吸附法碳捕集技术的规模化应用和挑战

朱炫灿, 葛天舒*, 吴俊晔, 杨凡, 王如竹

上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200240

* 联系人, E-mail: baby_wo@sjtu.edu.cn

2021-01-04 收稿, 2021-02-16 修回, 2021-02-22 接受, 2021-02-23 网络版发表

国家自然科学基金(52006135)资助

摘要 实现2030年碳达峰和2060年碳中和是能源领域的当前决策和长远愿景, 为此必须更加紧密结合全球能源发展趋势及国家能源策略, 在碳捕集与封存领域投入研发力量. 近几十年来, 吸附法作为一种极具应用潜力的碳捕集技术得到了快速发展. 例如, 对高性能吸附剂的开发进行了大量探索; 适用于碳捕集的吸附循环过程得到了显著的发展; 先进的吸附剂结构和装置不断被提出; 将吸附过程与其他分离和/或反应过程进行耦合的复合吸附技术得到了广泛关注; 吸附法碳捕集技术的应用领域也得到了拓展. 为此, 本文介绍了各种吸附法碳捕集循环过程, 归纳总结了目前超出实验室级别装置(技术成熟度TRL5~7)的技术特点、分离性能、运行能耗和成本, 应用场合包括了燃烧后碳捕集、燃烧前碳捕集和直接空气碳捕集. 对吸附法碳捕集技术作了评述, 指出了其在未来发展中面临的机遇和挑战.

关键词 吸附, 碳捕集, 能耗, 中温变压吸附, 负排放

碳捕集与封存(carbon capture and storage, CCS)被认为是实现全球温升目标的关键技术之一. 根据政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)的推算, 为了在21世纪末将温升控制在 2°C 以内, 需要分别在2050和2100年之前达到每年10和25 Gt_{CO_2} 的碳捕集量, 以及800~3000 Gt_{CO_2} 的累计捕集量^[1]. 此外, 为了实现2和 1.5°C 的温升目标, 未来的碳排放预算分别为420和1170 Gt_{CO_2} . 按照每年40 Gt_{CO_2} 的排放速率计算, 预算将在10~30年后超支. 大部分IPCC的排放场景显示, 为了实现全球温升目标, 碳排放首先需要超支, 随后将过多的碳排放通过负排放技术消除, 这部分排放量约为400~800 Gt_{CO_2} . 为了应对气候变化, 中国提出了2030年前碳排放达峰和2060年前碳中和的行动目标. 然而, 当前有关CCS的商业项目推进仍然较为缓慢. 据统计, 截至2020年, 全球共有65座

大型CCS设施, 其中26座投入运营, 2座停止运营, 3座在建, 13座完成前期工程设计, 21座在早期开发阶段(<https://www.globalccsinstitute.com/resources/global-status-report/>). 碳捕集技术主要包括吸收法、吸附法、膜分离法、富氧燃烧和化学链燃烧. 在所有的碳捕集技术中, 只有燃烧后液胺吸收法实现了商业化运营^[2].

吸附法碳捕集技术在20世纪90年代早期作为溶剂吸收法的替代技术被提出^[3], 在近几十年来有了巨大的发展: (1) 寻找具有高 CO_2 吸附量、快速吸附动力学、良好的选择性和稳定性的吸附剂是研究热点之一. 对碳基材料、介孔二氧化硅、沸石等传统吸附剂和有机金属框架(metal organic framework, MOF)、水滑石、固态胺、聚合物、金属复合氧化物等新型吸附剂在不同领域下的碳捕集性能进行了大量探索^[4]. (2) 适用于碳捕集的吸附循环过程得到了显著的发展, 包括采用

引用格式: 朱炫灿, 葛天舒, 吴俊晔, 等. 吸附法碳捕集技术的规模化应用和挑战. 科学通报, 2021, 66: 2861~2877

Zhu X C, Ge T S, Wu J Y, et al. Large-scale applications and challenges of adsorption-based carbon capture technologies (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2861~2877, doi: 10.1360/TB-2021-0017

变温、变压、变湿、真空、蒸汽吹扫等多种再生手段或者组合^[5,6]。(3) 先进的吸附剂结构和吸附装置不断被提出, 例如中空纤维、整体式吸附器、径向床、流化床和移动床^[7,8]。(4) 将吸附过程和其他分离或者反应过程进行耦合的复合吸附技术得到了广泛关注^[9,10]。(5) 吸附法碳捕集技术的应用领域也从电厂燃烧前和燃烧后碳捕集向工业碳捕集和直接空气碳捕集(direct air capture, DAC)拓展^[11~13]。吸附法应用于碳捕集系统中存在着诸多技术优势: 吸附剂的工作条件覆盖了较宽的温度和压力范围, 因此可以应用于大部分捕集工况; 根据应用场景的不同, 吸附塔可以灵活地进行结构优化; 通过采用工业废料合成吸附剂可以提升吸附过程的可持续性; 吸附法相比于溶剂吸收法和富氧燃烧具有更低的运行成本, 相比于膜分离法和化学链燃烧具有更高的技术成熟度; 吸附法还可避免胺类溶剂在使用过程中产生的有毒和腐蚀性物质; 此外, 吸附法特别适用于极稀浓度(<1%)CO₂的分离和富集^[11]。

表1列出了吸附法可以应用的主要碳排放源。传统的燃烧后碳捕集是从燃料和空气燃烧后形成的烟气中分离CO₂的过程。其中, 燃料的种类和过量空气系数决定了烟气的总气量和干基CO₂浓度, 从天然气联合循环(natural gas combined cycle, NGCC)的3%~4%到煤粉锅炉电站和整体煤气化联合循环(integrated gasification combined cycle, IGCC)的14%不等。燃烧前碳捕集需要将燃料(煤、重油、残炭等)通过蒸汽重整或者部分氧

化转化成合成气或重整气, 脱碳后在燃气轮机中燃烧发电, 或者将CO通过水气变换(water gas shift, WGS)反应转化成CO₂和H₂, 随后进行脱碳。对后一种情况, 变换气中的CO₂浓度可以高达60%, 因此较易分离CO₂并同时得到高纯H₂作为能源载体或化工原料。但需要注意的是, 最初的燃料气化/重整过程运行成本较高。除了以上两种典型的捕集技术, 吸附法还可应用于炼钢厂、水泥厂、生物燃气、火炬气等排放源的碳捕集。近期, 基于吸附法的DAC作为一种极具潜力的负排放技术也得到了越来越多的关注。

目前, 吸附法碳捕集技术处在示范阶段, 为了提高其技术成熟度, 仍然需要进一步的研究和探索。例如, 针对现存的大量吸附剂, 亟须开发高通量计算方法实现吸附性能(吸附量、动力学、选择性、稳定性)和过程参数(CO₂捕集率、CO₂纯度、能耗、产率)的多目标优化。实验室合成的吸附剂通常为粉末形态, 当应用于规模化碳捕集系统中时, 需要发展低成本粉末成型工艺。为了构建更好的吸附/解吸循环, 需要对吸附床进行详细设计来实现更好的热集成以及气固传质和压降的优化。在系统层面, 缺乏对吸附法应用于电厂和工业碳捕集的运行能耗和成本的详细技术经济性分析。此外, 还应搭建更多的吸附法碳捕集示范装置来获得工程经验。为此, 本文介绍了各种碳捕集规模化应用背景下的吸附循环过程, 并对现有吸附法碳捕集中试装置的技术特点、分离性能、运行能耗和成本进行了分析,

表1 可用于吸附法碳捕集的典型排放源组分^[14]

Table 1 Typical components of emission sources for adsorption-based carbon capture^[14]

组分	烟气					生物燃气			合成气		空气
	煤粉燃烧	垃圾焚烧	IGCC	NGCC	水泥窑	家庭垃圾	农业废物	农业食品工业废物	Wabash River 煤气化项目	Tampa IGCC电站	
O ₂ (vol/vol)	6	7~14	12	14	7	0~1	<0.5				20.946
N ₂ (vol/vol)	76	平衡气	66	76	59	0~5	0~1			3.3	78.084
CO ₂ (vol/vol)	11	6~12	7	3	19	34~38	19~33	26	14.9~17.1	14.4	0.041
H ₂ O (vol/vol)	6	10~18	14	6	13	6	6	6		0.3	
Ar (vol/vol)	1	1	1	1	1					0.9	0.934
CH ₄ (vol/vol)						50~60	60~75	68	1.0~2.2	0.1	
H ₂ (vol/vol)									32.3~34.4	38.3	
CO (vol/vol)									42.2~46.7	42.7	
SO ₂ (ppm, parts per million)	300~5000	200~1500	10~200		5~1200						
NO _x (ppm)	500~800	200~500	10~100	10~300	100~1500						
H ₂ S (ppm)						100~900	3000~10000	400	17~107	200	
COS (ppm)									9~162	10	

指出了其在未来发展中面临的机遇和挑战。

1 吸附法在燃烧后碳捕集中的应用和挑战

燃烧后碳捕集是指从化石燃料燃烧释放的烟气中捕集CO₂的过程,可应用于电厂或者炼焦、钢铁、水泥和炼油等工业。燃烧后碳捕集一般运行在常压和低温(<200℃)条件下,并且根据碳源的不同,烟气中的CO₂浓度在3%~20%区间。在进入CO₂捕集设备之前,烟气中的杂质(NO_x、SO_x、固体颗粒)需要预先被脱除。相比于化学溶剂吸收,吸附法燃烧后碳捕集可以避免有机溶剂挥发、腐蚀、衰减等问题。应用于燃烧后碳捕集的吸附剂主要包括固态胺、碳基材料、沸石、MOF和碱金属碳酸盐。

基于沸石、活性炭等物理吸附剂的真空吸附(vacuum swing adsorption, VSA)或者真空变压吸附(vacuum pressure swing adsorption, VPSA)是相对成熟的燃烧后碳捕集技术。以填有13X沸石的VSA单元为例,为了实现高于95%的CO₂纯度,通常需要将再生压力降到10 kPa以下。通过使用MOF类新型吸附剂可以降低对真空度的需求,但是这些吸附剂目前仍然无法量产。因此,VSA系统通常需要使用分层填料或者多段配置来提高吸附剂填料和过程时序的灵活性。最早的两段式VPSA碳捕集中试单元来自日本横须贺热电站,烟气处理量为1000 Nm³/h^[15]。在该装置中,烟气首先使用氧化铝进行预干燥,随后使用Ca-X沸石对CO₂进行分离。研究表明,在经过第一段和第二段吸附单元后,CO₂纯度可以分别达到40%~50%和99%。韩国建立了第二个两段式VPSA中试单元用于家用锅炉碳捕集,烟气中CO₂浓度为10.5%,气体处理量为110 Nm³/h^[16]。在进入捕集单元前,烟气需要依次进行冷却、除尘、脱硫、除水。该装置最终可以实现99%的CO₂纯度和80%的CO₂捕集率。日本静冈大学设计了一个分层填料的4塔8步VPSA中试单元,在一个吸附塔中依次填入Na-X沸石和Na-A沸石^[17]。该装置可以在不降低CO₂捕集率的情况下实现更高的CO₂纯度。第4个3塔6步VSA中试单元安装在澳大利亚Hazelwood电站,同样采用分层填料配置用于依次脱水、酸性气体(SO_x和NO_x)和CO₂,具有1 TPD的碳捕集能力^[18]。华东理工大学对一段式^[19,20]和两段式^[21]VPSA中试系统进行了研究。结果表明,填有13X沸石的VPSA单元可以实现73%~82%的CO₂纯度和85%~95%的CO₂捕集率。当采用填有活性炭的第二段VPSA单元时,系统(图1)可以实现95.6%的CO₂纯度和

90.2%的CO₂捕集率。近期,波兰先进能源技术研究所设计了基于活性炭的双回流结构VPSA中试系统(dual-reflux vacuum pressure swing adsorption, DR-VPSA),具有100 Nm³/h的烟气处理能力^[22]。为了避免物理吸附剂的性能衰减,VSA系统通常需要将烟气进行提前干燥,因此增加了额外的捕集能耗。VSA过程的能耗约为1.5~3 GJ_e/t_{CO₂},相当于4.5~9 GJ_{th}/t_{CO₂}。

变温吸附(temperature swing adsorption, TSA)是另一种常见的燃烧后CO₂分离过程。基于化学吸附剂TSA最显著的优势是可以避免烟气的预干燥,从而减少约2~3 GJ_{th}/t_{CO₂}的能耗。当吸附剂具有较好的抗水性时,可以选择低压蒸汽吹扫对吸附剂进行再生。流化床常被应用于TSA来提高升降温过程中的传热速率。韩国能源研究所于2003年搭建了气体处理量为2 Nm³/h的小型连续TSA碳捕集装置,随后经过几次规模放大,最终于2010和2014年在Hadong燃煤电站分别搭建了烟气处理量为2000 Nm³/h(0.5 MW_e级别)的TSA碳捕集中试装置和35000 Nm³/h(10 MW_e级别)的示范系统KIERDARY[®],相当于200 TPD的捕集量^[23]。该技术使用双流化床配置,其中吸附剂KEP-CO2P2(K₂CO₃基材料)分别在40~80和140~200℃进行吸附和再生。该示范系统共进行了3400 h的累计运行和1000 h的连续运行,可以实现大于80%的CO₂捕集率和95%的CO₂纯度。模拟结果表明,该技术应用于500 MW煤粉锅炉电站需要4~5 GJ_{th}/t_{CO₂}的再生能耗^[24]。美国ADA环境解决方案公司(ADA-ES-Inc.)于2010~2015年在ADA-sorb项目中设计了一个基于胺基离子交换聚合物吸附剂的1 MW_e级别三段式流化床吸附器,并配置了单独的流化床再生器(图2),用于阿拉巴马州一个燃煤电站的碳捕集^[25]。该中试装置在测试中遇到了一些技术问题,导致CO₂捕集率只能在较低烟气流速(0.24 MW_e级别)下才能达到90%,并且CO₂纯度低于预期。该项目所用的吸附剂为固态胺的一种,即通过浸渍、嫁接或原位聚合的方式将胺分子固定在介/微孔载体上。值得注意的是,当采用固态胺类吸附剂时,水的存在会使CO₂吸附生成物从原有的氨基甲酸铵转变成碳酸氢盐,因此大幅提升吸附量。除了电站方面的应用,美国RTI公司(RTI International)还研发了基于流化床的TSA过程用于Brevik水泥厂碳捕集^[26]。该技术采用聚胺类固体吸附材料,吸附和再生温度分别是60~70和110~120℃。根据获得的废热总量不同,估算得到TSA应用于水泥厂碳捕集的运行成本和能耗分别为46~56 \$/t_{CO₂}和2.4 GJ_{th}/t_{CO₂}(无热

图1 (网络版彩色)两段式VPSA单元循环时序^[21]. (a) 第一段; (b) 第二段
Figure 1 (Color online) Cyclic sequence of two-train VPSA^[21]. (a) The first train; (b) the second train

集成).

移动床吸附器也可以应用于TSA过程. 相比于固定床, 移动床可以避免使用大量吸附塔的组合, 因此更容易进行工业放大; 而相比于流化床, 移动床可以有效防止吸附剂的均衡吸附, 从而提高CO₂工作量. 日本川崎重工株式会社研发的碳捕集系统(Kawasaki CO₂ capture, KCC)是典型的基于移动床吸附器的燃烧后碳捕集中试装置^[27]. 吸附剂颗粒自移动床吸附器顶部流入, 依次经过吸附区、再生区和干燥区, 最终在底部回收并由循环输送机返回. 该系统采用的聚胺浸渍介孔二氧化硅泡沫吸附剂由日本地球创新技术研究所(Research Institute of Innovative Technology for the Earth, RITE)提供, 其特点是可以使用60°C的蒸汽进行再生. 前期的小试试验实现了从CO₂含量为13%的烟气中捕集5.5 TPD的CO₂, 其中CO₂捕集率和CO₂纯度分别达到了91.7%和95%. KCC的下一个目标是将捕集规模放大到40 TPD. 在另一个移动床案例中, 美国斯坦福国际研究院(SRI International)联合林德公司(Linde LLC)、

ATMI公司(American Textile Manufacturers Institute)和美国电力研究院(Electric Power Research Institute, EPRI)开发了基于碳珠吸附剂的先进碳吸附剂(advanced carbon sorbent, ACS)技术, 在美国国家碳捕集中心(National Carbon Capture Center, NCCC)建立了0.5 MW_e级别的烟气碳捕集单元^[28]. 中试试验结果表明, 该装置在250 h的运行过程中达到了67%的CO₂捕集率和93%的CO₂纯度, 捕集成本约为45 \$/t_{CO₂}. 由于移动床颗粒传输系统较为昂贵, 美国TDA公司(TDA Research, Inc.)在NCCC搭建了0.5 MW_e级别的模拟移动床过程用于燃烧后碳捕集, 利用多个固定床配合来实现吸附和再生的连续运行, 运行成本可低于40 \$/t_{CO₂}^[29]. 该过程所采用的吸附剂为碱性氧化铝, 使用120~140°C的蒸汽进行再生.

移动床的主要技术挑战来自需要使用较低的烟气流速来避免固体颗粒被流化, 因此设备尺寸一般较大, 例如KCC示范装置的移动床尺寸已经达到了14.5 m × 7.5 m × 39.5 m. 较大的设备尺寸导致吸附剂输运难度

图2 (网络版彩色)ADA-sorb三段式流化床吸附器中试装置示意图^[25]

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of ADA-sorb pilot plant with a three-stage fluidized-bed adsorber^[25]

的增加。这个问题可以通过采用结构性吸附剂得到解决, 其中的一个案例是加拿大Svante公司的转轮式碳捕集技术(VeloxoThermTM)(<https://svanteinc.com/carbon-capture-technology/>)。如图3所示, 该捕集循环包括烟气吸附、蒸汽吹扫、烟气驱替和空气冷却4个步骤, 通过采用涂有胺嫁接二氧化硅吸附剂的薄片间隔排列组成转轮主体。这种设计可以实现极低的压降和较高的传热传质效率, 从而构建了快速TSA(rapid temperature swing adsorption, R-TSA)循环, 吸附再生循环能够在60 s之内完成。此外, 通过采用这种结构性吸附剂, 还能在保证强度的同时避免常规干法压缩成型和湿法挤条成型对吸附剂比表面积的影响。Svante公司在萨斯喀彻温省搭建了一个30 TPD的碳捕集装置用于天然气蒸汽锅炉电站的碳捕集, 下一步计划在NCCC和挪威蒙斯塔德碳捕集技术测试中心(Technology Centre Mongstad, TCM)搭建规模为0.1~0.5 TPD的样机, 用于新型吸附材料(如MOF^[30])在转轮捕集器中的应用研究。

2 吸附法在燃烧前碳捕集中的应用和挑战

燃烧前碳捕集是指从中高温合成气或重整气中分离CO₂的过程。在进入碳捕集装置之前, 合成气/重整气需要先经过WGS反应, 将CO催化转化成CO₂和H₂, 也可以将CO₂吸附和WGS反应进行原位耦合从而提高CO的转化率。对温度较高的重整反应, 同样可将CaO和Li₂SiO₃等高温吸附剂混入重整催化剂中来提高H₂产

率。由于在燃烧前碳捕集中原料气通常含有高浓度CO₂ (15%~60%), 可以优先采用变压吸附(pressure swing adsorption, PSA)构建吸附/解吸循环。值得注意的是, 虽然也可将变换气降温后再进行低温CO₂分离, 但是会额外增加碳捕集系统的设备复杂度和捕集能耗。得益于中温CO₂吸附剂的快速发展^[31~33], 中温气体净化的概念得到越来越多的关注, 即在不降低变换气温度的条件下直接进行碳捕集。燃烧前碳捕集一般工作中温(200~450℃)和高压(2~7 MPa)条件下, 而当采用高温吸附剂时, 系统可在500℃以上运行。应用于燃烧前碳捕集的吸附剂主要包括水滑石、氧化镁、碱式硅酸盐、氧化钙和碱式钛酸盐。

荷兰能源研究中心(Energy Research Centre of the Netherlands, ECN)开发的吸附增强水气变换(sorption enhanced water gas shift, SEWGS)是一种典型的燃烧前中温气体净化技术, 可以耦合CO转化、碳捕集和脱硫3个过程。在早期的SEWGS研究项目(CO₂ Capture Project, CCP)中, 把碳酸钾修饰的水滑石作为中温CO₂吸附剂的技术可行性得到了验证^[34]。钾修饰水滑石在中温条件下具有良好的吸附量和动力学, 并且水蒸气的存在会进一步提升其吸附和解吸性能。该项目提出了一个7塔10步的新型PSA过程, 通过在传统PSA中引入同向高压CO₂冲洗和逆向低压蒸汽吹扫两个步骤, 大幅降低了捕集系统的H₂损失。然而, 高压CO₂冲洗的使用降低了捕集效率并且增加了压缩功耗, 因此在随后

图3 (网络版彩色)VeloxoTherm™装置示意图^[30]
Figure 3 (Color online) Schematic diagram of VeloxoTherm™ process^[30]

的欧洲联盟FP6项目(CACHET)中,这一步被同向高压蒸汽冲洗替换^[35]。对于采用蒸汽冲洗和蒸汽吹扫的SEWGS系统,高温蒸汽成为主要的能耗来源,因此在欧洲联盟FP7项目(CAESAR)中,研究重点转为如何通过运行参数的优化来降低蒸汽耗量^[36]。模拟结果表明,通过合理利用吸附剂在吸附和蒸汽冲洗步骤中水蒸气的共吸附现象,SEWGS系统的蒸汽耗量可以得到大幅下降^[37]。在2013年,ECN宣布SEWGS技术已经具备中试放大的条件^[38]。由于SEWGS技术具有较低的加热/冷却需求,又可以在实现CO充分转化的前提下采用更小的前置WGS单元,因此具有较低的运行能耗。当SEWGS应用于IGCC电站进行燃烧前碳捕集时,优化运行工况可以在86%~96%的CO₂捕集率和99%的CO₂纯度的条件下实现2.5 GJ_{th}/t_{CO₂}的捕集能耗,低于Selexol法燃烧前碳捕集的3.7 GJ_{th}/t_{CO₂}和燃烧后碳捕集的4.2 GJ_{th}/t_{CO₂}^[39]。目前SEWGS技术被应用到STEPWISE项目(图4),目标是从高炉煤气中回收CO₂,并将捕集能耗和成本分别降低60%和25%^[40]。近期的模拟结果表明,当CO₂捕集率为80%时,STEPWISE的捕集能耗和运行成本分别是1.9 GJ_{th}/t_{CO₂}和40.4 \$/t_{CO₂}^[41]。

TDA在DOE(Department of Energy)项目的资助下开发了另一种中温气体净化技术,通过使用功能化介孔碳(AMS-19),在190~260℃区间构建PSA循环^[42]。图5显示了TDA在燃烧前中温碳捕集技术研发方面的布

局。TDA早期在NCCC搭建了一个0.1 MW_e级别的4塔8步PSA样机,成功实现了11650个吸附/解吸循环的稳定运行^[43]。该样机采用蒸汽吹扫步骤来增加吸附剂利用比例,从而获得了更高的捕集产量。在最新的一项模拟工作中,TDA构建了一个8塔10步PSA循环,在实现CO₂捕集率大于90%和CO₂纯度大于99%的条件下,运行能耗可以低至0.34 GJ_e/t_{CO₂}^[44]。TDA下一步将在中国石化扬子石油厂搭建中试PSA装置。在另一个项目中,TDA还构建了捕集规模为0.24 TPD的低温WGS/PSA耦合装置,证明了复合系统可以提升0.5%的系统效率(<https://www.netl.doe.gov/projects/project-information.aspx?p=FE0023684>)。

清华大学自2011年开始进行了应用于燃烧前碳捕集的中温变压吸附(elevated temperature pressure swing adsorption, ET-PSA)技术的研发,围绕高性能中温吸附剂研发^[45~47]、吸附机理分析^[48,49]、吸附动力学模型构建^[50,51]、复合吸附器设计^[52,53]、吸附循环构建^[54~56]和系统能耗分析^[57,58]开展了多尺度应用基础研究。图6显示了ET-PSA的阶段性研究成果。清华大学于2011~2013年搭建了固定床微反和双塔ET-PSA,进行吸附剂合成、造粒和中温吸附性能评价。于2014~2015年搭建了气体处理量为6 Nm³/h的4塔8步ET-PSA装置,实现了合成气在400℃和3 MPa下的中温硫碳共脱^[59]。75 h连续运行和1089 h累计运行的结果显示,系统可以实现95.7%~98.6%的CO₂捕集率和99%的H₂S脱除率。将ET-PSA过程应用于IGCC系统,估算得到中温CO₂捕集能耗为2.32~2.52 GJ_{th}/t_{CO₂},相比传统的Selexol法降低了20.3%~26.6%^[57]。自2016年以来,研究重点转为使用原位CO₂捕集从变换气中制取高纯氢^[58]。于2016~2018年设计了8塔ET-PSA试验台,运往合成氨厂进行现场调试;2019~2020年,气体处理量为5000 Nm³/h的ET-PSA示范系统在山西稷山搭建完成,用于合成氨厂中的高纯氢制取。近期的一项模拟结果显示,带有回流结构的两段式ET-PSA可以实现99.999%的H₂纯度和97.51%的H₂回收率^[56]。

使用高温CO₂吸附剂的吸附增强重整(sorption enhanced reforming, SER)反应也是一种可以实现碳捕集和制氢的有效手段,其碳源可以来自甲烷、生物质、甘油、生物油和乙醇等^[60]。SER系统在重整反应产生CO₂的同时对其进行吸附分离,因此可以省去后续的WGS和H₂纯化系统。此外,碳酸化过程的放热还可以为重整反应提供热量来源。SER通常使用双流化床吸

图4 (网络版彩色)基于SEWGS技术的STEPWISE中试项目布局^[40]

Figure 4 (Color online) Layout of STEPWISE pilot plant based on SEWGS process^[40]

附器构建循环, 吸附饱和的吸附剂在单独的流化床吸附器进行再生. 为了获得高浓度的CO₂, 需要使用纯氧燃烧提供额外的再生热量(sorption enhanced reforming with oxy-fuel regeneration, Oxy-SER)并且采用烟气循环来控制再生温度. 近年来, 多个SER中试装置被陆续建成^[61~65]. 但是大部分SER装置主要是用于调整重整气的碳氢比, 因此再生器中并没有考虑CO₂的富集问题. 斯图加特大学搭建了一个200 kW_{th}的双流化床Oxy-SER实验系统, 采用木材气化提供碳源^[66]. 研究表明, 当再生反应的运行模式从空气供给调整到纯氧供给时, 烟气中的CO₂浓度可以从26.7%提升到95%.

3 吸附法在直接空气碳捕集中的应用和挑战

虽然从传统电厂和工业烟气等点排放源中可以实现较低成本的碳捕集, 但是有些工厂因为过于老旧并不能实现这种技术改造. 此外, 电厂的平均CO₂捕集率在50%~94%之间, 因此仍有一部分CO₂排向大气. 另一方面, 交通领域中的移动式排放源几乎无法安装碳捕集装置, 而这部分排放量约占总排放量的50%. 因此, 有必要发展独立于排放源的碳捕集装置, 直接从空气中捕集CO₂. 其实, 植物一直在进行着这种空气碳捕集的过程, 然而目前持续增长的碳排放已经超过了植物

图5 (网络版彩色)TDA公司PSA法燃烧前碳捕集技术进展^[42]Figure 5 (Color online) Advances of pre-combustion CO₂ capture based on TDA's PSA process^[42]

图6 (网络版彩色)清华大学ET-PSA技术研发进展

Figure 6 (Color online) Advances of ET-PSA technology developed by Tsinghua University

的净化能力. 通过生物质碳捕集与封存(bioenergy with carbon capture and storage, BECCS)、造林、增强风化、生物炭、海洋富化、土壤固碳等负排放技术可以降低空气的CO₂浓度, 但是这些技术本身都存在不同的风险^[67-69]. 例如, 大规模的BECCS和造林需要占用大量用地而会威胁到生物多样性, 增强风化有可能引起河流、海洋酸碱度和化学成分的改变.

直接空气碳捕集(direct air capture, DAC)是另一种可选的负排放技术. DAC的主要技术难点来自空气中极低的CO₂分压(400 ppm). 而另一方面, 相比于其他碳捕集技术, DAC具有诸多优势: (1) 可以用于处理分布式碳排放源; (2) 安装地点的选取相对灵活, 可以选择在风力资源丰富、可再生电力可得以及距离碳储存位

置较近的地点以降低风机功耗和运输成本; (3) 无须考虑NO_x和SO_x等气体杂质的影响. DAC技术于2019年入选《麻省理工科技评论》的十大突破技术之一(<https://www.technologyreview.com/10-breakthrough-technologies/2019/>). 近期, 美国DOE宣布在“碳捕集、利用与封存”计划下提供2100万美元支持18个DAC技术的研发(<https://www.energy.gov/articles/departments-energy-invests-72-million-carbon-capture-technologies>).

DAC主要分为高温溶液吸收和低温吸附两种方法^[70], 其中高温溶液吸收法需要使用高品质热源(~900°C)进行再生, 因此限制了其应用场景并增加了运行成本. 目前, 仅有加拿大Carbon Engineering公司具有高温溶液吸收法DAC中试系统^[71]. 美国橡树岭国

家实验室近期提出了一种基于氨基酸和有机盐的多级溶液吸收循环,可以在80~120℃实现再生,然而该技术仍有待进一步中试研究^[72]。与之相比,低温吸附法在常温常压条件下吸附空气中的CO₂,并且只需要较低的再生温度(80~100℃),因此可以利用低品位的工业废热或者光热实现再生。据测算,吸附法DAC的最终运行成本有望降低到29~91 \$/t_{CO₂}^[73,74]。应用于DAC的吸附剂主要包括碱式碳酸盐、聚胺浸渍氧化物、胺嫁接氧化物、聚合物和MOF。

变温真空吸附(temperature vacuum swing adsorption, TVSA)是最常用的低温吸附法DAC运行工艺,通过在热再生的同时进行真空解吸来增加解吸驱动力并实现CO₂的浓缩。瑞士Climeworks是最成功的低温吸附法DAC公司之一,其技术最早来自苏黎世联邦理工学院Gebald等人^[75]的研究成果。该公司主要采用氨基嫁接的纳米原纤维素(nanofibrillated cellulose, NFC)吸附剂,在40%相对湿度下可以实现1.39 mmol/g的吸附量^[75]。在真实TVSA循环中,CO₂工作量最高可以达到0.65 mmol/g(吸附工况:10℃,80%相对湿度)^[76]。相比于介孔和微孔载体,采用NFC大孔载体可以进一步降低传质阻力。2011年,Climeworks搭建了第一个中试样机,在实验室样机的基础上放大了1000倍。2014年,Climeworks同奥迪和Sunfire公司合作在德国德累斯顿市建设了基于TVSA工艺的DAC中试装置,捕集流入系统空气中80%的CO₂并将其转化成合成柴油。2017年,Climeworks公司在瑞士辛维尔建造了世界第一个商业

化DAC装置用于温室,每年可以捕集900 t CO₂。同年,另一个DAC示范装置(CarbFix2)安装在冰岛(图7)。该项目是世界最大的DAC/增强风化耦合系统,通过双闪蒸技术获得120℃热水为DAC模块提供热源,解吸得到的高纯CO₂被压缩后与水混合注入700 m深地下的玄武岩储层进行矿化^[77]。Climeworks目前已经拥有120名全职员工和14个DAC设施,近期目标是将大规模DAC的运行成本降低到92 \$/t_{CO₂}以下^[78]。荷兰Antecy是另一家低温吸附法DAC公司,已经完成了DAC技术的实验室测试和商业放大设计,并和壳牌公司合作开发中试装置。Antecy已于2019年被Climeworks合并(<https://www.antecy.com/>)。芬兰Oy Hydrocell公司在SOLETAIR项目中曾为VTT技术研究中心提供了一个0.34 m × 0.220 m × 0.242 m的小型DAC装置,具有0.0038 TPD的CO₂捕集能力^[79]。该系统具有刷型换热器和可再生CO₂洗涤器两个核心技术,并使用乙二醇/水混合液在70~80℃实现再生,从而拓宽了DAC的再生热量来源。

除了采用胺类材料,渥太华大学Wilson和Tezel^[80]研究了7种商业八面沸石应用于DAC系统,通过构建包含充压、吸附、放压、热再生4个步骤的VTSA循环,将400 ppm的CO₂浓缩到95%并实现81%的捕集率。沸石类物理吸附剂具有较快的吸附速率,因此可以通过设计得到具有更低压降的吸附床。然而,由于沸石的亲水性,需要引入额外的预干燥床,从而增加了捕集成本。此外,近期莫纳什大学联合澳大利亚联邦科学与工业研究组织(Commonwealth Scientific and Industrial Re-

图7 (网络版彩色)Climeworks的DAC装置^[77]。(a)样机实物图;(b)单DAC模块实物图;(c)工作过程示意图

Figure 7 (Color online) Climeworks DAC device^[77]. (a) Physical image of prototype; (b) physical image of single DAC module; (c) schematic illustration of working process

search Organization, CSIRO)开发了一个移动式DAC样机(Airthena),采用纯电供给的三段式TVSA,空气处理量在 $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ^[81].该装置(图8)的核心部件是MOF/聚合物纳米复合物涂覆的螺旋形基板,吸附材料具有良好的吸附热力学、动力学特性以及强疏水性,可在 80°C 工况实现再生.当设定 CO_2 纯度为70%~80%时,Airthena在2680个循环中的运行能耗达到 $5.76 \text{ GJ}_{\text{th}}/\text{t}_{\text{CO}_2}$,相当于 $35\sim 350 \text{ \$/t}_{\text{CO}_2}$ 的捕集成本.

蒸汽辅助的变温吸附(steam-assisted temperature swing adsorption, S-TSA)是另一种高效DAC循环,通过使用蒸汽吹扫替代真空来富集 CO_2 (需要冷凝除水).对胺基材料,蒸汽吹扫的引入还能增加 CO_2 吸附量,从而降低了对吸附剂填料量的要求.在S-TSA循环中,蒸汽可以通过可再生能源或者工业废热产生,因此降低了DAC的运行能耗.美国Global Thermostat是基于

S-TSA技术的DAC公司,其核心技术主要来自佐治亚理工学院^[82].该公司使用胺基蜂窝陶瓷吸附剂,单一模块装置具有最大110 TPD的设计捕集量,可以利用 $85\sim 95^\circ\text{C}$ 的蒸汽进行再生.2009年,Global Thermostat提出了一个适用于DAC的系统^[83],并随后申请了基于S-TSA循环的DAC吸附器的设计专利.Global Thermostat于2010年在硅谷建立了第一个中试装置,2018年在阿拉巴马州搭建了第一个商业化DAC装置用于生产苏打水,具有10.96 TPD的捕集量和 $150 \text{ \$/t}_{\text{CO}_2}$ 的运行成本.在所有的商业公司中,Global Thermostat报道了目前最低的DAC运行能耗需求($0.54\sim 0.94 \text{ GJ}_e/\text{t}_{\text{CO}_2}+4.21\sim 5.08 \text{ GJ}_{\text{th}}/\text{t}_{\text{CO}_2}$),并且认为捕集成本有望降低到 $13.5\sim 46.6 \text{ \$/t}_{\text{CO}_2}$ ^[84].佐治亚理工学院Sinha等人^[85]近期对一个用于DAC的5步S-TSA循环进行了能耗和成本的综合评估.该装置采用涂有两种胺基MOF吸附剂的结构

图8 (网络版彩色)Airthena装置.(a)样机实物图,尺寸为 $1.8 \text{ m} \times 1.4 \text{ m} \times 1.56 \text{ m}$,可安装最大9个DAC模块;(b)单DAC模块,包含风机、吸附室、真空泵;(c)三段DAC单元,通过切换吸附和解吸状态可实现连续运行^[81]

Figure 8 (Color online) Airthena device. (a) Physical image of prototype with a size of $1.8 \text{ m} \times 1.4 \text{ m} \times 1.56 \text{ m}$, which can be installed with up to 9 DAC modules; (b) a single DAC module, including a fan, an adsorption chamber, and a vacuum pump; (c) three-stage DAC unit, which can realize continuous operation by switchable adsorption and desorption processes^[81]

性吸附柱, 其中吸附层厚度为60 μm 。模拟结果表明, DAC装置的运行能耗远低于燃料燃烧释放相当于捕集量所产生的热量, 因此证明了DAC的技术可行性。此外, 通过增加吸附剂负载量和降低载体壁厚均可以进一步降低运行能耗。假设吸附剂的使用寿命为1~3年, 估算得到采用S-TSA的DAC运行成本为60~190 $\$/\text{t}_{\text{CO}_2}$ 。

对于采用蒸汽吹扫的DAC, 蒸汽是主要的能耗来源。如果能够通过可再生能源或者工业废热产生蒸汽, 那么DAC的能耗能够得到大幅降低。苏黎世联邦理工学院Gebald等人^[86]提出了蒸汽辅助变温真空吸附(steam-assisted temperature vacuum swing adsorption, S-TVSA)的概念, 通过在负压条件下使用蒸汽吹扫将再生温度降低到100°C以下。莫纳什大学Wijesiri等人^[87]在0.12~0.56 bar(1 bar=10⁵ Pa)和70~100°C的再生工况下进行了实验研究, 验证了在相同条件下S-TVSA循环的再生速率远高于TVSA。近期, 上海交通大学能源-空气-水创新团队(Innovative Team for Energy, Water & Air, ITEWA)开展DAC和BECCS两项负排放技术的研究。他们成功研制了一类新型的胺功能化DAC吸附剂, 将支链型聚乙烯亚胺浸渍到复合金属氧化物纳米片上, 在25°C和400 ppm的CO₂浓度下具有优异的微量CO₂吸附量(2.27 mmol/g)和吸附速率(1.1 mmol g⁻¹ h⁻¹), 并且拥有良好的热稳定和水热稳定性, 在20个吸附/再生循环后几乎没有性能衰减^[88]。在此基础上开发了低能耗的三步法S-TVSA循环^[89]。模拟结果显示, S-TVSA循环可在90°C和0.3 bar的再生条件下实现4.45 mol kg⁻¹ d⁻¹的CO₂捕集量。通过对吸附剂的优化还能进一步将捕集

量提升280%并将能耗降低至32.8%。同时, 该团队和新加坡国立大学合作, 研究基于碳循环链的太阳能辅助生物质气化发电技术。该项目综合考虑光热、热化、碳捕集为一体, 可实现低成本、高效、碳减排的太阳能与生物质协同能源转换。目前, 该团队已经成功搭建了气体处理量为20 NL/min的转轮式碳捕集小试装置, 并申请发明专利2项。该团队下一步的计划是建立基于固定床和转轮的DAC样机来进一步验证S-TVSA循环的技术可行性。

相比于燃烧后碳捕集技术, 如何降低DAC吸附器的降压显得更为重要。当假定空气的温度和CO₂浓度分别是25°C和400 ppm时, 为了捕集1 kg的CO₂需要至少1400 m³的空气。近期, 特温特大学Yu和Brilman^[90]提出了一种适用于DAC的径向吸附器, 通过这种新型的气固接触方式可以缩短吸附时间(24~43 min)并降低系统运行能耗至0.7~1.5 GJ/t_{CO₂}。该装置(图9)共填充2 kg商业胺基聚合物材料(Lewatit VP OC 1065), 当吸附饱和后, 吸附剂可以实现原位再生或者通过移动床形式被输送到单独的流化床进行再生。

变湿吸附(moisture swing adsorption, MSA)是另一种新型低温吸附法DAC技术。该技术最初由Wang等人^[91]提出, 通过采用阴离子交换树脂表面固定的季胺阳离子配合氢氧根、碳酸根、碳酸氢根阴离子进行吸附再生循环。在干燥条件下, CO₂被吸附形成碳酸氢盐; 而在湿润条件下, CO₂实现解吸并形成碳酸盐。这一过程利用了水蒸发释放的能量, 因此降低了再生能耗。实验结果表明, 将空气中的湿度从0.5%提升到1.8%可以

图9 (网络版彩色)径向床DAC样机^[90]。(a) 实物图; (b) 示意图

Figure 9 (Color online) Radial bed-based DAC prototype^[90]。(a) Photo; (b) schematic diagram

再生阴离子交换树脂一半的CO₂吸附量, 约0.86 mmol/g. 除了离子交换材料, 近期的研究显示, 诸如COF、沸石、二氧化硅、功能化炭黑、MOF、季胺化的氧化石墨烯等纳米多孔材料也可应用于MSA循环^[92]. 目前基于MSA技术的DAC公司包括美国Infinitree和荷兰Sky-tree. 关于这两家公司的公开信息非常有限, 其缝隙市场主要是为都市农业提供温室所需的CO₂.

4 吸附法碳捕集技术展望

表2总结了吸附法碳捕集中试装置的研发现状. 吸附法应用于燃烧后碳捕集是相对成熟的技术体系, 并且可以应用于改造后的常规电站, 但为了将其推向商业化仍需要投入大量的研发资源. 基于固定床的VSA和VPSA技术由于受到物理吸附剂的竞争吸附和固定床尺寸、塔数、工艺复杂度等的限制, 主要适用于低含水量工况和中小型点源排放. 基于流化床的TSA技术具有更好的传热传质速率, 并且工艺简单易于工业放大. 基于移动床和转轮等新型吸附器为解决流化床均衡吸附问题提供了思路, 特别是采用结构性吸附剂的转轮系统可以实现连续的R-TSA循环, 极大地提升

了碳捕集效率. 吸附法燃烧后碳捕集技术的研究需要重点关注以下3方面^[93~97]: (1) 具有优异的CO₂工作量、动力学和稳定性的低温吸附剂; (2) 具有低能耗的蒸汽吹扫循环; (3) 低气固传质阻力的捕集器结构.

基于PSA的中温气体净化技术是燃烧前碳捕集的研究热点, 不但通过在高CO₂含量的原料气中进行吸附分离的方式极大降低了捕集成本, 还可以方便地与催化剂耦合实现原位氢气提纯. 目前国际上正在建设多个中试级别的中温气体净化装置, 同时也发现了一些研发瓶颈. 中高温吸附剂的CO₂工作量仍然低于低温吸附剂. 近期所报道的熔盐氧化镁可以通过体相的化学吸收实现极高的工作量^[98], 但是还需建立样机来验证其应用于燃烧前碳捕集的循环稳定性. 中温气体净化技术为了实现纯度和回收率的双高需要消耗大量高温蒸汽. 虽然通过多段PSA配置可以降低系统运行能耗, 但也会增加操作复杂性和设备投资. 除了CO₂, 还应考虑合成气/重整气中H₂S、COS、HCl、重金属等杂质的中温脱除. 基于高温吸附剂的Oxy-SER过程可以实现再生器中CO₂的富集, 但是目前关于该技术的中试系统较为缺乏, 仍需要通过详细的技术经济分析来评估

表2 吸附法碳捕集中试装置研发现状

Table 2 Status of adsorption-based CO₂ capture pilot plants

	循环过程	吸附剂	吸附器	捕集量 (TPD)	CO ₂ 捕集率 (%)	捕集能 (GJ _{th} /t _{CO₂})	捕集成本 (\$/t _{CO₂})	研究机构
	VSA/VPSA	沸石、活性炭	固定床	0.2~5.5	80~90	4.5~9	20	东京电力、韩国能源研究所、静冈大学、华东理工大学、波兰先进能源技术研究所
燃烧后碳捕集	TSA	碳酸钾、固态胺	流化床	0.01~200	80~90	2.4~5	46~56	韩国能源研究所、ADA环境解决方案公司、RTI International
	TSA	固态胺、碳基材料、碱性氧化铝	移动床	0.7~5.5	67~91.7	3.9	40~45	日本川崎重工株式会社、美国斯坦福国际研究院、美国TDA公司
	R-TSA	固态胺	转轮	30		4.5		Svante
燃烧前碳捕集	SEWGS	钾修饰水滑石	固定床	0.02~14	86~96	2.59~2.89	40.4	荷兰能源研究中心
	TDA's PSA	介孔碳	固定床	0.84~2.64	65~86	1.25	31.1	美国TDA公司
	ET-PSA	钾修饰水滑石	固定床	0.01~70	84.3~98.6	2.32~2.52	20~30	清华大学
	Oxy-SER	氧化钙	流化床					斯图加特大学
直接空气碳捕集	TVSA	氨基基嫁接NFC	固定床、换热器	0.004~2.47	80		92	Climeworks、Antecy、Oy Hydrocell
	TVSA	沸石、MOF	固定床	0.001	81	5.76	35~350	渥太华大学、莫纳什大学
	S-TSA	胺基蜂窝陶瓷、MOF	固定床	10.96		5.83~7.9	60~190	Global Thermostat、佐治亚理工学院
	S-TVSA	固态胺	固定床、转轮			2.3~7.6		苏黎世联邦理工学院、莫纳什大学、上海交通大学
	TSA	商业胺基聚合物	流化床	0.004		2.1~4.5	150~200	特温特大学
	MSA	阴离子交换树脂	换热器				121.3	哥伦比亚大学、亚利桑那州立大学、浙江大学

其捕集成本。

DAC目前仍然是一种概念较新的捕集技术, 同时也在大规模商业应用的早期。由于空气中CO₂含量远低于烟气, 因此并不能期望DAC的捕集成本能低于燃烧后碳捕集。但是从长远的角度来看, DAC和传统碳捕集技术的协同作用可以帮助控制和减轻气候变化。DAC的技术研发需要特别关注捕集系统的压降问题, 通过使用结构性吸附剂的新型气固接触器可以有效降低风机功耗。通过负压条件下的蒸汽吹扫可以降低DAC的再生温度, 从而更好地耦合可再生资源或者工业废热进行再生。当采用蒸汽吹扫时, 需要注意吸附剂的循环稳定性。例如, 聚胺浸渍的吸附剂容易出现胺泄露以及吸附量下降的问题^[99]。因此, 研发高水热稳定性的DAC吸附剂是重要的研究方向之一。

5 总结

吸附法碳捕集技术自20世纪90年代被提出以来经历了迅速发展, 特别是对碳基材料、沸石、MOF、水滑石、固态胺等固体吸附材料的研发进行了大量探索。与此同时, 仍需要对吸附剂结构和性能之间的对应关系有更清楚的认识。另一方面, 要将吸附剂的研发与实际分离工艺相结合, 为了提高碳捕集的技术可行性亟须开发高效气固接触器。此外, 有关吸附法碳捕集规模化应用还缺乏系统和深入的技术经济性分析。总之, 虽然吸附法碳捕集技术在某些应用场合已经处于示范阶段, 但是仍有很大的改进空间。为了实现吸附法碳捕集技术的快速部署以减缓全球气候变化, 应加大对该领域的研发力度。

参考文献

- 1 van Vuuren D, Kriegler E, Riahi K, et al. The use of carbon capture and storage in mitigation scenarios—An integrated assessment modelling perspective. *Our Common Future under Climate Change*. In: *Proceedings of the 2015 International Scientific Conference*, Paris, France, 2015
- 2 Bui M, Adjiman C S, Bardow A, et al. Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1062–1176
- 3 Kikkinides E S, Yang R T, Cho S H. Concentration and recovery of carbon dioxide from flue gas by pressure swing adsorption. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 2714–2720
- 4 Gao W, Liang S, Wang R, et al. Industrial carbon dioxide capture and utilization: State of the art and future challenges. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 8584–8686
- 5 Chen X, Du T, Li G, et al. Application of adsorption technology on carbon capture (in Chinese). *Proc CSEE*, 2019, 39: 155–163 [陈旭, 杜涛, 李刚, 等. 吸附工艺在碳捕集中的应用现状. *中国电机工程学报*, 2019, 39: 155–163]
- 6 Webley P A, Danaci D. CO₂ capture by adsorption processes. In: Bui M, Dowell N M, eds. *Carbon Capture and Storage*. London: The Royal Society of Chemistry, 2020. 106–167
- 7 DeWitt S J A, Sinha A, Kalyanaraman J, et al. Critical comparison of structured contactors for adsorption-based gas separations. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2018, 9: 129–152
- 8 Plaza M G, Pevida C. Current status of CO₂ capture from coal facilities. In: Suárez-Ruiz I, Díez M A, Rubiera F, eds. *New Trends in Coal Conversion*. Oviedo: Woodhead Publishing, 2019. 31–58
- 9 Ji G, Yao J G, Clough P T, et al. Enhanced hydrogen production from thermochemical processes. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2647–2672
- 10 Zhu X, Li S, Shi Y, et al. Recent advances in elevated-temperature pressure swing adsorption for carbon capture and hydrogen production. *Prog Energy Combust Sci*, 2019, 75: 100784
- 11 Sanz-Pérez E S, Murdock C R, Didas S A, et al. Direct capture of CO₂ from ambient air. *Chem Rev*, 2016, 116: 11840–11876
- 12 Yang M, Ma C, Xu M, et al. Recent advances in CO₂ adsorption from air: A review. *Curr Pollut Rep*, 2019, 5: 272–293
- 13 Shi X, Xiao H, Azarabadi H, et al. Sorbents for the direct capture of CO₂ from ambient air. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6984–7006
- 14 Jahandar Lashaki M, Khiavi S, Sayari A. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: A multifaceted puzzle. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3320–3405
- 15 Ishibashi M, Ota H, Akutsu N, et al. Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method. *Energy Convers Manage*, 1996, 37: 929–933
- 16 Cho S H, Park J H, Beum H T, et al. A 2-stage PSA process for the recovery of CO₂ from flue gas and its power consumption. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, 153: 405–410
- 17 Takamura Y. Evaluation of dual-bed pressure swing adsorption for CO₂ recovery from boiler exhaust gas. *Sep Purif Technol*, 2001, 24: 519–528
- 18 Qader A, Hooper B, Innocenzi T, et al. Novel post-combustion capture technologies on a lignite fired power plant—Results of the CO₂CRC/H₃ capture project. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1668–1675
- 19 Liu Z, Wang L, Kong X, et al. Onsite CO₂ capture from flue gas by an adsorption process in a coal-fired power plant. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51:

7355–7363

- 20 Wang L, Yang Y, Shen W, et al. Experimental evaluation of adsorption technology for CO₂ capture from flue gas in an existing coal-fired power plant. *Chem Eng Sci*, 2013, 101: 615–619
- 21 Wang L, Yang Y, Shen W, et al. CO₂ capture from flue gas in an existing coal-fired power plant by two successive pilot-scale VPSA units. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 7947–7955
- 22 Wawrzyńczak D, Majchrzak-Kucęba I, Srokosz K, et al. The pilot dual-reflux vacuum pressure swing adsorption unit for CO₂ capture from flue gas. *Sep Purif Technol*, 2019, 209: 560–570
- 23 Park Y C, Jo S H, Kyung D H, et al. Test operation results of the 10 MW_e-scale dry-sorbent CO₂ capture process integrated with a real coal-fired power plant in Korea. *Energy Procedia*, 2014, 63: 2261–2265
- 24 Jo S H, Park Y C, Moon J H, et al. Heat integration of KIERDRY process with a power plant using gPROMS. *Energy Procedia*, 2017, 114: 6660–6665
- 25 Sjoström S, Senior C. Pilot testing of CO₂ capture from a coal-fired power plant—Part 2: Results from 1-MW_e pilot tests. *Clean Energy*, 2020, 4: 12–25
- 26 Nelson T O, Kataria A, Mobley P, et al. RTI's solid sorbent-based CO₂ capture process: Technical and economic lessons learned for application in coal-fired, NGCC, and cement plants. *Energy Procedia*, 2017, 114: 2506–2524
- 27 Okumura T, Yoshizawa K, Numaguchi R, et al. Demonstration plant of the Kawasaki CO₂ capture (KCC) system with solid sorbent for coal-fired power Station. In: Proceedings of the 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne, 2018. <https://ssrn.com/abstract=3365953> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3365953>
- 28 Hornbostel M. Pilot-scale evaluation of an advanced carbon sorbent-based process for post-combustion carbon capture. In: NETL CO₂ Capture Technology Meeting, Pittsburgh, PA, USA, 2015
- 29 Elliott J. Sorbent based post-combustion CO₂ slipstream testing. In: NETL 2020 Integrated Project Review Meeting—Carbon Capture, 2020. <https://netl.doe.gov/2020CC-proceedings>
- 30 Long J R. Amine-appended metal-organic frameworks as switch-like adsorbents for energy efficient carbon capture. In: NETL 2020 Integrated Project Review Meeting—Carbon Capture, 2020. <https://netl.doe.gov/2020CC-proceedings>
- 31 Gao W, Zhou T, Gao Y, et al. Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture: A review. *J Energy Chem*, 2017, 26: 830–838
- 32 Yang Z, Wei J, Zeng G, et al. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO₂. *Coord Chem Rev*, 2019, 386: 154–182
- 33 Ji G, Yang H, Memon M Z, et al. Recent advances on kinetics of carbon dioxide capture using solid sorbents at elevated temperatures. *Appl Energy*, 2020, 267: 114874
- 34 Allam R J, Chiang R, Hufton J R, et al. Development of the sorption enhanced water gas shift process. In: Thomas D C, ed. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations—Results from the CO₂ Capture Project. Oxford: Elsevier, 2005. 227–256
- 35 Van Selow E, Cobden P, Van den Brink R, et al. Pilot-scale development of the sorption enhanced water gas shift process. In: Eide L, ed. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations. Berkshire: CPL Press, 2009. 157–180
- 36 Reijers R, van Selow E, Cobden P, et al. SEWGS process cycle optimization. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1155–1161
- 37 Boon J, Cobden P D, van Dijk H A J, et al. High-temperature pressure swing adsorption cycle design for sorption-enhanced water-gas shift. *Chem Eng Sci*, 2015, 122: 219–231
- 38 Jansen D, van Selow E, Cobden P, et al. SEWGS technology is now ready for scale-up! *Energy Procedia*, 2013, 37: 2265–2273
- 39 Gazzani M, Romano M C, Manzolini G. CO₂ capture in integrated steelworks by commercial-ready technologies and SEWGS process. *Int J Greenh Gas Control*, 2015, 41: 249–267
- 40 (Eric) van Dijk H A J, Cobden P D, Lukashuk L, et al. STEPWISE project: Sorption-enhanced water-gas shift technology to reduce carbon footprint in the iron and steel industry. *Johns Matthey Technol Rev*, 2018, 62: 395–402
- 41 Manzolini G, Giuffrida A, Cobden P D, et al. Techno-economic assessment of SEWGS technology when applied to integrated steel-plant for CO₂ emission mitigation. *Int J Greenh Gas Control*, 2020, 94: 102935
- 42 Alptekin G. Pilot testing of a highly effective pre-combustion sorbent-based carbon capture system. In: NETL 2020 Integrated Project Review Meeting—Carbon Capture, 2020. <https://netl.doe.gov/2020CC-proceedings>
- 43 Alptekin G. A low cost, high capacity regenerable sorbent for pre-combustion CO₂ Capture. In: AIChE Annual Meeting, San Francisco, USA, 2013. <https://www.aiche.org/academy/videos/conference-presentations/low-cost-high-capacity-regenerable-sorbent-post-combustion-co2-capture>
- 44 Subraveti S G, Pai K N, Rajagopalan A K, et al. Cycle design and optimization of pressure swing adsorption cycles for pre-combustion CO₂ capture. *Appl Energy*, 2019, 254: 113624
- 45 Li S, Shi Y, Yang Y, et al. High-performance CO₂ adsorbent from interlayer potassium-promoted stearate-pillared hydrotalcite precursors. *Energy*

- [Fuels](#), 2013, 27: 5352–5358
- 46 Zhu X, Wang Q, Shi Y, et al. Layered double oxide/activated carbon-based composite adsorbent for elevated temperature H₂/CO₂ separation. [Int J Hydrog Energy](#), 2015, 40: 9244–9253
 - 47 Zhu X, Chen C, Suo H, et al. Synthesis of elevated temperature CO₂ adsorbents from aqueous miscible organic-layered double hydroxides. [Energy](#), 2019, 167: 960–969
 - 48 Zhu X, Chen C, Wang Q, et al. Roles for K₂CO₃ doping on elevated temperature CO₂ adsorption of potassium promoted layered double oxides. [Chem Eng J](#), 2019, 366: 181–191
 - 49 Khalkhali M, Zhu X, Shi Y, et al. Structure and CO₂ physisorption capacity of hydrotalcite-derived oxide. [J CO₂ Util](#), 2020, 36: 64–75
 - 50 Zheng Y, Shi Y, Li S, et al. Elevated temperature hydrogen/carbon dioxide separation process simulation by integrating elementary reaction model of hydrotalcite adsorbent. [Int J Hydrog Energy](#), 2014, 39: 3771–3779
 - 51 Zhu X, Shi Y, Cai N. High-pressure carbon dioxide adsorption kinetics of potassium-modified hydrotalcite at elevated temperature. [Fuel](#), 2017, 207: 579–590
 - 52 Zhu X, Shi Y, Cai N. Characterization on trace carbon monoxide leakage in high purity hydrogen in sorption enhanced water gas shifting process. [Int J Hydrog Energy](#), 2016, 41: 18050–18061
 - 53 Zhu X, Shi Y, Cai N. CO₂ residual concentration of potassium-promoted hydrotalcite for deep CO/CO₂ purification in H₂-rich gas. [J Energy Chem](#), 2017, 26: 956–964
 - 54 Hao P, Shi Y, Li S, et al. Correlations between adsorbent characteristics and the performance of pressure swing adsorption separation process. [Fuel](#), 2018, 230: 9–17
 - 55 Zhu X, Shi Y, Li S, et al. Elevated temperature pressure swing adsorption process for reactive separation of CO/CO₂ in H₂-rich gas. [Int J Hydrog Energy](#), 2018, 43: 13305–13317
 - 56 Zhu X, Shi Y, Li S, et al. Two-train elevated-temperature pressure swing adsorption for high-purity hydrogen production. [Appl Energy](#), 2018, 229: 1061–1071
 - 57 Zhu X, Shi Y, Cai N. Integrated gasification combined cycle with carbon dioxide capture by elevated temperature pressure swing adsorption. [Appl Energy](#), 2016, 176: 196–208
 - 58 Zhu X, Hao P, Shi Y, et al. Application of elevated temperature pressure swing adsorption in hydrogen production from syngas. [Adsorption](#), 2020, 26: 1227–1237
 - 59 Zhu X, Shi Y, Li S, et al. System and processes of pre-combustion carbon dioxide capture and separation. In: Wang Q, ed. *Pre-combustion Carbon Dioxide Capture Materials*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2018. 281–334
 - 60 Wu Y, Li P, Yu J, et al. Progress on sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *Rev Chem Eng*, 2016, 32: 271–303
 - 61 Koppatz S, Pfeifer C, Rauch R, et al. H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with *in situ* CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. [Fuel Process Technol](#), 2009, 90: 914–921
 - 62 Soukup G, Pfeifer C, Kreuzeder A, et al. *In situ* CO₂ capture in a dual fluidized bed biomass steam gasifier-bed material and fuel variation. [Chem Eng Technol](#), 2009, 32: 348–354
 - 63 Udomsirichakorn J, Basu P, Abdul Salam P, et al. CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with *in situ* CO₂ capture and tar reduction. [Fuel Process Technol](#), 2014, 127: 7–12
 - 64 Wilk V, Hofbauer H. Analysis of optimization potential in commercial biomass gasification plants using process simulation. [Fuel Process Technol](#), 2016, 141: 138–147
 - 65 Chen Y, Peng R, Xiao Y, et al. Efficient hydrogen production from coke oven gas by sorption-enhanced steam reforming in a membrane-assisted fluidized bed reactor. [Energy Fuels](#), 2019, 33: 11420–11438
 - 66 Schweitzer D, Beirrow M, Gredinger A, et al. Pilot-scale demonstration of Oxy-SER steam gasification: Production of syngas with pre-combustion CO₂ capture. [Energy Procedia](#), 2016, 86: 56–68
 - 67 Minx J C, Lamb W F, Callaghan M W, et al. Negative emissions—Part 1: Research landscape and synthesis. [Environ Res Lett](#), 2018, 13: 063001
 - 68 Fuss S, Lamb W F, Callaghan M W, et al. Negative emissions—Part 2: Costs, potentials and side effects. [Environ Res Lett](#), 2018, 13: 063002
 - 69 Nemet G F, Callaghan M W, Creutzig F, et al. Negative emissions—Part 3: Innovation and upscaling. [Environ Res Lett](#), 2018, 13: 063003
 - 70 Fasihi M, Efimova O, Breyer C. Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants. [J Clean Prod](#), 2019, 224: 957–980
 - 71 Keith D W, Holmes G, St Angelo D, et al. A process for capturing CO₂ from the atmosphere. [Joule](#), 2018, 2: 1573–1594
 - 72 Brethomé F M, Williams N J, Seipp C A, et al. Direct air capture of CO₂ via aqueous-phase absorption and crystalline-phase release using concentrated solar power. [Nat Energy](#), 2018, 3: 553–559
 - 73 Azarabadi H, Lackner K S. A sorbent-focused techno-economic analysis of direct air capture. [Appl Energy](#), 2019, 250: 959–975
 - 74 Sutherland B R. Pricing CO₂ direct air capture. [Joule](#), 2019, 3: 1571–1573
 - 75 Gebald C, Wurzbacher J A, Tingaut P, et al. Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO₂ capture from air. [Environ Sci Technol](#),

- 2011, 45: 9101–9108
- 76 Wurzbacher J A, Gebald C, Piatkowski N, et al. Concurrent separation of CO₂ and H₂O from air by a temperature-vacuum swing adsorption/desorption cycle. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9191–9198
- 77 Gutknecht V, Snæbjörnsdóttir S Ó, Sigfússon B, et al. Creating a carbon dioxide removal solution by combining rapid mineralization of CO₂ with direct air capture. *Energy Procedia*, 2018, 146: 129–134
- 78 Beattler C. Climeworks: Direct air capture update. In: NETL 2020 Integrated Project Review Meeting—Carbon Capture, 2020. <https://netl.doe.gov/2020CC-proceedings>
- 79 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 CO₂ Util*, 2018, 28: 235–246
- 80 Wilson S M W, Tezel F H. Direct dry air capture of CO₂ using VTSA with Faujasite zeolites. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 8783–8794
- 81 Sadiq M M, Batten M P, Mulet X, et al. A pilot-scale demonstration of mobile direct air capture using metal-organic frameworks. *Adv Sustain Syst*, 2020, 4: 2000101
- 82 Sakwa-Novak M. Global Thermostat: Direct air capture update. In: NETL 2020 Integrated Project Review Meeting—Carbon Capture, 2020. <https://netl.doe.gov/2020CC-proceedings>
- 83 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. In: AIChE Annual Meeting, 2009
- 84 Ping E, Sakwa-Novak M, Eisenberger P. Global thermostat low cost direct air capture technology. In: International Conference on Negative CO₂ Emissions, Gothenburg, 2018. <https://www.aiche.org/academy/videos/conference-presentations/low-cost-high-capacity-http://www.entek.chalmers.se/lyngfelt/NegCO2Conf/LinksYOUTUBEandPDF.pdf>
- 85 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. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 750–764
- 86 Gebald C, Repond N, Wurzbacher J A. Steam assisted vacuum desorption process for carbon dioxide capture. USA Patent, US20170203249A1, 2017
- 87 Wijesiri R P, Knowles G P, Yeasmin H, et al. Desorption process for capturing CO₂ from air with supported amine sorbent. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 15606–15618
- 88 Zhu X, Ge T, Yang F, et al. Efficient CO₂ capture from ambient air with amine-functionalized Mg-Al mixed metal oxides. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 16421–16428
- 89 Zhu X, Ge T, Yang F, et al. Design of steam-assisted temperature vacuum-swing adsorption processes for efficient CO₂ capture from ambient air. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 137: 110651
- 90 Yu Q, Brilman W. A radial flow contactor for ambient air CO₂ capture. *Appl Sci*, 2020, 10: 1080
- 91 Wang T, Lackner K S, Wright A. Moisture swing sorbent for carbon dioxide capture from ambient air. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 6670–6675
- 92 Shi X, Xiao H, Kanamori K, et al. Moisture-driven CO₂ sorbents. *Joule*, 2020, 4: 1823–1837
- 93 Younas M, Rezakazemi M, Daud M, et al. Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO₂ capture using metal-organic frameworks (MOFs). *Prog Energy Combust Sci*, 2020, 80: 100849
- 94 Farmahini H A, Friedrich D, Brandani S, et al. Exploring new sources of efficiency in process-driven materials screening for post-combustion carbon capture. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 1018–1037
- 95 Anthony E J, Clough P T. Post-combustion carbon capture and storage in industry. In: Winter F, Agarwal R A, Hrdlicka J, eds. CO₂ Separation, Purification and Conversion to Chemicals and Fuels. Singapore: Springer, 2019. 39–53
- 96 Zhao H, Luo X, Zhang H, et al. Carbon-based adsorbents for post-combustion capture: A review. *Greenh Gas Sci Technol*, 2018, 8: 11–36
- 97 Chen X, Huang G, An C, et al. Emerging N-nitrosamines and N-nitramines from amine-based post-combustion CO₂ capture—A review. *Chem Eng J*, 2018, 335: 921–935
- 98 Harada T, Simeon F, Hamad E Z, et al. Alkali metal nitrate-promoted high-capacity MgO adsorbents for regenerable CO₂ capture at moderate temperatures. *Chem Mater*, 2015, 27: 1943–1949
- 99 Gelles T, Lawson S, Rownaghi A A, et al. Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO₂ capture. *Adsorption*, 2020, 26: 5–50

Summary for “吸附法碳捕集技术的规模化应用和挑战”

Large-scale applications and challenges of adsorption-based carbon capture technologies

Xuancan Zhu, Tianshu Ge^{*}, Junye Wu, Fan Yang & Ruzhu Wang

Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

^{*} Corresponding author, E-mail: baby_wo@sjtu.edu.cn

This paper introduces adsorption processes with scaled sizes for post-combustion carbon capture, pre-combustion carbon capture, and direct air capture (DAC). Technical characteristics, separation performances, and operating energy consumptions of adsorption-based pilot plants for carbon capture are analyzed. Opportunities and challenges of adsorption-based carbon capture processes in future development are illustrated.

Adsorption-based post-combustion carbon capture is a relatively mature technology, which can be applied to retrofitted power plants. However, in order to commercialize this technology, quantities of research and development resources are still needed. Researches on adsorption-based post-combustion carbon capture should focus on the following three aspects: (1) Low-temperature adsorbents with excellent CO₂ working capacities, kinetics, and stabilities, (2) low energy consumption cycles using steam purge, and (3) contactors with low gas-solid mass transfer resistances.

The warm gas clean-up technology based on pressure swing adsorption (PSA) is a research hotspot for pre-combustion carbon capture. At present, many warm gas clean-up pilot plants are being built worldwide, and in the meantime, some bottlenecks appear. First, the CO₂ working capacities of elevated temperature adsorbents are still lower than those of low temperature adsorbents. The recently reported molten salt-promoted magnesium oxide achieves a very high working capacity through the bulk phase chemical absorption, but a carbon capture prototype needs to be established to verify its cyclic stability. Achieving both high purity and high recovery of warm gas clean-up consumes a large amount of high temperature steam. Although multi-train PSA configuration can reduce the energy consumption, it also increases the operating complexity and equipment investment. In addition to CO₂, the removal of other impurities such as H₂S, COS, HCl, and heavy metals in syngas/reforming gas should be considered. The sorption enhanced reforming with oxy-fuel regeneration process based on high temperature adsorbents can achieve CO₂ enrichment in the regeneration reactor. However, pilot plants for this technology are currently lacking, and so detailed techno-economic analysis is still needed to assess its capture cost.

Although DAC is a relatively new concept and is still in the early stage for large-scale commercial application, the synergy between DAC and conventional carbon capture technologies can mitigate climate change effects in the long run. The development of DAC technologies needs to pay special attention to the pressure drop problems. Novel gas-solid contactors using structural adsorbents can effectively reduce the power consumption of the fan. Steam purge under subatmospheric pressures reduces the regeneration temperature of DAC, and thus makes the utilization of renewable energy and industrial waste heat for regeneration becoming possible. When steam purge is used, the cyclic stability of the adsorbents should be concerned. For instance, polyamine impregnated adsorbents are prone to amine leakage in the presence of steam. Therefore, the development of hydrothermally stable DAC adsorbents is significantly important.

adsorption, carbon capture, energy consumption, elevated temperature pressure swing adsorption, negative emission

doi: [10.1360/TB-2021-0017](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0017)