

DOI:10.13205/j.hjgc.202505020

向小凤,邵亚茹,高荣泽,等. 直接空气捕集二氧化碳技术研究进展[J]. 环境工程,2025,43(5):178-191.

XIANG X F, SHAO Y R, GAO R Z, et al. Research progress of direct air capture technology for CO₂[J]. Environmental Engineering, 2025,43(5):178-191.

直接空气捕集二氧化碳技术研究进展

向小凤^{1,2} 邵亚茹³ 高荣泽³ 王志超^{1,2} 晋中华^{1,2} 王利民^{3*} 车得福³

(1. 电站锅炉煤清洁燃烧国家工程中心(西安热工研究院有限公司),西安 710000; 2. 陕西省燃煤电站锅炉环保工程技术研究中心,西安 710000; 3. 西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室,西安 710000)

摘要:直接空气捕集(DAC)技术近年来备受瞩目,其灵活的布置、简便的操作以及适用于分布式和点源碳排放的特点,使其在碳捕集领域脱颖而出。为了更充分地挖掘各项DAC技术在工程实践中的潜力,对多种直接空气捕集技术进行了系统综述,深入探讨了不同DAC技术的原理和发展历程。归纳总结了液体直接空气捕集技术、固体直接空气捕集技术、新兴直接空气捕集技术的优缺点,浅析了不同技术目前发展所面临的问题,提出了适用于不同技术的解决方案,以推动各项DAC技术在实际应用中的更广泛应用。此外,对各种DAC技术使用的捕集材料进行了综述,对比分析了多种捕集材料在再生温度、再生能耗、容量等方面的特点,可为DAC技术的未来发展以及商业化应用提供详实的数据参考。

关键词:液体DAC技术;固体DAC技术;新兴DAC技术;再生能耗;容量

Research progress of direct air capture technology for CO₂

XIANG Xiaofeng^{1,2}, SHAO Yaru³, GAO Rongze³, WANG Zhichao^{1,2}, JIN Zhonghua^{1,2}, WANG Limin^{3*}, CHE Defu³

(1. National Engineering Research Center of Clean Coal Combustion for Utility Boilers, Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710000, China; 2. Shaanxi Engineering Research Center of Coal Fired Boiler Environmental Protection, Xi'an 710000, China; 3. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710000, China)

Abstract: Direct air capture (DAC) technology has attracted extensive attention in recent years due to its flexible layout, simple operation, and suitability for distributed and point-type carbon emission source capture processes. In order to clarify the DAC technology's application potential in engineering, this paper systematically reviewed the principles and development route of different DAC technologies, summarized the advantages and disadvantages of liquid-based, solid-based, and emerging DAC technologies, analyzed the challenges in their development, and put forward solutions tailored to each technology. The capture materials used in various DAC technologies were briefly reviewed, and the characteristics of these materials in terms of regeneration temperature, renewable energy consumption, and capacity were compared and analyzed. The results showed that the emerging direct air capture technology reduced costs to some extent and was successfully verified in the laboratory. Before large-scale industrial application, issues such as the development of highly selective membrane materials, electrolyzer stability, and the development of efficient electrolyte systems should be solved first.

收稿日期:2024-02-01; 修改日期:2024-03-07; 接收日期:2024-07-09

基金项目:一般项目-社会发展领域“固态胺吸附二氧化碳直接捕集技术研究”(2023-YBSF-140); 科研基金项目“固态胺吸附法直接空气碳捕集技术工业化前期研究”(TD-23-TYK01)

第一作者:向小凤(1980-),女,高级工程师,主要研究方向为空气污染物排放控制及清洁能源技术研究。xiangxiaofeng@tpri.com.cn

* 通信作者:王利民(1988-),男,副教授,主要研究方向为二氧化碳捕集分离技术及系统开发。liminwang@xjtu.edu.cn

Keywords: liquid-based DAC technology; solid-based DAC technology; emerging DAC technology; renewable energy consumption; capacity

0 引言

工业革命以来,全球气候问题日益严重,CO₂捕集、利用和封存技术(CCUS)被认为是缓解全球变暖问题的关键技术之一。Metz等^[1]研究表明,电厂、化工厂等固定碳排放源和机动车等分散源分别占每年CO₂排放量的60%和40%。我国发布的《高等学校“碳中和”科技创新行动计划》^[2]也明确指出,要在碳中和关键技术行动中展开关于直接空气捕集技术(DAC)的技术攻关研究,因此开展直接空气捕集是碳减排的重要一环。

直接空气捕集技术^[3]是由哥伦比亚大学Lackner教授于1999年提出的,即利用化学吸收剂,将低浓度(体积浓度0.04%)的CO₂富集起来,实现直接从空气中去除CO₂以降低大气CO₂含量的目标。相较于烟气捕集技术,该技术具有布置灵活、适用于分布式及点式碳排放源捕集过程的特点,然而较高的捕集能耗使该技术并未实现大规模的推广。Keith等^[4]的热力学研究则表明捕集空气中的CO₂与捕集烟气中的CO₂相比,二者的能耗并未出现数量级上的差距,证实了直接空气捕集技术在热力学研究角度的可行性。

空气中CO₂的分压仅为40 Pa,较为成熟的溶液吸收法以及固体吸附法是DAC的普遍选择。针对DAC技术,宋珂琛等^[5]从捕集材料入手,归纳总结了各类捕集材料的捕集性能,并从能耗和性能方面对捕集材料的研发提出了建议。Duan等^[6]对胺改性吸附剂的制备方法和性能特点进行综述,并分析了不同胺基、湿度及温度等因素对吸附性能的影响。而本文从技术角度入手,对液体、固体直接空气捕集CO₂技术的发展进程及优缺点进行系统综述,并对2种新兴直接空气捕集CO₂技术进行介绍,重点指出各类技术目前所面临的挑战,并对捕集材料的性能进行归纳总结,旨在为捕集材料的开发与捕集工艺的优化提供参考。

1 液体直接空气捕集CO₂技术

液体吸收技术分为物理吸收和化学吸收2种,物理吸收法由于吸收效率较差,以及对CO₂的选择性不高等问题,并不适用于直接空气捕集。而化学吸收法通过化学反应将CO₂从气体中分离出来,具有更高的选择性和效率,相对更适用于DAC技术的应用。

1.1 碱液吸收技术

碱液吸收技术捕集CO₂时,通常使用一定浓度的强碱性溶液,如Ca(OH)₂、NaOH或KOH溶液,在大型对流塔、填料塔、吸收池等装置^[7]中完成对CO₂的吸收。其中,Ca(OH)₂最先在1999年被Lackner团队^[3]选作吸收剂,进行直接空气捕集,同时从热力学角度肯定了CO₂空气捕集技术的可行性。但CO₂在Ca(OH)₂中溶解度较低,并且再生过程需要经过干燥和高温焙烧,因此存在能耗过高的问题。Frank等^[8]提出了一种全新的技术:首先将CO₂吸收到NaOH溶液中,所得碳酸盐通过苛化作用从Na⁺转移到Ca²⁺,再对CaCO₃进行煅烧,将吸收的CO₂释放出来。具体工艺流程如图1所示,该工艺较好地解决了以Ca(OH)₂作为吸收剂时溶解度较低的问题,但未能解决能耗较高的问题。同时,碱液对设备的腐蚀性较大,造成的设备维修成本较高,也成为限制该技术工业化推广的原因之一。

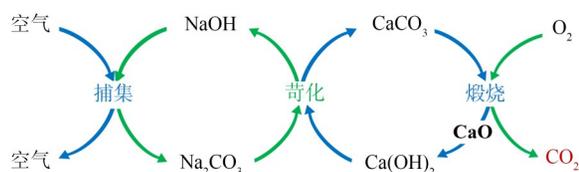
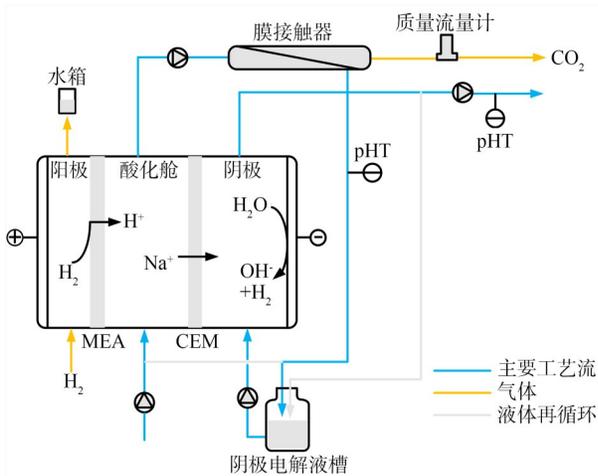


图1 NaOH捕集CO₂的工艺流程

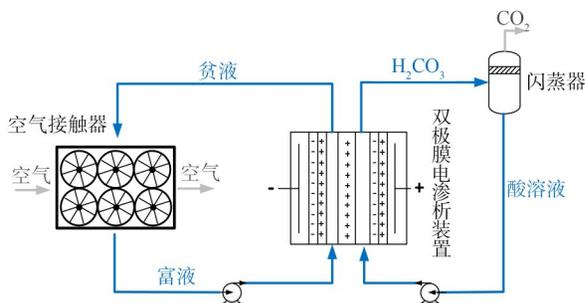
Figure 1 Process flow chart of CO₂ capture using NaOH

为了降低碱液捕集CO₂的能耗,研究人员提出了许多改进流程的方法。Mahmoudkhani等^[9]提出了一种基于钛酸盐化合物的碱性溶液去除碳酸盐离子,从而实现CO₂解吸的新工艺,并将其与传统的石灰循环进行了比较,发现钛酸盐焦化工艺使能耗降低了50%左右,同时提出了当循环泵间歇运行时可节约大量能源的结论。Shu等^[10]尝试使用H₂在电化学电池中形成pH梯度,使CO₂在低pH下解吸,而碱性捕集液(NaOH)在高pH下再生,具体实验流程如图2所示。结果表明:H₂回收电化学电池技术在获得高纯度CO₂流的同时,吸收剂再生后体积浓度高达59%。这些研究对直接空气捕获技术的节能升级起到了重要作用。

近年来,不少研究人员尝试通过改变碱液浓度实现CO₂的吸收与解吸,Sabatino等^[11]提出了一种全新的基于电力驱动再生的工艺,如图3所示。其中,溶液再

图2 电化学再生直接空气捕集技术工艺^[10]Figure 2 Electrochemical regeneration DAC technology process^[10]

生和CO₂回收是通过双极膜电渗析实现的,利用离子交换膜的选择透过性,在外加直流电场的作用下促进阴阳离子的定向迁移,最终实现CO₂的捕集。其技术经济性分析结果表明,再生过程能耗仅有5.36 GJ/t,低于传统的石灰循环工艺。然而双极膜和离子交换膜的成本较高,导致该工艺需要通过寻找更实惠的膜材料,才能实现推广应用。Rinberg等^[12]基于碱性溶液,提出了一种全新的DAC技术,该工艺主要由4步组成:1)当暴露在大气中的碱性溶液吸收CO₂至饱和后,对其进行浓缩处理;2)在封闭状态下,降低系统压力,使得溶液中吸收的CO₂得以释放;3)稀释碱液使其恢复初始碱度;4)将溶液再次暴露在大气中,进行吸收操作。该工艺所需的能量可由可再生能源提供,同时材料简单、对环境无污染,具有较大的发展潜力。碱度浓度变化DAC技术作为一种新的技术,由于与海水淡化过程类似^[13],可借鉴现有的海水淡化行业研究成果,实现该技术的大规模部署。

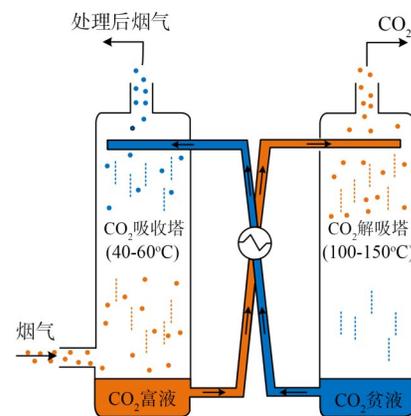
图3 双极膜电渗析直接空气捕集技术工艺^[11]Figure 3 Bipolar membrane electrodesis DAC technology process^[11]

除此之外,不少研究人员都对高温碱液技术的工业级设计实施进行了深入探索,并认为使用核能、太阳能等新能源为DAC流程提供能量也是可行的^[14,15]。

1.2 胺溶液吸收技术

胺溶液在固定碳源的CO₂捕集领域有着广泛的应用^[16],而与烟气中12 kPa的CO₂分压相比,空气中的CO₂分压仅有40 Pa。当胺溶液被用于直接空气捕集时,面临着空气处理量大的挑战,也存在着胺液大量挥发、捕集成本显著增大的问题。

胺溶液吸收技术作为目前燃煤电厂中运行成熟的脱碳技术,常见的胺溶液主要分为3类:伯胺、仲胺、叔胺。其中,MEA为最具代表性的伯胺,具有吸收速率快、选择性高的优点。而叔胺MDEA(N-甲基二乙醇胺)、AMP(2-氨基-2-甲基-1-丙醇)相较于伯胺具有更高的吸收容量,但其吸收速率过低,工业上尚未应用。不同种类的胺溶液吸收CO₂的工艺相同,工艺流程如图4所示。烟气从吸收塔底部进入,自下向上流动,与从上部入塔的吸收液形成逆流接触,使CO₂得到脱除,净化后的烟气从塔顶排出。吸收了CO₂的吸收液通过泵送入再生塔上部,解吸CO₂。解吸CO₂后的贫液由再生塔底流出,经换热冷却后进入吸收塔。溶液往返循环构成了连续的吸收和解吸CO₂的工艺过程。

图4 胺溶液捕集CO₂的工艺流程Figure 4 Process flow chart of CO₂ capture using amine solution

为了开发更有效和更可持续的吸附剂,Hanusch等^[17]研究了吡咯里西啶基二胺/PEG200吸收剂在DAC中的应用,发现该体系能够以溶液形式捕集CO₂,同时具有良好的循环稳定性。Barzagli等^[18]对几种醇胺,特别是对在传统的烟气捕集工艺中广泛应用的胺溶液进行了DAC测试,发现在固定碳排放

捕集过程中表现出优异性能的吸收剂,在低 CO_2 浓度下则未必会有优异表现,而水性无阻碍伯胺是测试过程中最适用于 DAC 的吸收剂。

除了传统的醇胺溶液捕集工艺外,为了实现更低的再生能耗,研究人员曾针对烟气捕集的再生过程进行了富液分流、贫液分流等尝试^[19]。与传统工艺相比,再生能耗可降低 6%~10%,这为直接空气捕集工艺优化提供了新思路。

然而,目前针对于低浓度 CO_2 工况,研究人员大多只研究单一胺的捕集效果,缺乏对混合胺吸收剂的性能研究,且并不是所有适用于燃煤电厂碳捕集场景的胺溶液均适用于直接空气捕集碳捕集场景,因此还需对应用于 DAC 的胺溶液展开大量性能测试,方可投入工业应用。

1.3 氨基酸盐溶液吸收技术

近年来,氨基酸被认为是一种有前途的捕获 CO_2 的溶剂,与胺相比,氨基酸具有容易获得、环境友好、挥发性低、节能潜力较大的优势^[20]。

2019 年, Custelcean 等^[21] 报道了一个实验规模的直接空气捕获过程,该过程包括用氨基酸水溶液(即甘氨酸钾、肌氨酸钾)吸收 CO_2 , 然后通过与固体间苯-双亚氨基胍(*m*-BBIG)反应,使氨基酸在室温下再生,从而形成水合 *m*-BBIG 碳酸盐结晶(*m*-BBIG $\text{H}_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=3-4$)。 CO_2 随后通过对碳酸盐晶体的温和加热(60~120℃)释放出来,从而定量再生 *m*-BBIG 固体。这种基于低温结晶的 DAC 工艺避免了对水性氨基酸吸附剂加热的需要,从而最大限度地减少了热降解和氧化降解的损失。Cai 等^[22] 设计并合成了一种用于从环境空气中捕获 CO_2 的旋合亚氨基胍配体(BTIG), BTIG 的 CO_2 捕集过程与 PyBIG 类似,且在 DAC 过程中 BTIG 的 CO_2 吸收能力远高于 PyBIG。同时, Process Monkey 公司^[23] 对氨基酸盐固液相变吸收剂体系创建了 DECAB Plus 工艺,具体工艺如图 5 所示,该工艺流程对燃烧后碳捕集的各类相变吸收剂有着广泛的适用性,也为相变直接空气捕集技术工业应用提供了工艺支持。

氨基酸溶液吸收技术目前仍处于开发阶段,胍类化合物作为主要研究对象之一,仍存在价格昂贵、效用不明确等问题,仍需进行大量研究以提高吸收剂的捕集能力、循环性能。

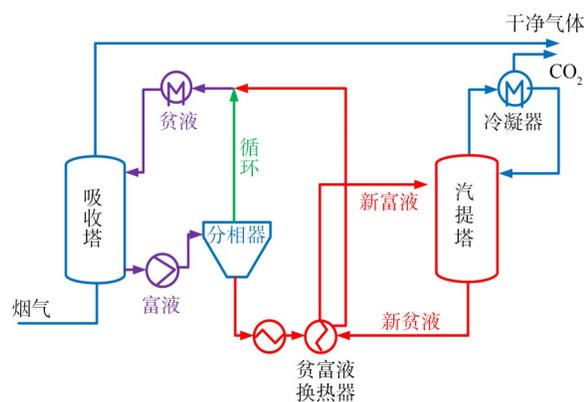


图 5 DECAB 工艺流程^[20]

Figure 5 Process flow chart of DECAB^[20]

1.4 离子液体吸收技术

1914 年, Walden 等^[24] 就曾合成过离子液体,但由于稳定性较差,当时并未引起人们的关注。直到 1992 年,高稳定性的离子液体被 Wilkes 等^[25] 成功制备出来后,在有机合成、气体吸收等领域得以迅速发展^[26]。离子液体捕集 CO_2 的原理与有机胺溶液吸收 CO_2 类似,遵循两性离子原则^[27, 28]。由于离子液体具有较高的热稳定性、低的饱和蒸汽压、不易造成设备腐蚀、溶解度较高且无毒无害等优势,被认为是最具发展潜力的吸收剂之一。根据离子液体的功能,可分为常规离子液体和功能化离子液体 2 大类。

1.4.1 常规离子液体

自离子液体提出以来,许多研究都重点关注于提高 CO_2 在离子液体中的溶解度,这已成为评价离子液体的重要指标^[29]。Aki 等^[30] 对 CO_2 在 10 种不同的咪唑类离子液体中的溶解度,发现阴离子中具有氟烷基的离子液体对 CO_2 的溶解度最大,而具有非氟化无机阴离子的离子液体吸收 CO_2 的能力最弱。有研究表明,离子液体对 CO_2 的溶解度与离子液体的摩尔体积、阳离子的烷基链长、阴离子(阳离子)氟取代的数量有关^[31]。然而,常规离子液体通过物理溶解 CO_2 , 溶解量有限且需在高压下进行,远不能满足直接空气捕集过程中低 CO_2 分压的碳捕集需求。因此,设计高性能的离子液体成为该类吸收剂的研究重点。

1.4.2 功能化离子液体

相较于传统的常规离子液体,功能化离子液体由于其独特的物理化学性质、环境友好性、结构可设计性等优势受到了越来越多的关注^[32]。有研究表明,离子液体在环境条件下可有效捕集 CO_2 ^[33], 这为离子液体直接从环境中捕集 CO_2 提供了可能。Bates

等^[34]合成了带有氨基的1-丙胺基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐阳离子。实验测试过程中,该吸收剂循环5次后仍保持初始吸收容量0.5 mol CO₂/mol IL,证实了该吸收剂具有良好的热稳定性及再生性能。Gurkan^[35]及 Sista^[36]等对比了以不同阳离子和阴离子合成的AFILs吸附剂的性能,结果表明,该类吸收剂的吸收容量远高于常规离子液体及MEA水溶液,接近0.8 mol CO₂/mol。尽管AFILs吸收剂在结构可调节和性能稳定方面都表现出了较大的优势,但无溶剂的纯AFILs黏度较大,其在吸收CO₂后黏度还会剧增^[37]。因此,研究人员尝试将该离子液体溶解在水中以降低吸收体系的黏度。Li等^[38]研究发现,纯[C₂OH_{min}][Lys]在常温下呈黏稠状,但是其1 mol/L的水溶液在303.15 K下的黏度仅为2.24 mPa·s,而随着CO₂负荷

的增大,其黏度也并未发生明显变化。此外,Chen等^[39]采用离子液体[P₄₄₄₄][p-2-O]和苊基共轭聚合物组成的无金属高效催化体系,可直接捕获空气中的CO₂,并在可见光照射下进一步光还原CO,这为直接从空气中捕获CO₂和光驱动下CO₂转化为化学品和燃料开辟了一条新的途径。

1.5 吸收技术对比分析

四种常见的液体吸收技术的优缺点对比如表1所示,其中,高温碱液DAC技术发展最为成熟;胺溶液吸收技术还需要对吸收剂进行大量性能测试后才能实现工业应用;氨基酸盐溶液吸收技术与离子液体吸收技术具有可设计性高的优势,但仍处于初级阶段,需要进一步研究。

表1 液体直接捕集技术对比
Table 1 Comparisons of liquid-based DAC technologies

技术	优点	缺点	捕集材料	CO ₂ 浓度/ ×10 ⁻⁶	再生温度/ °C	反应热/(kJ/mol)	吸收容量/ (mmol/g)	成本/(\$/t)	文献
碱液吸收技术	反应速率快	腐蚀性强, 能耗高, 水损失大	Ca(OH) ₂	365	—	—	—	94~232	[3]
			NaOH	380	900	10.68~12.95	—	—	[8]
			KOH	400	900	6.21~6.48	—	—	[40]
			NaOH/Ca(OH) ₂	500	900	6.04~8.8	—	—	[41]
			NaOH	—	—	4.8	—	—	[9]
			NaOH	—	700	3.7~8.5	—	—	[10]
胺溶液吸收技术	技术成熟, 反应速率快	处理量大, 易挥发, 成本高, 腐蚀性强	MEA	400	150	4.0	—	273~1227	[42, 44]
			MEA	400	123	10.7	—	—	[43]
			MEA	440	—	—	1.92	—	[18]
			AMP	440	—	—	1.09	—	[18]
			DGA	440	—	—	1.09	—	[18]
			MDEA	440	—	—	0.30	—	[18]
氨基酸盐溶液吸收技术	容易获得, 对环境友好, 挥发性低, 再生能量低寿命长	价格昂贵, 效用不明确	m-BBIG	—	60~120	8.2	—	279	[21, 45]
			BTIG	—	<100	—	4.24	—	[22]
			PyBIG	—	<100	5.07	3.08	—	[22]
离子液体吸收技术	稳定性高, 挥发性低, 腐蚀性低, 无毒无害, 可设计性高	黏度大, 价格高, 速率慢, 容量小, 亲水性, 合成复杂	[P ₆₆₆₁₄][3-BrPyra]	400	100~120	23.09~63.56	0.67	200	[46]
			[P ₆₆₆₁₄][5-CH ₃ Im]	400	100~120	19.46~48.31	0.78	—	[46]
			[P ₆₆₆₁₄][Im]	400	100~120	15.51~35.42	0.82	—	[46]

2 固体直接空气捕集CO₂技术

一般来说,固体吸附剂相较于液体吸收剂不易发生挥发损失,同时能避免液体吸收剂蒸发所造成的热损失。因此,大多数空气直接捕集CO₂过程中使用固体吸附剂。本文根据固体吸附材料的吸附机理,将吸附材料分为2大类:物理吸附材料以及化学吸附材料。

2.1 吸附材料

2.1.1 物理吸附材料

物理吸附材料是借助范德华力对CO₂进行捕集,通常发生在吸附剂表面。常见物理吸附材料有活性炭、沸石及金属有机骨架等。

活性炭是一种应用广泛的物理吸附材料,由于表面积较大,在高压下对CO₂有着较大的吸附容量,

因此适用于变压吸附(PSA)过程^[47]。同时,活性炭因其来源多样化、低吸附热、高稳定性等优势,成为最有发展前景的吸附剂之一^[48]。然而,活性炭对低浓度CO₂气体的低选择性成为制约其应用的主要因素。近年来,研究人员试图从引入新介质等角度入手改善活性炭的性能^[49]。Sethia等^[50]采用一系列超微孔氮掺杂活性炭,发现在25℃、0.1 MPa的条件下,该材料对CO₂和N₂的选择性分别为237和62,且CO₂吸附量高达5.36 mmol/g,表明氮含量和超微孔对CO₂的吸附起着主导作用。

沸石是以氧化铝为主要成分的硅酸盐基材料,具有晶体结构、高表面积和可调孔设计等特征^[51],但在吸附过程中极易受到温度、湿度等条件的影响。在较高的温度下,沸石材料对CO₂的吸附量将显著减少,并在200℃时趋近于0^[52]。同时,吸附容量极易受到水气的影响,水分不仅会降低沸石材料的寿命也会增大脱附过程的能耗。Li等^[53]通过增设氧化铝防层,成功从含水量较高的烟气中将CO₂分离出来。

由于MOFs的高孔体积和比表面积可为CO₂吸附提供丰富的空隙空间和大量的吸附位点,MOFs成为近年来DAC领域的研究热点。MOFs材料的研究主要集中在合成适合于从稀气体中捕获CO₂的新型MOFs材料、功能化MOFs材料以及水对MOFs结构和稳定性的影响等方面。开发具有疏水特性的MOFs材料是DAC系统面临的巨大挑战。目前,虽然许多胺功能MOFs材料在实验室条件下展现出了良好的性能,但是在水蒸气和氧气存在条件下,其长期的稳定性尚未得到验证^[54],还需进一步研究。表2列出了不同湿度条件下部分吸附剂对CO₂的选择性。

表2 吸附剂对CO₂的选择性
Table 2 Selectivity of the adsorbent to CO₂

吸附材料	DAC(1 atm; 49%RH)			湿CO ₂ (0.15 atm; 75%RH)		
	CO ₂	H ₂ O	S _{sw}	CO ₂	H ₂ O	S _{sw}
SIFSIX-3-Ni	<8%	>92%	5.43	62%	38%	0.27
HKUST-1	1%	99%	0.63	8.5%	>91%	0.02
Mg-MOF-74	<4%	>96%	2.60	51%	49%	0.17
Zeolite 13X	1%	99%	0.63	22%	78%	0.05

注:S_{sw}表示选择性;1 atm=1.01325 × 10⁶ Pa。

2.1.2 化学吸附材料

在DAC技术中,固态胺吸附材料因其低腐蚀性、高吸附能力以及高循环稳定性而备受关注。固态胺吸附材料是通过胺分子与CO₂反应生成氨基甲酸盐

或者碳酸盐,再通过加热或者降压等方式实现再生的。目前根据支撑材料和胺类的作用方式不同,可将固态胺分为4种类型。图6介绍了4类固态胺的制备方法。

第1类固态胺为浸渍胺基吸附剂。该类吸附剂是在不发生化学反应的前提下,将特定的化学组分沉淀到多孔固体材料的表面或孔道内制备而得^[55]。常用的载体材料有硅胶、树脂、纤维、飞灰等。其中,低分子量的、支化聚乙烯亚胺(PEI)由于丰富的胺基官能团和再生过程中的稳定性,被广泛用于变温再生空气捕集吸附剂的合成。

研究表明,物理浸渍法制备的固态胺吸附剂具有制备工艺简单安全、载体来源广泛、胺的担载量易于控制且吸附能力较强的优点。但由于胺分子与载体是通过较弱的范德华力结合的,制备过程未有稳定的化学键的生成,因此该种类的吸附剂存在着受热易挥发、热稳定性较差、再生过程中胺易流失从而导致吸附剂失活的缺点。如Gunathilake等^[56]的研究表明,当使用负载偕胺肟基团的二氧化硅对CO₂进行捕集时,在60℃的操作温度下,该吸附剂循环8次后吸附能力下降13%。Olah等^[57]将PEI嫁接在硅基材料上,在70℃的操作温度下,该吸附剂循环4次后吸附能力下降30%。

吸附能力的下降主要是由胺降解以及胺浸出共同导致的。一般情况下二者均随着再生温度升高而加剧。同时,再生过程选择惰性气氛会有效降低胺的降解。因此,选用合适的再生温度及再生气氛,提高浸渍类吸附剂循环稳定性是该类吸附剂研发的关键问题。

第2类固态胺为化学键嫁接胺基吸附剂。该类吸附剂通过化学反应,将胺基分子与载体表面的羟基发生反应形成稳定的化学键,从而完成嫁接^[58]。在制备过程中,载体一般选择孔结构均匀、规则且具有表面羟基的硅胶等材料。Belmabkhout等^[59]对三胺接枝的二氧化硅材料TRI-PE-MCM-41展开性能研究,结果表明该材料在低压下具有前所未有的高CO₂吸收率,并通过多次吸附-解吸附循环实验证明,该材料的稳定性较好。Steinfeld等^[60]利用由二胺功能化商业硅胶制成的吸附剂材料SI-AEATPMS的填充床进行吸附/解吸循环,通过连续40多次吸附/解吸循环证明了该吸附材料的稳定性能。

该类吸附剂虽然解决了第1类固态胺稳定性较差的问题,但由于胺分子的负载量是由载体的羟基

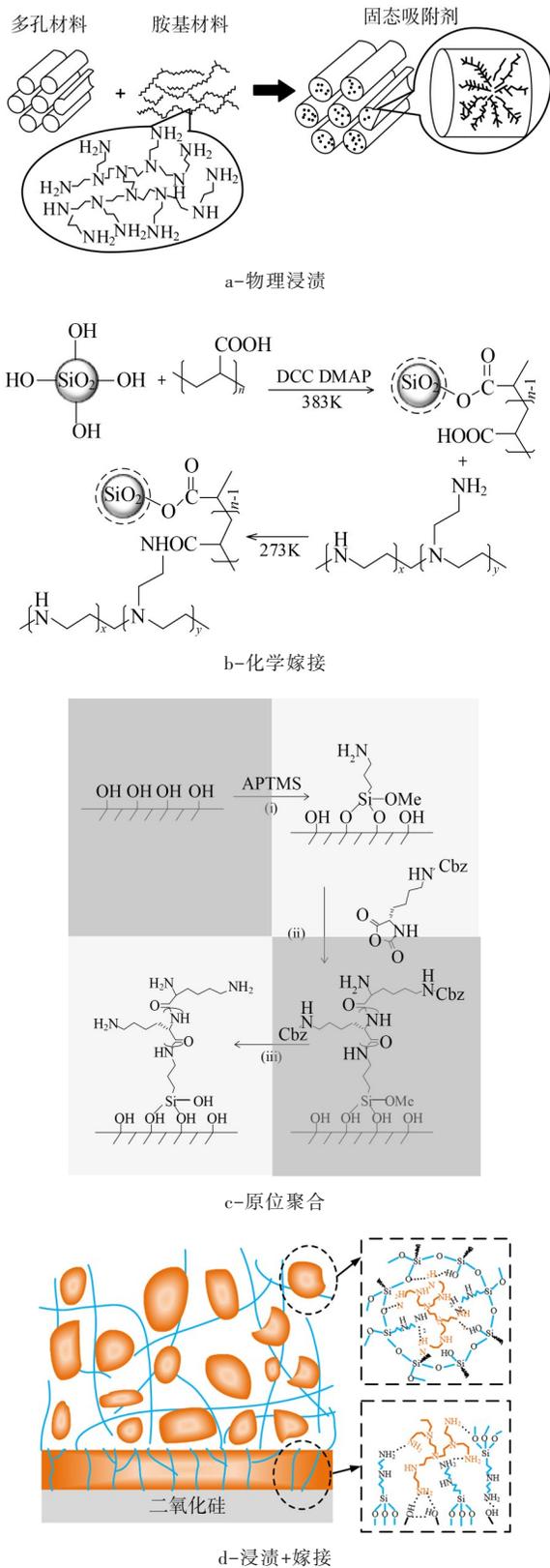


图6 四种制备固态胺吸附材料流程示意

Figure 6 Schematic diagrams of preparation of four kinds of solid amine adsorption materials

分子数目决定的,因此该类吸附剂仍存在胺基负载量稍低的缺点。

第3类固态胺是原位聚合胺基吸附剂。该类吸附剂是利用原位聚合法,将胺基分子化学枝接在载体材料上。由于原位聚合法在化学键嫁接法的基础上提高了载体表面胺基团的密度,使得该类吸附剂的吸附能力得到提升。

Akram等^[61]将共价系链胺原位聚合成介孔二氧化硅载体PE-SBA-15,进行可逆变温CO₂吸附。通过热分解和CHN元素分析证实了原位聚合法比接枝法具有更高的胺负载。同时,通过红外光谱的特征吸收峰证明了胺的共价系聚导致吸附剂具有良好的热稳定性,并且在多循环过程中具有恒定的CO₂吸收率。Chaikittisilp等^[62]采用丙基三甲氧基硅烷(APTMS)在高温焙烧条件下将SBA-15功能化,0.04% CO₂下,其吸附容量由原先相同材料化学嫁接下的0.19 mmol/g升高至0.60 mmol/g。

Wilfong等^[63]为了改善胺基吸附剂的性能,提出了第4类固态胺吸附剂。该吸附剂同时拥有氨基硅烷接枝的二氧化硅表面和由物理浸渍的氨基聚合物簇组成的浸渍层。该类吸附剂在液态水和蒸汽条件下具有较高的稳定性,能满足实际应用时的需要,展现出较好的CO₂吸附性能。

表3对比了4类固态胺的性能,与高温碱液技术相比,固体胺吸附技术具有再生过程潜热量低、对设备的腐蚀性小、水损失量低等优势,但也面临着材料损耗速率高、易受到气体中杂质和水蒸气的影响等问题。

2.2 吸附技术

2.2.1 变压吸附技术

变压吸附是利用压差捕获CO₂并实现吸附剂的再生。自1958年被Skarstom^[67]首次提出后,在许多工业领域被广泛使用,是一种成熟的吸附技术,具体流程如图7。真空吸附技术(VSA)的工作原理与变压吸附技术类似,但由于其再生操作发生在40 Pa以下,并不利于DAC技术的应用^[68]。Lively等^[69]对变温吸附(TSA)和变压吸附(PSA)2种吸附模式下吸附过程与吸附质浓度和吸附剂-吸附质相互作用强度的关系进行了简化的热力学分析,结果表明在使用PSA捕集空气中的CO₂时,大部分的机械功被用来压缩N₂和O₂,使得PSA在空气捕集过程中的热效率低于TSA。Elfving等^[70]也对比了伯胺功能化的聚苯乙烯吸附剂在TSA、PSA、真空变温吸附(TVSA)三种再生

表 3 四种固态胺性能对比

制备方法	吸附材料	吸附容量/ (mmol/g)	循环稳定性	参考文献
物理浸渍	TETA/SBA-15	1.80	10次循环后损耗 25%	[64]
	PEI/silica	2.95	4次循环后损耗 30%	[57]
化学嫁接	TRI-PE-MCM-41	0.98	—	[59]
	SI-AEATPMS	0.17~0.19	40次循环后几乎无损耗	[60]
	TRI/LDH	1.05	20次循环后损耗 14%	[65]
	ED/Mg-MOF-74	1.51	4次循环后几乎无损耗	[66]
原位聚合	MeOXZ/PE-SBA-15	0.27	10次循环之后几乎无损耗	[61]
	APTMS/SBA-15	0.60	3次循环之后几乎无损耗	[62]
浸渍+嫁接	T12/PL28	2.81	—	[63]
	T20/PL20	2.50	—	[63]

条件下的工作能力,结果表明,PSA 再生过程中必须对原料气体进行高压压缩才能使吸附剂获得合理的吸附容量。因此,PSA 工艺并不是 DAC 应用的最佳选择。



注: P_H 为高压状态; P_L 为低压状态。

图 7 变压吸附工艺流程

Figure 7 Pressure swing adsorption process flow chart

2.2.2 变温吸附技术

TSA 过程中,吸附剂在接近室温条件下吸附 CO_2 ,在较高温度条件下脱附 CO_2 ,2个步骤之间的温差提供了捕集 CO_2 的驱动力。许多研究人员为了提高 TSA 的性能,从反应器入手展开了大量研究。固定床吸附-脱附装置是研究吸附工艺性能的常用装置, Yu 等^[71]在传统固定床装置基础上开发了一种如图 8 所示的新型径向流反应器,并报道了该反应器对环境空气中 CO_2 的吸附性能,该反应器具有压降低、接触能小、吸附时间短的优势,是直接空气捕集技术进一步应用和扩大的理想选择。在径向流反应器中,

吸附剂被填充在同轴圆柱形环空中,并将反应器分成 2 个气室:一部分称为中心管,另一部分称为环形通道。在常温下,空气沿反应器径向方向由环形通道向中心管流动,穿过吸附剂,并从反应器的上方离开。同时,为了实现连续吸附,可在反应器上方设置吸附剂容器以提供充足且连续的吸附剂进料,提高吸附效率。

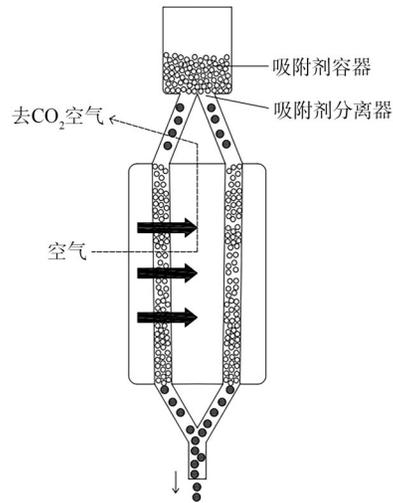


图 8 新型径向反应器示意^[71]

Figure 8 Schematic diagram of a new radial flow reactor^[71]

目前,针对移动床或流化床的研究较少, Drechsler 等^[72]提出了一种新型移动带式吸附器的概念,见图 9。其在直接空气捕集过程中通过 TSA 工艺测试了其提供高度能量集成的能力,发现该 TSA 概念可以回收 94% 以上的固体显热。

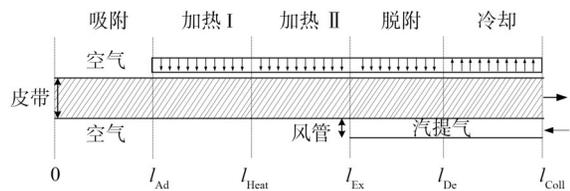


图 9 新型移动带式吸附器示意^[72]

Figure 9 Schematic diagram of a new mobile belt adsorber^[72]

尽管人们对直接空气捕集方法进行了多次尝试,但对多级系统从空气中直接分离 CO_2 的研究较少。Zhang 等^[73]对多级 TSA 循环中 0.04% CO_2 的分离过程展开能效分析,当再生温度为 368 K 时,采用 13X 沸石,产品气中的 CO_2 纯度可达到 90%,压力可超过 1.4 MPa。

2.2.3 真空变温吸附技术

在真空变温吸附工艺中,吸附剂在环境温度和

压力下吸附 CO_2 , 然后再创造适度的真空并加热使 CO_2 释放出来^[74]。浓度差和温度差共同作为驱动力, 使得 TVSA 的脱附温度低于 TSA。

Stampi-Bombelli 等^[75] 针对 DAC 过程, 对比了 2 种 TVSA 循环 CO_2 的捕集量和能耗: 一种是加热脱附, 另一种是蒸汽脱附, 具体工艺见图 10。虽然蒸汽脱附需要额外的热能成本, 但它不仅可以降低电能消耗, 还能提

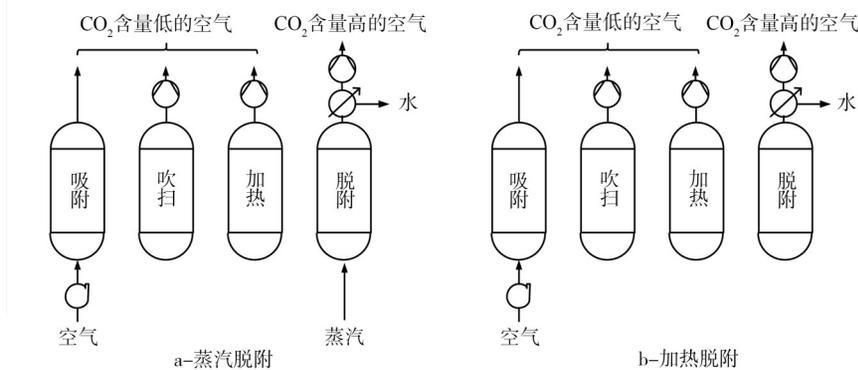


图 10 两种 TVSA 循环工艺流程^[75]

Figure 10 Two types of TVSA cycle process flows^[75]

2.2.4 变湿吸附技术

不同于上述 CO_2 吸附剂都是采用变温或是变压的方法再生, 变湿吸附技术中阴离子交换树脂在接触到水或者水蒸气时, 通过水蒸发的自由能作为再生过程的能量来源完成 CO_2 的脱附过程, 以实现再生, 由 Lackner 教授^[76] 首次提出。变湿吸附技术 (MSA) 作为一个新兴的研究方向, 具有较好的应用前景。常用的变湿吸附剂有多孔聚合物、改性炭黑、季铵化竹纤维、季铵化壳聚糖气凝胶和离子交换树脂等。具体流程如图 11 所示。

Yang 等^[77] 利用固态核磁共振直接研究了变湿吸附过程, 发现在低湿度水平下, CO_2 被吸收形成 HCO_3^- 。在高湿度条件下, HCO_3^- 被水合 OH^- 取代, 吸附的 CO_2 被释放。Hou 等^[78] 提出了一种基于竹纤维季铵化的可持续材料, 发现经季铵化处理后的竹纤维素在 60%~80% 的相对湿度下均能吸附 CO_2 , 季铵基吸附效率在 65% 以上。在较高的相对湿度下, CO_2 容量显著下降, 并且在潮湿气体吹扫下的解吸比为 70%, 进一步验证了这一点。Wang 等^[79] 通过将季铵 (QA) 官能团接枝到具有高比表面积介孔聚合物上, 研制了一种吸附剂, 该吸附剂在 MSA 工艺中的循环吸附量仅为 0.26 mmol/g, 并且在大气环境下表现出超高的动力学。

高 CO_2 的解吸动力学, 并在较温和的排气压力下达到更高的 CO_2 产量。Zhu 等^[68] 设计了一种基于填充柱的三步蒸汽辅助温度变真空吸附 (S-TVSA) 工艺, 并详细研究了吸附剂的 CO_2 和 H_2O 容量及其动力学, 指出若脱附蒸汽的热能来自于太阳能或低品位工业废热 (占总能耗的 80.6%), 那么 S-TVSA 将是一种非常有前景的 DAC 工艺, 可与燃烧后二氧化碳捕集技术相竞争。

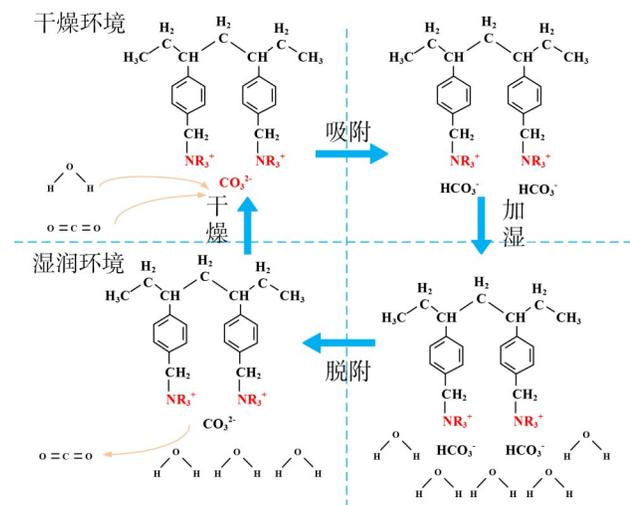


图 11 变湿吸附技术 CO_2 空气捕集原理^[78]

Figure 11 Principle of CO_2 air capture using humidification adsorption technology^[78]

变湿吸附技术由于水价低廉, 无需供热, 在成本和能耗方面呈现出较大的优势。然而, 由于变湿吸附剂的原型大多为商业树脂, 该类材料孔隙率较低, 阻碍 CO_2 的转移, 导致吸附容量偏低, 因此应从优化支撑结构或减小颗粒尺寸入手, 改善吸附动力学。

2.3 吸附技术对比分析

随着 DAC 技术的不断发展, 许多技术已从实验室、小试、样机、中试逐步发展至商业规模。表 4 列出

了不同固体吸附技术的发展规模及其目前所面临的挑战。

表 4 固体直接捕集技术对比

Table 4 Comparisons of solid-based DAC technologies

研究机构	规模/(t/a)	技术	成本/[€/(t·a)]	优势	挑战	文献
Climeworks	300	TSA	—	操作简单	优化反应器结构,开发多级工艺	[80]
Antecy	360000	TSA	730			[81]
Hydrocell	1.387	TVSA	84	再生温度低	优化工艺	[82]
Infinitree	365	MSA	421	全程在常温下进行	提高材料孔隙率,提高吸附容量	[83]

3 新兴直接空气捕集 CO₂ 技术

2022 年国际能源署首次发布的《直接空气捕集:实现净零排放的关键技术》^[84]中指出,由于膜分离捕集技术和变温吸附技术的技术成熟度低于 6 级,均处于实验室开发阶段,故将二者列为新兴直接空气捕集技术。

3.1 膜分离技术

除了吸收法和吸附法以外,膜分离技术是另一种关键的 CO₂ 捕集技术,其通过进料侧和渗透侧之间的分压差实现 CO₂ 的分离,过程中并没有发生化学反应,也无需对捕集材料进行再生。目前,研究的膜材料主要有玻璃、橡胶聚合物以及氨基聚合物等。由于气体分离膜占地面积小、操作简单等优点,许多

研究人员对膜分离技术在 DAC 中的应用进行了尝试^[85]。然而由于空气中的 CO₂ 含量过低,增大了膜分离技术的能耗需求,因此膜捕集技术在 DAC 领域尚未有工业应用^[86]。

Castel 等^[87]分析了利用膜分离技术从空气中直接捕获 CO₂ 的可能性和限制。结果表明为了实现更高的捕集纯度水平,需要设计多级过程或高性能材料。采用双级过程时,捕获的 CO₂ 最高可达到 50% 的纯度。Roberto 等^[88]探讨了不同膜材料、结构和工艺对捕集效果的影响,并对市场和学术研究中现有的 DAC 概念进行了商业化比较和验证,明确指出通过对多级膜工艺(图 12)的深入研究,一定会实现膜分离捕集技术在 DAC 中的工业应用。

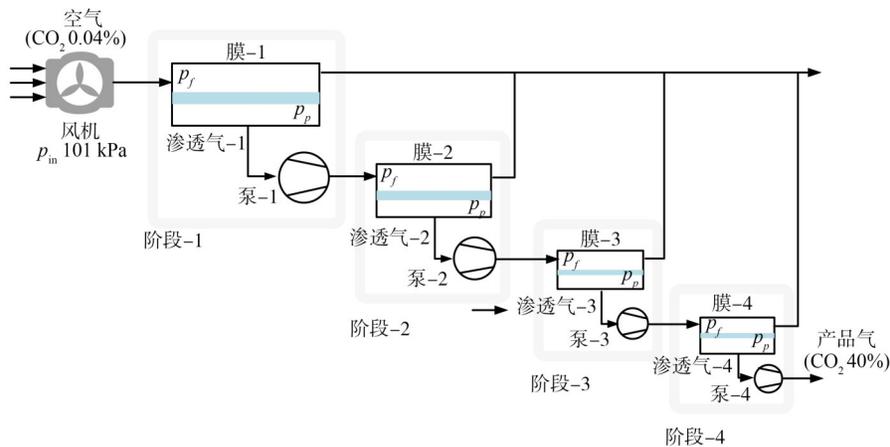


图 12 多级膜直接空气捕集工艺流程^[88]

Figure 12 Multistage membrane DAC process flow chart^[88]

3.2 变温吸附技术

变温吸附技术(ESA)作为变温吸附技术的变体,吸附剂通过通电、断电实现就地加热和冷却,实现吸附剂的吸附与再生。Moon 等^[89]研究了 CO₂ 和 CH₄ 混合气体在不同的活性炭纤维上的平衡和穿透吸附曲线,与 VSA 相比,ESA 的解吸效率提高了 20% 以上,然而 ESA 只能使用导电吸附剂,这限制了其推广应用^[90]。

在各类捕集材料中,活性炭由于其良好的导电性成为 ESA 碳捕集工艺的首选,然而活性炭存在在低压环境中对 CO₂ 的选择性低于沸石与金属有机框架等其他材料的缺点。不少研究人员尝试对活性炭进行改性或开发新的复合吸附剂,以实现捕集材料性能的提升^[91]。Sevanthi 等^[92]合成的氧化还原石墨烯气凝胶片状薄膜具有最大的吸附量 21.36 mol/kg,相较于传统的氧化石墨烯粉末,其吸附能力提高了

85%~120%。目前,物理吸附剂仍是ESA技术的主要材料,但随着化学吸附剂的不断发展,也有望实现其在ESA技术中的广泛应用。

经典的ESA技术包含4步循环(图13)。Zhao等^[93]的研究表明,在最佳的工艺条件下,采用ESA捕集烟气中的CO₂时,产品气中的CO₂纯度仅为52%,远低于其他捕集技术。不少研究学者对循环结构进行改进,如解吸步骤抽真空^[94]、增加内部冲洗步骤^[95]、增加预热步骤等,以期获得更高的纯度和回收率。在较高的CO₂浓度工况下,ESA技术已被证明比传统的捕集方法更节能。然而,在实现ESA技术的推广之前,应先解决电解槽稳定性、高效的电解质体系的开发等问题^[96]。

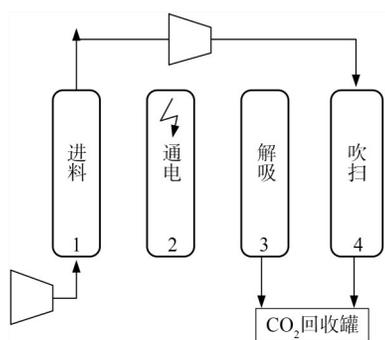


图13 变电吸附技术工艺流程

Figure 13 Process flow of electrosorption technology

4 结束语

本文主要阐述了液体直接空气捕集技术、固体直接空气捕集技术、新兴直接空气捕集技术及不同技术捕集材料的发展现状及优缺点。自DAC技术提出以来,研究者在捕集材料、捕集工艺等方面展开了大量研究并取得了丰富成果,但仍存在些许不足,未来DAC技术的研究应重点关注以下几个方面:

1)相较于其他类捕集技术,液体直接空气捕集技术的再生温度居高不下,高能耗仍是其实际应用瓶颈。对于胺溶液,其在2016年才首次被应用到DAC中,许多实验也证实并非所有适用于烟气捕集的胺溶液均适用于直接空气捕集,因此胺溶液要想投入直接空气捕集工业应用,还需开展大量性能测试。

2)固态胺类吸附剂在直接空气捕集技术中展现出了巨大的潜能,尤其是第3类原位聚合固态胺,综合了第1类物理浸渍胺和第2类化学嫁接胺的优势。针对其损耗率高、亲水性等缺点,未来研究可重点提

高它们的稳定性、动力学。

3)变湿吸附技术不同于传统的变压、变温再生技术,是利用水的蒸发热来提供再生能量的,在降低能耗方面有着巨大优势。然而,针对于其吸附容量偏低的问题,应从优化支撑结构或减小颗粒尺寸入手,改善吸附动力学特性。

4)新兴的直接捕集技术均在一定程度上降低了成本,并且已在实验室完成了可行性验证。在实现大规模的工业应用之前,应先解决高选择性膜材料的开发、电解槽稳定性以及高效的电解质体系的开发等问题。

参考文献

- [1] METZ B, DAVIDSON O, CONINCK H, et al. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [2] 教育部. 教育部发布《高等学校“碳中和”科技创新行动计划》[J]. 新能源科技, 2021(9): 32-34.
Ministry of Education. The ministry of education issued the "carbon neutral" scientific and technological innovation action plan for higher education [J]. New Energy Science and Technology, 2021(9): 32-34.
- [3] LACKNER K, GRIMES P, ZIOCK H. Capturing carbon dioxide from air [J]. Carbon Capture and Storage: CO₂ Management Technologies, 1999: 364-376.
- [4] KEITH D W, HA-DUONG M, STOLAROFF J K. Climate strategy with CO₂ capture from the air [J]. Climatic Change, 2005, 74(1-3): 17-45.
- [5] 宋珂琛, 崔希利, 邢华斌. 二氧化碳直接空气捕集材料与技术研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1152-1162.
SONG Kechen, CUI Xili, XING Huabin. Progress on direct air capture of carbon dioxide [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1152-1162.
- [6] DUAN X, SONG G, LU G, et al. Chemisorption and regeneration of amine-based CO₂ sorbents in direct air capture [J]. Materials Today Sustainability, 2023, 23:100453.
- [7] HAN S, YOO M, KIM D, et al. Carbon dioxide capture using calcium hydroxide aqueous solution as the absorbent [J]. Energy & Fuels, 2011, 25(8): 3825-3834.
- [8] ZEMAN F. Energy and material balance of CO₂ capture from ambient air [J]. Environmental Science and Ecotechnology, 2007, 41: 7558-7563.
- [9] MAHMOUDKHANI M, HEIDEL K, FERREIRA J, et al. Low energy packed tower and caustic recovery for direct capture of CO₂ from air [J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 1535-1542.
- [10] SHU Q, LEGRAND L, KUNTKE P, et al. Electrochemical regeneration of spent alkaline absorbent from direct air capture [J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(14): 8990-8998.
- [11] SABATINO F, MEHTA M, GRIMM A, et al. Evaluation of a direct air capture process combining wet scrubbing and bipolar membrane electrodialysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(15): 7007-7020.

- [12] RINBERG A, BERGMAN A, SCHRAG D, et al. Alkalinity concentration swing for direct air capture of carbon dioxide [J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(20): 4439–4453.
- [13] ELIMELECH M, PHILLIP W. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment [J]. *SCIENCE*, 2011, 333: 712–717.
- [14] LIU X, LU G, YAN Z. Nanocrystalline zirconia as catalyst support in methanol synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 279(1/2): 241–245.
- [15] 郭晓明. 二氧化碳加氢合成甲醇铜基催化剂的研究 [D]. 上海:华东理工大学, 2011.
Guo X M. Research on Copper-based catalyst for hydrogenation of methanol from carbon dioxide [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [16] ALIYU A, AKRAM M, HUGHES K, et al. Investigation into simulating selective exhaust gas recirculation and varying pressurized hot water temperature on the performance of the pilot-scale advanced CO₂ capture plant with 40 wt (%) MEA [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 107: 103287.
- [17] HANUSCH J, KERSCHGENS I, HUBER F, et al. Pyrrolizidines for direct air capture and CO₂ conversion [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(7): 949–952.
- [18] BARZAGLI F, GIORGI C, MANI F, et al. Screening study of different amine-based solutions as sorbents for direct CO₂ capture from air [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(37): 14013–14021.
- [19] LIN Y, MADAN T, ROCHELLE G. Regeneration with rich bypass of aqueous piperazine and monoethanolamine for CO₂ capture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(10): 4067–7074.
- [20] ZHANG S, SHEN Y, WANG L, et al. Phase change solvents for post-combustion CO₂ capture: principle, advances, and challenges [J]. *Applied Energy*, 2019, 239: 876–897.
- [21] CUSTELCEAN R, WILLIAMS N, GARRABRANT K, et al. Direct air capture of CO₂ with aqueous amino acids and solid Bis-Iminoguanidines (BIGs) [J]. *Chem-archiv*, 2019: 23338–23346.
- [22] CAI H, ZHANG X, LEI L, et al. Direct CO₂ capture from air via crystallization with a trichelating iminoguanidine ligand [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(32): 20428–20437.
- [23] SANCHEZ-FERNANDEZ E, HEFFERNAN K, VAN DER HAM L, et al. Precipitating amino acid solvents for CO₂ capture. opportunities to reduce costs in post combustion capture [J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 727–738.
- [24] WELTON T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 1999, 99: 2071–2083.
- [25] WILKES J, ZAWOROTKO M. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1992: 965–967.
- [26] SONG Z, HU X, ZHOU Y, et al. Rational design of double salt ionic liquids as extraction solvents: separation of thiophene/n-octane as example [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 2019, 65(8): e16625.
- [27] CAPLOW M. Kinetics of carbamate formation and breakdown [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1968 (24) : 6795–6803.
- [28] DANCKWERTS P. The reaction of CO₂ with ethanolamines [J]. *Chemical Engineering Science*, 1979, 34: 443–446.
- [29] KUMELAN J, KAMPS Á, TUMA D, et al. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim] [PF₆] [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 228/229: 207–211.
- [30] AKI S, MELLEIN B, SAURER E, et al. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids [J]. *Journal Of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 20355–20365.
- [31] SHARIATI A, PETERS C. High-pressure phase equilibria of systems with ionic liquids [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 34(2): 171–176.
- [32] OLIVIER-BOURBIGOU H, MAGNA L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 182/183: 419–437.
- [33] LUO X, GUO Y, DING F, et al. Significant improvements in CO₂ capture by pyridine-containing anion-functionalized ionic liquids through multiple-site cooperative interactions [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(27): 7173–7177.
- [34] BATES E, MAYTON R, NTAI I, et al. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 924–726.
- [35] GURKAN B, FUENTE J, MINDRUP E, et al. Equimolar CO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 2116–2117.
- [36] SISTLA Y, KHANNA A. CO₂ absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 268–276.
- [37] GURKAN B, GOODRICH B, MINDRUP E, et al. Molecular design of high capacity, low viscosity, chemically tunable ionic liquids for CO₂ capture [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(24): 3494–3499.
- [38] LI S, ZHAO C, SUN C, et al. Reaction mechanism and kinetics study of CO₂ absorption into [C₂OH_{min}] [Lys] [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(10): 8535–8544.
- [39] CHEN Y, JIA G, GUOA S, et al. Visible-light-driven conversion of CO₂ from air to CO using an ionic liquid and a conjugated polymer [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 5777–5781.
- [40] MCQUEEN N, GOMES K, MCCORMICK C, et al. A review of direct air capture (DAC): scaling up commercial technologies and innovating for the future [J]. *Progress in Energy*, 2021, 3(3): 032001.
- [41] SABATINO F, GRIMM A, GALLUCCI F, et al. A comparative energy and costs assessment and optimization for direct air capture technologies [J]. *Joule*, 2021, 5(8): 2047–2076.
- [42] BACIOCCHI R, STORTI G, MAZZOTTI M. Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2006, 45(12): 1047–1058.
- [43] CUSTELCEAN R. Direct air capture of CO₂ using solvents [J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2022, 13(1): 217–234.
- [44] 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.
- [45] KIANI A, LEJEUNE M, LI C, et al. Liquefied synthetic methane from ambient CO₂ and renewable H₂-a techno-economic study [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 94:104079.
- [46] HOSPITAL-BENITO D, MOYA C, GAZZANI M, et al. Direct air capture based on ionic liquids: from molecular design to process assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468:143630.
- [47] RANJANI V, SHEN M, FISHER E, et al. Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15: 279-284.
- [48] KARIMI M C, SILVA J, GONÇALVES C, et al. CO₂ capture in chemically and thermally modified activated carbons using breakthrough measurements: experimental and modeling study [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (32): 11154-11166.
- [49] ABD A, OTHMAN M, KIM J. A review on application of activated carbons for carbon dioxide capture: present performance, preparation, and surface modification for further improvement [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(32): 43329-43364.
- [50] SETHIA G, SAYARI A. Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture [J]. *Carbon*, 2015, 93: 68-80.
- [51] KUMAR S, SRIVASTAVA R, KOH J. Utilization of zeolites as CO₂ capturing agents: advances and future perspectives [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 41 (1). DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101251.
- [52] TOMOYUKI I, OKUGAWA Y, YASUDA M. Relationship between properties of various zeolites and their CO₂-adsorption behaviors in pressure swing adsorption operation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27: 1103-1109.
- [53] LI G, XIAO P, WEBLEY P, et al. Competition of CO₂/H₂O in adsorption based CO₂ capture [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 1123-1130.
- [54] MADDEN D, SCOTT H, KUMAR A, et al. Flue-gas and direct-air capture of CO₂ by porous metal-organic materials [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2017, 375 (2084): 20160025.
- [55] XU X, SONG C, ANDRESEN J, et al. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture [J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 1463-1469.
- [56] WEN J, GU F, WEI F, et al. One-pot synthesis of the amine-modified meso-structured monolith CO₂ adsorbent [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(14):2840-2846.
- [57] GOEPPERT A, METH S, PRAKASH G, et al. Nanostructured silica as a support for regenerable high-capacity organoamine-based CO₂ sorbents [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(12):1949-1960.
- [58] TSUDA T, FUJIWARA T. Polyethyleneimine and macrocyclic polyamine silica gels acting as carbon dioxide absorbents [J]. *ChemInform*, 1993, 24(7). DOI:10.1002/chin.199307296.
- [59] BELMABKHOUT Y, SERNA-GUERRERO R, SAYARI A. Amine-bearing mesoporous silica for CO₂ removal from dry and humid air [J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65 (11): 3695-3698.
- [60] WURZBACHER J, GEBALD C, STEINFELD A. Separation of CO₂ from air by temperature-vacuum swing adsorption using diamine-functionalized silica gel [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9):3584-3592.
- [61] AL-ABSI A, DOMIN A, MOHAMEDALI M, et al. CO₂ capture using in-situ polymerized amines into pore-expanded-SBA-15: performance evaluation, kinetics, and adsorption isotherms [J]. *Fuel*, 2023, 333:126401.
- [62] CHAIKITTISILP W, LUNN J, SHANTZ D, et al. Poly(L-lysine) brush-mesoporous silica hybrid material as a biomolecule-based adsorbent for CO₂ capture from simulated flue gas and air [J]. *Chemistry A European Journal*, 2011, 17 (38): 10556-10561.
- [63] WILFONG W, KAIL B, JONES C, et al. Spectroscopic investigation of the mechanisms responsible for the superior stability of hybrid class 1/class 2 CO₂ sorbents: a new class 4 category [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(20): 12780-12791.
- [64] KUMAR R, BANDYOPADHYAY M, PANDEY M, et al. Amine-impregnated nanoarchitectonics of mesoporous silica for capturing dry and humid 400 ppm carbon dioxide: a comparative study [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 338: 111956.
- [65] ZHU X, GE T, WU J, et al. Modified layered double hydroxides for efficient and reversible carbon dioxide capture from air [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(7).
- [66] CHOI S, WATANABE T, BAE T, et al. Modification of the Mg/DOBDC MOF with amines to enhance CO₂ adsorption from ultradilute gases [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(9): 1136-1141.
- [67] SKARSTROM C W. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption: US71478058A [P]. US2944627. [1960-12-07].
- [68] 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.
- [69] LIVELY R, REALFF M. On thermodynamic separation efficiency: adsorption processes [J]. *AIChE Journal*, 2016, 62 (10): 3699-3705.
- [70] ELFVING J, BAJAMUNDI C, KAUPPINEN J. Characterization and performance of direct air capture sorbent [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 6087-6101.
- [71] YU Q, BRILMAN W. A radial flow contactor for ambient air CO₂ capture [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(3):1080.
- [72] DRECHSLER C, AGAR D. Simulation and optimization of a novel moving belt adsorber concept for the direct air capture of carbon dioxide [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2019, 126: 520-534.
- [73] ZHANG Z, XU H, HUA W, et al. Thermodynamics analysis of multi-stage temperature swing adsorption cycle for dilute

- CO₂ capture, enrichment and purification[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 265:115794.
- [74] WURZBACHER J, GEBALD C, BRUNNER S, et al. Heat and mass transfer of temperature-vacuum swing desorption for CO₂ capture from air[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1329-1338.
- [75] STAMPI-BOMBELLI V, VAN D, 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.
- [76] WANG T, LACKNER K, WRIGHT A. Moisture swing sorbent for carbon dioxide capture from ambient air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6670-6675.
- [77] YANG H, SINGH M, SCHAEFER J. Humidity-swing mechanism for CO₂ capture from ambient air[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(39): 4915-4918.
- [78] HOU C, WU Y, WANG T, et al. Preparation of quaternized bamboo cellulose and its implication in direct air capture of CO₂ [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 33(3): 1745-1752.
- [79] WANG T, WANG X, HOU C, et al. Quaternary functionalized mesoporous adsorbents for ultra-high kinetics of CO₂ capture from air[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1):21429.
- [80] VÁZQUEZ F, 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.
- [81] FASIHI M, EFIMOVA O, BREYER C. Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants[J]. *J Clean Prod*, 2019, 224: 957-980.
- [82] 王涛,董昊,侯成龙,等.直接空气捕集CO₂吸附剂综述[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2022, 56(3): 462-475.
WANG T, DONG H, HOU C L, et al. Review on CO₂ adsorbents for direct air capture [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering and Technology)*, 2022, 56(3): 462-475.
- [83] LACKNER K. Capture of carbon dioxide from ambient air[J]. *The European Physical Journal Special Topics*, 2009, 176(1): 93-106.
- [84] AGENCY I. Direct air capture a key technology for net zero[M]. OECD Publishing, 2022.
- [85] FUJIKAWA S, SELVANCHYN R, KUNITAKE T. A new strategy for membrane-based direct air capture [J]. *Polymer Journal*, 2020, 53(1): 111-119.
- [86] SODIQ A, ABDULLATIF Y, AISSA B, et al. A review on progress made in direct air capture of CO₂ [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 29:102991.
- [87] CASTEL C, BOUNACEUR R, FAVRE E. Membrane processes for direct carbon dioxide capture from air: possibilities and limitations [J]. *Frontiers in Chemical Engineering*, 2021, 3: 668867.
- [88] CASTRO-MUÑOZ R, ZAMIDI AHMAD M, MALANKOWSKA M, et al. A new relevant membrane application: CO₂ direct air capture (DAC)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137047:2-13.
- [89] MOON S, SHIM J. A novel process for CO₂/CH₄ gas separation on activated carbon fibers-electric swing adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298(2): 523-528.
- [90] LEE T, CHO J, CHI S. Carbon dioxide removal using carbon monolith as electric swing adsorption to improve indoor air quality [J]. *Building and Environment*, 2015, 92: 209-221.
- [91] ERBEN J, HEUBNER A, THIELE S, et al. Activation of electrospun carbon fibers: the effect of fiber diameter on CO₂ and steam reaction kinetics [J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(4):1-14.
- [92] SEVANTHI R, IRIN F, PARVIZ D, et al. Electrical current stimulated desorption of carbon dioxide adsorbed on graphene based structures [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(49): 43401-43407.
- [93] ZHAO Q, WU F, HE Y, et al. Impact of operating parameters on CO₂ capture using carbon monolith by electrical swing adsorption technology (ESA) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 441-453.
- [94] ZHAO Q, WU F, MEN Y, et al. CO₂ capture using a novel hybrid monolith (H-ZSM5/activated carbon) as adsorbent by combined vacuum and electric swing adsorption (VESA) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 707-717.
- [95] GRANDE C, RIBEIRO R, RODRIGUES A. CO₂ capture from NGCC power stations using electric swing adsorption (ESA) [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 2797-2803.
- [96] BIEL-NIELSEN T, HATTON T, VILLADSEN S, et al. Electrochemistry-based CO₂ removal technologies [J]. *Chem Sus Chem*, 2023, 16(11):e202202345.