。瑞士 Climeworks 公司^[82] 结合 600~900 t/a CO₂ 规模的商业示范装置运行情况报道的成本为 300~600 \$/t,并认为凭借规模化效益可降低投资成本,胺基 TVSA 吸附法捕集成本短期内即有望降至 200 \$/t 以下。

作为尚处于实验室研究的一项技术,变湿吸附因缺乏实际案例的工艺流程细节,难以就其进行详细经济性评估,Goldberg 等^[83] 在现有技术发展水平的基础上,结合未来规模化效益的初步考量认为 50~100 \$/t 是可期的技术成本,与其他 DAC 技术相比,变湿再生技术具有较为显著的成本优势。

4 结 语

因全球气候变暖带来的诸多环境问题引起全世界范围内对 CO₂ 排放的关注和思考,在“碳中和”愿景下 CO₂ 减排势在必行,DAC 依靠其土地需求小、布置灵活性的特点成为负碳排放技术的重要选择。自 1999 年 DAC 提出以来,研究者在吸附剂材料、吸附工艺设计优化研究中取得众多成果,其中以碱金属基吸收/吸附剂及有机胺负载吸附剂为代表的变温吸附技术发展至今仍未彻底解决高能耗、高成本问题。变湿吸附作为全新的再生机制,可以大幅降低碳捕集循环的理论能耗,但仍存在诸多不足。基于国内外学者的探索与研究,未来 DAC 吸附剂的发展需要关注以下几个方向。

(1) 碱金属基的吸附剂受较高再生能耗的制约,虽然有一定数量的示范级规模,但是进一步的发展受限于传统的再生方式。可以考虑采用新兴的再生技术(如电化学再生),以期降低整套系统的能耗。负载胺类吸附剂虽然可选择的胺

基材料和载体材料多样,但仍应从吸附容量、吸附动力学、低压降、再生方式、稳定性等方面综合考量,进一步开发高效的吸附剂。MOFs 作为新兴的材料,具有较大的发展潜力,但相关研究仍处于起步阶段,未来仍应着眼于材料本身,在官能团嫁接稳定性、金属基的选择、改善材料降解性等方面进行深入研究。

(2) 变湿吸附剂的相关研究长期受限于载体类型,材料的官能团密度和吸附容量普遍偏低,如何实现季铵官能团的高密度嫁接与活性位点的高效利用还有待探究;空气中 40 Pa 的超低 CO₂ 分压使得捕集过程中气相传质更为困难,传统的多孔构筑多聚焦于大孔,忽略介孔提供传质通道与微孔提供反应界面的作用,关于吸附剂的多孔构筑、表面官能团分布数量及形态等问题仍需进一步探索。

(3) 在变湿吸附循环中,为了解决由于吸附材料亲水性造成的再生过程高水耗及再生速率降低的问题,考虑从设计层面或工艺层面改善材料在复杂环境下的耐受性、调控材料的亲疏水性有待关注。

(4) 对于 DAC 的经济性分析,研究者的方法各不相同,相关的成本考虑也不完全一致,为了统一和便于后续分析比较,建议采用生命周期评价(life cycle assessment, LCA)、边学边做(learning-by-doing)多种分析方法结合,对 DAC 系统进行完整的技术经济评价,分析其碳减排潜力,为碳中和的实现提供重要理论支撑。

参考文献 (References):

- [1] SIEGMUND P, ABERMANN J, BADDOUR O, et al. The global climate in 2015–2019 [R]. Geneva: World Meteorological Organization, 2020.
- [2] MASSON D V, ZHAI P, PÖRTNER H O, et al. An IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [R]. Geneva: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018.
- [3] FRIEDLINGSTEIN P, O'SULLIVAN M, JONES M W, et al. Global carbon budget 2020 [J]. *Earth System Science Data*, 2020, 12(4): 3269–3340.
- [4] 中华人民共和国国务院新闻办公室. 政府白皮书: 新时代的中国能源发展 [R/OL]. (2020-12-21)[2021-03-01]. <http://www.>

- gov.cn/zhengce/2020-12/21/content_5571916.htm
- [5] International Energy Agency. Energy technology perspectives 2020 [R]. Paris: International Energy Agency, 2020.
- [6] MINX J C, LAMB W F, CALLAGHAN M W, et al. Negative emissions—part 1: research landscape and synthesis [J]. **Environmental Research Letters**, 2018, 13(6): 063001.
- [7] FUSS S, LAMB W F, CALLAGHAN M W, et al. Negative emissions—part 2: costs, potentials and side effects [J]. **Environmental Research Letters**, 2018, 13(6): 063002.
- [8] LACKNER K. S. Capture of carbon dioxide from ambient air [J]. **The European Physical Journal Special Topics**, 2009, 176: 93–106.
- [9] KEITH D W. Why capture CO₂ from the atmosphere? [J]. **Science**, 2009, 325(5948): 1654–1655.
- [10] 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(1): 31–52.
- [11] ROCHELLE G T. Amine scrubbing for CO₂ capture [J]. **Science**, 2009, 325(5948): 1652–1654.
- [12] KIANI A, JIANG K, FERON P. Techno-economic assessment for CO₂ capture from air using a conventional liquid-based absorption process [J]. **Frontiers in Energy Research**, 2020, 8(92): 1–13.
- [13] SHI X, 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.
- [14] NIKULSHINA V, GÁLVEZ M E, STEINFELD A. Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO solar thermochemical cycle [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2007, 129(1/3): 75–83.
- [15] NIKULSHINA V, AYESA N, GÁLVEZ M E, et al. Feasibility of Na-based thermochemical cycles for the capture of CO₂ from air: thermodynamic and thermogravimetric analyses [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2008, 140(1/3): 62–70.
- [16] VESELOVSKAYA J V, DEREVSCHIKOV V S, KARDASH T Y, et al. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Al₂O₃ composite sorbent [J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2013, 17: 332–340.
- [17] VESELOVSKAYA J V, DEREVSCHIKOV V S, SHALYGIN A S, et al. K₂CO₃-containing composite sorbents based on a ZrO₂ aerogel for reversible CO₂ capture from ambient air [J]. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2021, 310: 110624.
- [18] D'ALESSANDRO D M, SMIT B, LONG J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2010, 49(35): 6058–6082.
- [19] 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.
- [20] 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**, 2017, 375(2084): 1–11.
- [21] MCDONALD T M, LEE W R, MASON J A, et al. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmen-Mg₂(dobpdc) [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2012, 134(16): 7056–7065.
- [22] LEE W R, HWANG S Y, RYU D W, et al. Diamine-functionalized metal-organic framework: exceptionally high CO₂ capacities from ambient air and flue gas, ultrafast CO₂ uptake rate, and adsorption mechanism [J]. **Energy and Environmental Science**, 2014, 7(2): 744–751.
- [23] GUO M, WU H, LV L, et al. A Highly efficient and stable composite of polyacrylate and metal-organic framework prepared by interface engineering for direct air capture [J]. **Applied Materials and Interfaces**, 2021, 13(18): 21775–21785.
- [24] 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 and Engineering Chemistry Research**, 2010, 49(1): 359–365.
- [25] DIDAS S A, CHOI S, CHAIKITTISILP W, et al. Amine-oxide hybrid materials for CO₂ capture from ambient air [J]. **Accounts of Chemical Research**, 2015, 48(10): 2680–2687.
- [26] SANZ-PÉREZ E S, MURDOCK C R, DIDAS S A, et al. Direct capture of CO₂ from ambient air [J]. **Chemical Reviews**, 2016, 116(19): 11840–11876.
- [27] ZHANG H, GOEPPERT A, PRAKASH G K S, et al. Applicability of linear polyethylenimine supported on nano-silica for the adsorption of CO₂ from various sources including dry air [J]. **RSC Advances**, 2015, 5(65): 52550–52562.
- [28] RIM G, FERIC T G, MOORE T, et al. Solvent impregnated polymers loaded with liquid-like nanoparticle organic hybrid materials for enhanced kinetics of direct air capture and point source CO₂ capture [J]. **Advanced Functional Materials**, 2021, 31(21): 2010047.
- [29] HOLEWINSKI A, SAKWA-NOVAK M A, CARRILLO J Y, et al. Aminopolymer mobility and support interactions in silica-PEI Composites for CO₂ capture applications: a quasielastic neutron scattering study [J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2017, 121(27): 6721–6731.
- [30] 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 and Technology**, 2011, 45(6): 2420–2427.
- [31] LIU F Q, WANG L, HUANG Z G, et al. Amine-tethered adsorbents based on three-dimensional macroporous silica for CO₂ capture from simulated flue gas and air [J]. **ACS Applied Material and Interfaces**, 2014, 6(6): 4371–4381.
- [32] GOEPPERT A, CZAUN M, MAY R B, et al. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid

- adsorbent [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(50): 20164–20167.
- [33] WANG J, HUANG H, WANG M, et al. Direct capture of low-concentration CO₂ on mesoporous carbon-supported solid amine adsorbents at ambient temperature [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(19): 5319–5327.
- [34] ZHU X, GE T, YANG F, et al. Efficient CO₂ capture from ambient air with amine-functionalized Mg–Al mixed metal oxides [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(32): 16421–16428.
- [35] LIU L, CHEN J, TAO L, et al. Aminopolymer confined in ethane-silica nanotubes for CO₂ capture from ambient air [J]. *ChemNanoMat*, 2020, 6(7): 1096–1103.
- [36] KWON H T, SAKWA-NOVAK M A, PANG S H, et al. Aminopolymer-impregnated hierarchical silica structures: unexpected equivalent CO₂ uptake under simulated air capture and flue gas capture conditions [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(14): 5229–5237.
- [37] CHEN Z, DENG S, WEI H, 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 and Interfaces*, 2013, 5(15): 6937–6945.
- [38] SEHAQUI H, GALVEZ M E, BECATINNI V, et al. Fast and reversible direct CO₂ capture from air onto all-polymer nanofibrillated cellulose-polyethylenimine foams [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(5): 3167–3174.
- [39] WANG T, LIU J, HUANG H, et al. Preparation and kinetics of a heterogeneous sorbent for CO₂ capture from the atmosphere [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 679–686.
- [40] 刘军. 基于湿法再生的 CO₂ 吸附材料性能及应用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 46.
LIU Jun. Research on performance of CO₂ adsorption materials and utilization based on moisture swing technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016
- [41] 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: 46.
WU Yu-song. Research on formation and performance of porous resin adsorbent for direct air capture of CO₂ [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [42] 孙轶敏, 王涛, 刘军, 等. 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 Yi-min, WANG Tao, LIU Jun, et al. 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.
- [43] 徐懿瑶, 侯成龙, 王涛. 季铵型变湿再生材料 CO₂ 吸附热量迁移研究 [J]. *能源工程*, 2021(1): 54–62.
XU Si-yao, HOU Cheng-long, WANG Tao. The heat transfer of quaternary ammonium resin materials in the adsorption process [J]. *Energy Engineering*, 2021(1): 54–62.
- [44] ZHAO R, LIU L, ZHAO L, et al. Thermodynamic exploration of temperature vacuum swing adsorption for direct air capture of carbon dioxide in buildings [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 183: 418–426.
- [45] ZHU X, GE T, YANG F, et al. Design of steam-assisted temperature vacuum-swing adsorption processes for efficient CO₂ capture from ambient air [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 137: 110651.
- [46] RAHIMI, M, CATALINI G, PUCCINI M, et al. Bench-scale demonstration of CO₂ capture with an electrochemically driven proton concentration process [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(29): 16832–16843.
- [47] STAMPI-BOMBELLI V, SPEK M, MAZZOTTI M. Analysis of direct capture of CO₂ from ambient air via steam-assisted temperature-vacuum swing adsorption [J]. *Adsorption*, 2020, 26(7): 1183–1197.
- [48] SINHA A, DARUNTE L A, JONES C W, et al. Systems design and economic analysis of direct air capture of CO₂ through temperature vacuum swing adsorption using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg₂(dobpdc) MOF adsorbents [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(3): 750–764.
- [49] 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 and Fuels*, 2011, 25(11): 5528–5537.
- [50] SAKWA-NOVAK M A, JONES C W. Steam induced structural changes of a poly(ethylenimine) impregnated γ -alumina sorbent for CO₂ extraction from ambient air [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(12): 9245–9255.
- [51] WANG T, LACKNER K S, WRIGHT A. Moisture swing sorbent for carbon dioxide capture from ambient air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(15): 6670–6675.
- [52] QUINN R, APPLEBY J B, PEZ G P. Salt hydrates: new reversible absorbents for carbon dioxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(1): 329–335.
- [53] WANG T, GE K, CHEN K, et al. Theoretical studies on CO₂ capture behavior of quaternary ammonium-based polymeric ionic liquids [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(18): 13084–13091.
- [54] WANG T, HOU C, GE K, et al. Spontaneous cooling absorption of CO₂ by a polymeric ionic liquid for direct air capture [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(1): 3986–3990.
- [55] WANG T, LIU J, LACKNER K S, et al. Characterization of kinetic limitations to atmospheric CO₂ capture by solid sorbent [J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2016, 6(1): 138–149.
- [56] SHI X, LI Q, WANG T, et al. Kinetic analysis of an anion exchange adsorbent for CO₂ capture from ambient air [J]. *PLoS One*, 2017, 12(6): 1–12.

- [57] ARMSTRONG M, SHI X, SHAN B, et al. Rapid CO₂ 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.
- [58] WU D C, XU F, SUN B, et al. Design and preparation of porous polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 3959–4015.
- [59] WANG T, WANG X R, HOU C L, et al. Quaternary functionalized mesoporous adsorbents for ultra-high kinetics of CO₂ capture from air [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 21429.
- [60] SONG J, LIU J, ZHAO W, et al. Quaternized chitosan/PVA aerogels for reversible CO₂ capture from ambient air [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(14): 4941–4948.
- [61] HOU C L, WU Y S, WANG T, et al. Preparation of quaternized bamboo cellulose and its implication in direct air capture of CO₂ [J]. *Energy Fuels*, 2019, 33(3): 1745–1752.
- [62] KEITH D W, HOLMES G, ST ANGELO D, et al. A process for capturing CO₂ from the atmosphere [J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1573–1594.
- [63] GEBALD C, WURZBACHER J A, TINGAUT P, et al. Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO₂ capture from air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(20): 9101–9108.
- [64] VÁZQUEZ F V, KOPONEN J, RUUSKANEN V, et al. Power-to-X technology using renewable electricity and carbon dioxide from ambient air: SOLETAIR proof-of-concept and improved process concept [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 28: 235–246.
- [65] SADIQ M M, BATTEN M P, MULET X, et al. A pilot-scale demonstration of mobile direct air capture using metal-organic frameworks [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2020, 4(12): 2000101.
- [66] WIJESIRI R P, KNOWLES G P, YEASMIN H, et al. Desorption process for capturing CO₂ from air with supported amine sorbent [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(34): 15606–15618.
- [67] CHOI S, DRESE J, EISENBERGER P, et al. A new paradigm of anthropogenic CO₂ reduction: adsorptive fixation of CO₂ from the ambient air as a carbon negative technology [C]// **2009 AIChE Annual Meeting**. Nashville: [s. n.], 2009: 385–390.
- [68] YU Q, BRILMAN W. A radial flow contactor for ambient air CO₂ capture [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(3): 1080.
- [69] HOU C L, WU Y S, JIAO Y Z, et al. Integrated direct air capture and CO₂ utilization of gas fertilizer based on moisture swing adsorption [J]. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 2017, 18(10): 819–830.
- [70] DAGGASH H A, PATZSCHKE C F, HEUBERGER C F, et al. Closing the carbon cycle to maximise climate change mitigation: power-to-methanol vs. power-to-direct air capture [J]. *Sustainable Energy and Fuels*, 2018, 2(6): 1153–1169.
- [71] KREKEL D, SAMSUN R C, PETERS R, et al. The separation of CO₂ from ambient air: a techno-economic assessment [J]. *Applied Energy*, 2018, 218: 361–381.
- [72] FASIHI M, EFIMOVA O, BREYER C. Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 224: 957–980.
- [73] SAGUES W J, PARK S, JAMEEL H, et al. Enhanced carbon dioxide removal from coupled direct air capture-bioenergy systems [J]. *Sustainable Energy and Fuels*, 2019, 3(11): 3135–3146.
- [74] WIJESIRI R P, KNOWLES G P, YEASMIN H, et al. Technoeconomic evaluation of a process capturing CO₂ directly from air [J]. *Processes*, 2019, 7(8): 503.
- [75] ABANADES J C, CRIADO Y A, FERNÁNDEZ J R. An air CO₂ capture system based on the passive carbonation of large Ca(OH)₂ structures [J]. *Sustainable Energy and Fuels*, 2020, 4(7): 3409–3417.
- [76] MCQUEEN N, PSARRAS P, PILORGE H, et al. Cost analysis of direct air capture and sequestration coupled to low-carbon thermal energy in the united states [J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(12): 7542–7551.
- [77] VAN DER GIESEN C, MEINRENKEN C J, KLEIJN R, et al. A life cycle assessment case study of coal-fired electricity generation with humidity swing direct air capture of CO₂ versus MEA-based postcombustion capture [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(2): 1024–1034.
- [78] GENG Y, LI C, CAO Y, et al. Cost analysis of air capture driven by wind energy under different scenarios [J]. *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*, 2015, 4(2): 275–281.
- [79] ZEMAN F. Reducing the cost of Ca-based direct air capture of CO₂ [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(19): 11730–11735.
- [80] SOCOLOW R, DESMOND M, AINES R, et al. Direct air capture of CO₂ with chemicals: a technology assessment for the aps panel on public affairs [R]. [S.l.]: American Physical Society, 2011.
- [81] KULKARNI A R, SHOLL D S. Analysis of equilibrium-based TSA processes for direct capture of CO₂ from air [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(25): 8631–8645.
- [82] DEUTZ S, BARDOW A. Life-cycle assessment of an industrial direct air capture process based on temperature–vacuum swing adsorption [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(2): 203–213.
- [83] GOLDBERG D S, LACKNER K S, HAN P, et al. Co-location of air capture, subseafloor CO₂ sequestration, and energy production on the Kerguelen plateau [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(13): 7521–7529.