

多孔材料捕集烟道气中二氧化碳研究进展

赵泽敏¹, 高慧敏¹, 屈 婷¹, 荆洁颖^{1,2}, 李文英¹

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030000)

摘要:化石燃料燃烧引起的 CO₂ 排放是全球气候变暖、极端天气频发的重要原因之一。目前中国一次能源以化石能源为主, CO₂ 排放仍居高位。使用低成本、低能耗的 CO₂ 捕集方法是缓解上述情况发生的一种有效手段。与醇胺溶液吸收法相比, 吸附法具有能耗低、对设备损害小、循环稳定性良好等优点, 但同时它也存在吸附材料制备过程繁杂、成本高的缺陷。因此, 亟待寻找一种成本低廉、CO₂ 吸附性能优异的吸附材料实现对 CO₂ 的高效捕集。以多孔材料为出发点介绍了理想吸附材料应具有的性能, 重点论述了烟气中水蒸气、SO₂ 等成分对于多孔材料 CO₂ 吸附性能的影响以及多孔材料 CO₂ 吸附性能的改进方式。多孔材料具有比表面积大、孔径可调等优势, 其中硅基介孔材料和活性炭材料价格低廉, MOFs 材料功能多样, 这些特征使得多孔材料被广泛应用于 CO₂ 捕集领域。值得注意的是, 分子筛和硅基介孔材料对水蒸气敏感程度大, MOFs 材料虽受水蒸气影响较分子筛小, 但其在低压下吸附容量低, 制备成本也比较高, 活性炭材料同样也存在吸附容量低等缺点。因此, 各种多孔材料还需不断改性以提高其吸附性能, 目前大部分多孔材料的改性方式集中在孔隙结构调控和表面改性。未来研究还需深入探究多孔材料吸附 CO₂ 的内在机制以及表面改性与孔隙结构的协同调控等。

关键词: 二氧化碳; 多孔材料; 烟气; 吸附性能

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2023)04-1715-12

Research progress on porous materials for capturing carbon dioxide from flue gas

ZHAO Zemin¹, GAO Huimin¹, QU Ting¹, JING Jieying^{1,2}, LI Wenyong¹

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030000, China)

Abstract: The CO₂ emission caused by fossil fuel combustion is one of the important reasons for global warming and extreme weather. At present, fossil fuel is still the primary energy in China and CO₂ emission remains high. The use of low-cost and energy-efficient CO₂ capture methods can effectively alleviate the occurrence of above situation. Compared with the alcohol amine solution absorption method, the adsorption method has the advantages of low energy consumption, less damage to the equipment and excellent cycle stability, etc. However, the adsorption materials usually involve a complex preparation process and the cost is high. Therefore, it is urgent to find a kind of new adsorption material with low cost and excellent CO₂ adsorption performance to achieve an efficient CO₂ capture. In this study, the properties of ideal porous adsorption materials are introduced, the influence of other gases such as water vapor and SO₂ in the flue gas on the CO₂ ad-

收稿日期: 2022-09-23 修回日期: 2022-11-23 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.1372

基金项目: 山西浙大新材料与化工研究院研发资助项目 (2021SX-FR002); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2022ZFJH004)

作者简介: 赵泽敏 (1999—), 女, 山西定襄人, 硕士研究生。E-mail: zhaozemin0630@link.tyut.edu.cn

通讯作者: 荆洁颖 (1985—), 女, 山西临汾人, 教授, 博士生导师。E-mail: jingjieying@tyut.edu.cn

引用格式: 赵泽敏, 高慧敏, 屈婷, 等. 多孔材料捕集烟道气中二氧化碳研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(4): 1715-1726.

ZHAO Zemin, GAO Huimin, QU Ting, et al. Research progress on porous materials for capturing carbon dioxide from flue gas[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(4): 1715-1726.



移动阅读

sorption performance of porous materials, and the ways to improve the CO₂ adsorption performance of porous materials are mainly discussed. Porous materials have the advantages of large specific surface area, and adjustable pore size, etc., among which the silicon-based mesoporous materials and activated carbon have low prices, and the MOFs materials have various functions. These characteristics make porous materials widely used in the field of CO₂ capture. However, it is worth noting that the molecular sieves and silicon-based mesoporous materials are highly sensitive to water vapor. The MOFs materials are less affected by water vapor than the molecular sieves, but their adsorption capacity is relatively low under low pressure and their preparation cost is relatively high. Activated carbon materials also have disadvantages such as low adsorption capacity. Therefore, various porous materials need to be constantly modified to improve their adsorption performance, and most of the modification methods of porous materials focus on pore structure regulation and surface modification. Future research needs to further explore the internal mechanism of CO₂ adsorption by porous materials and the synergistic regulation of surface modification and pore structure.

Key words: carbon dioxide; porous material; flue gas; adsorption performance

引起全球变暖的气体有 4 种,分别为二氧化碳(CO₂)、一氧化二氮、甲烷和氢氟烃^[1]。作为一种温室气体,CO₂的过度排放无疑会造成温室效应,从而使极端天气频繁发生,造成土地荒漠化、海平面上升等环境问题^[2-3],CO₂的排放不仅会对生态环境造成破坏还会影响世界经济的可持续发展。大气中 CO₂ 来源十分广泛,其中自然释放的 CO₂ 占大约 80%,人为排放占约 20%。自然释放的 CO₂ 可以通过绿色植物的光合作用和海水大量溶解的方式实现 CO₂ 含量的相对稳定。人为排放 CO₂ 的途径主要包括化石燃料和生物质的燃烧,且化石燃料燃烧释放的 CO₂ 约占人为排放总数的 80% 以上。化石燃料燃烧主要集中在钢铁、天然气加工以及火电厂等行业,其中火电厂排放的烟气是最集中的 CO₂ 排放源,占人为排放量的 37.5%^[4]。由于目前大力发展的清洁可再生能源还存在受昼夜、季节、地理环境等自然条件的影响以及成本高、技术不成熟等缺陷,因此还不能在短期内被广泛应用彻底取代化石能源的燃烧,所以亟待减少燃煤电厂等排放源 CO₂ 的排放。

为了减少 CO₂ 的排放,碳捕集与封存(Carbon Capture and Storage, CCS)技术应运而生,国际能源署认为 CCS 技术能贡献 20% 左右的 CO₂ 减排量,并且 CCS 技术允许继续使用化石燃料,是适合我国目前实际情况的碳减排技术。CCS 主要包括 4 个步骤:CO₂ 捕集、压缩、运输和存储,其中开发高效、经济的 CO₂ 捕集技术是最重要的一步。目前 CO₂ 捕集技术主要包括燃烧前捕集、燃烧中捕集和燃烧后捕集^[4-5]。其中燃烧前捕集主要用于煤化工高压高浓度 CO₂ 捕集^[6];对于燃烧中捕集,富氧燃烧需要规模制氧,投资较大;化学链燃烧仍处于技术研发阶段^[7-8]。相比之下针对工业烟气中的 CO₂,燃烧后捕集是目前发展最为成熟、最有应用前景的一种 CO₂ 捕集技术^[9]。目前燃

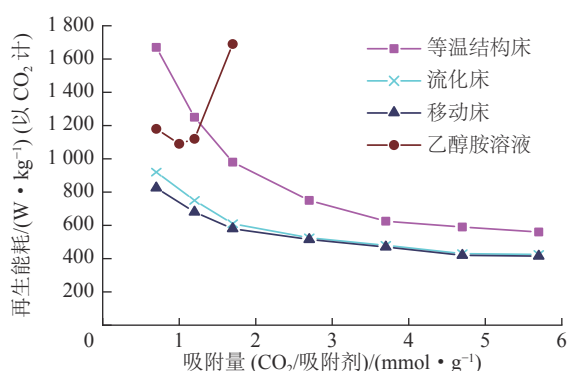
煤电厂中燃烧后捕集系统主要采用的是基于醇胺溶液的溶剂吸收法,刘振^[10]根据燃煤电厂烟道气的实际组成情况,模拟了变压吸附捕集 CO₂ 的中试工艺并核算了 CO₂ 捕集的能耗,指出吸附法捕集 CO₂ 的能耗(2.4~3.1 MJ/kg)要远低于 MEA(乙醇胺)吸收法(3.0~4.6 MJ/kg),并指出 CO₂ 吸附捕集能耗的进一步降低主要依赖于吸附材料 CO₂ 吸附容量的提升。常见的吸附材料包括分子筛、MOFs 材料、碳基吸附材料等低温吸附材料,氧化镁基、类水滑石基等中温吸附材料以及锂基和氧化钙基等高温吸附材料^[9]。其中,具有孔道结构的多孔吸附材料具有吸收效率高、易回收处理、投资成本低、对设备管线腐蚀程度小、再生能源消耗少等优点^[11]。因此研发选择性高、耐受性强且再生性能好的多孔吸附材料是亟待解决的问题,也是极具发展前景的研究方向^[4]。

1 理想吸附材料性能要求

理想的吸附材料应当对捕集气体具有高的吸附容量。在实际情况下,吸附材料的应用环境相对复杂,因此理想吸附材料在具备一定吸附容量的同时还应当对所捕集的气体具有一定的选择性。此外,考虑到捕集过程的效率和投资成本问题,理想吸附材料还应当具备一定的机械稳定性、高的吸脱附速率、良好的再生性能以及相对较低的制备成本。

1.1 吸附容量

吸附容量是评价一种吸附材料吸附性能的重要指标。图 1 为采用 NETL(National Energy Technology Laboratory)系统分析得到的 CO₂ 吸附容量与再生能耗的关系,从图 1 可以看出,当采用固体吸附材料捕集 CO₂ 时,不管使用哪种反应器,再生能耗都随着 CO₂ 吸附容量的增加而降低,所以提高固体吸附材料的 CO₂ 吸附容量是降低能耗的关键。据相关文献

图1 不同反应器下 CO₂ 吸附量与再生能耗关系^[12]Fig.1 Relationship between CO₂ adsorption capacity and desorption energy consumption in different reactors^[12]

指出, 想要利用固体吸附材料替代醇胺溶液吸收法, 其 CO₂ 吸附容量要达到 2~3 mmol/g^[12]。另外在实际操作环境下, 吸附容量的大小与吸附材料的用量及吸附装置的大小等有关捕集成本的因素息息相关^[13-15]。因此, 具备高的 CO₂ 吸附容量是 CO₂ 捕集理想吸附材料的必要性能。

1.2 选择性

对 CO₂ 进行捕获时, 必须考虑该吸附材料对于 CO₂ 气体的选择性。CO₂ 的选择性会影响到 CO₂ 产品气的纯度, 而 CO₂ 的纯度与捕集后 CO₂ 的运输和储存有着直接的关系, 因此高的 CO₂ 选择性在 CO₂ 封存经济性方面起着重要作用^[13,15]。通常, 烟道气中除了 CO₂ 外, 还含有 N₂、水蒸气等成分, 所以优良的吸附材料应当在烟道气中拥有高的 CO₂ 选择性, 避免其他气体的影响^[7]。

高选择性源于动力学分离和热力学分离 2 种机制。动力学分离指通过控制多孔材料孔道尺寸对不同气体分子进行分离, 即孔径小的孔道可以阻止动力学直径大的气体分子进入从而将气体选择性分离。热力学分离指利用多孔材料对不同气体分子的亲和力实现气体选择性分离。这种亲和力的不同主要是因为不同的气体成分其物理性质不同, 比如极化率和电四极矩等^[14]。

在分离燃煤电厂烟气时, 吸附材料的选择性主要是指其对 CO₂ 和 N₂ 之间的选择性^[16]。由于理想溶液吸附 (Ideal Adsorption Solution Theory, IAST) 理论考虑了气体混合物的竞争吸附, 相较于其他计算选择性的方法, 该方法更准确^[17]。因此, 目前文献中多根据理想溶液吸附理论对气体间选择性进行计算, 相关公式^[18-19]为

$$S = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (1)$$

式中, S 为吸附选择性; q 为气相中组分 1 或 2 的吸附容量; p 为气相中组分 1 或 2 的分压。

郭晓菲^[20] 采用理想吸附溶液理论模型计算了自制生物质基多孔材料 PCSK-2-3-800 的 CO₂/N₂ 吸附选择性, 其选择性为 13, 符合常规工业吸附剂的要求 (表 1), 意味着该多孔材料在捕集烟气中 CO₂ 方面潜力巨大。

表 1 理想吸附材料性能参考值^[7,12,20]Table 1 Reference values of properties of ideal adsorbent materials^[7,12,20]

参数	参考值
吸附容量/(mmol·g ⁻¹)	2~3
选择性(CO ₂ /N ₂)	~13
吸脱附速率/(mmol·(g·min) ⁻¹)	>1
再生性	>1 000
成本/($\text{\$}$ ·kg ⁻¹)	5~15

1.3 吸脱附速率

在整个 CO₂ 捕集过程中, 吸脱附的动力学因素十分重要。吸附材料总的 CO₂ 吸附速率由 CO₂ 与吸附材料表面的本征吸附速率和 CO₂ 由体相扩散到吸附材料表面的传质速率所控制^[13]。吸脱附速率控制着吸附装置的循环时间, 适宜的吸附材料应当具有高的吸脱附速率。功能化固体吸附材料上 CO₂ 吸附的总体动力学受 CO₂ 与吸附材料上存在的官能团的固有反应动力学以及气体通过吸附材料结构的传质或扩散阻力的影响。吸附材料吸附和解吸 CO₂ 的速度越快, 捕获给定体积的烟道气所需的吸附材料就越少^[21]。

1.4 再生性

优良的吸附材料应当具有良好的再生性能。为了使吸附材料在实际操作中有效, 吸附材料的吸附能力应该在 1 000 次循环后保持稳定。吸附材料的再生性能与其吸附热直接相关。对于物理吸附, 吸附热为 25~40 kJ/mol, 对于化学吸附, 吸附热为 60~100 kJ/mol^[7]。吸附热的大小反映了吸附材料表面与 CO₂ 之间作用力的大小, 它既决定了吸附材料对 CO₂ 的选择性也决定了吸附材料再生过程的能耗程度。吸附热过大表示 CO₂ 与吸附材料的相互作用力大, 不容易脱附, 从而造成再生能耗增加; 吸附热过小说明 CO₂ 与吸附材料之间作用力不强, 容易导致材料对 CO₂ 的选择性下降, 捕集的 CO₂ 纯度不高, 影响后续对于捕集后 CO₂ 的处理。

由于多孔材料孔道内的不同位点对 CO₂ 的吸附环境不同, 因此吸附热通常用等量吸附热表示^[14]。等

量吸附热 (Q_{st}) 定义为在恒温、恒压和恒定吸附材料表面积上吸附 n mol 气体的焓变 ΔH , 即为 ΔH 的偏摩尔量^[22], 它可以根据克劳修斯-克拉贝龙方程求出:

$$Q_{st} = \frac{RT_1 T_2 \ln(P_2/P_1)}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

式中, R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度; P 为压强。

绝大部分研究多孔吸附材料的文献都会对等量吸附热进行计算, 并通过等量吸附热从热力学角度分析吸附过程, 解析多孔吸附材料的性能。对于等量吸附热的变化有 3 种情况: 第 1, 如果吸附材料表面能量分布均匀, 那么等量吸附热应当随 CO_2 吸附量的增加表现为一个常数; 第 2, 事实上由于吸附材料表面的不均匀性, 最初 CO_2 分子更易吸附在吸附势能高的地方, 而后来的 CO_2 分子只能被吸附在势能相对较低的地方, 这个因素会导致随着吸附量的增加等量吸附热降低^[23]; 第 3, 等量吸附热随 CO_2 吸附量增加而增加, 关于这一现象大多数研究者将其归结于在高的表面覆盖率下, 被吸附分子之间相互作用力的增强。其中, WANG 等^[24] 认为随着气体密度的增加, CO_2 分子逐渐吸附在超微孔 ($d < 0.7$ nm) 中。由于吸附质分子高度聚集在一起, 在超微孔中会形成强烈的 CO_2 分子间相互作用。而吸附质-吸附质之间相互作用的增强导致了多孔碳吸附过程中等量吸附热增加的现象。

此外, 吸附材料的再生方式也是需要考虑的因素, 简单易操作的再生方式同样可以降低捕获成本。吸附过程完成后, 吸附在吸附材料表面的 CO_2 分子可以通过变压吸附、变温吸附、变压变温吸附和变温吸附等再生策略实现吸附材料的再生^[7,25]: 变压吸附即通过改变压力来实现吸附和脱附, 具体过程为在等温加压的条件下吸附 CO_2 , 然后在减压条件下进行 CO_2 的脱附过程; 变温吸附即通过改变温度来实现吸附和脱附, 具体过程为在低温下吸附, 高温下脱附; 变温吸附就是通过改变电力供应来执行吸附-解吸循环, 实质

上属于变温吸附; 变压变温吸附的吸附环节基于变压吸附而脱附环节基于变温吸附。变压吸附和变温吸附在 20 世纪 60 年代早期开始使用, 变温吸附操作简单, 但周期时间长、能耗较高且在较高温度下会导致吸附材料快速失活; 变压吸附适用的温度和压力范围较广, 与变温吸附相比它的能耗和投资成本都较低, 但在低压下可能也会存在高的能量消耗。变温吸附的脱附系统装置简单、成本较低、拥有快速的加热和冷却速度, 但该工艺的技术还有待改进, 并且变温吸附需要吸附材料具有良好的导电性。变温变压吸附结合了变压吸附和变温吸附的优点, 降低了能耗, 有利于节能环保, 但其工艺稳定性还有待提高。

1.5 稳定性

在实际 CO_2 捕集过程中, 吸附材料要经历反复的吸脱附过程、高的气体流速、震动以及温度和压力的变化, 这些因素势必会造成吸附材料的磨损和破坏^[13]。因此, 理想的吸附材料要有足够的机械稳定性, 以在循环过程中保持良好的吸附性能。

1.6 成本

吸附材料的成本也是碳捕集过程中必须考虑的因素。从经济角度考虑, 吸附材料最好可以使用廉价的原料合成, 同时采用高效且节能的合成路线^[7]。很多新型吸附材料比如 MOFs 材料, 存在制备过程复杂、成本高等问题, 不能满足低成本的要求^[26]。

2 烟气中其他成分对多孔材料吸附性能的影响

烟气是气体和烟尘的混合物, 它的成分很复杂。其中气体包括水蒸气、 SO_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 以及氮氧化合物等; 烟尘包括燃料的灰分、煤粒、油滴以及高温裂解产物等。 CO_2 的捕集步骤通常放置于燃烧后捕集中的脱硫单元后面 (图 2)。燃煤烟气经脱硫后的气体成分体积分数见表 2。

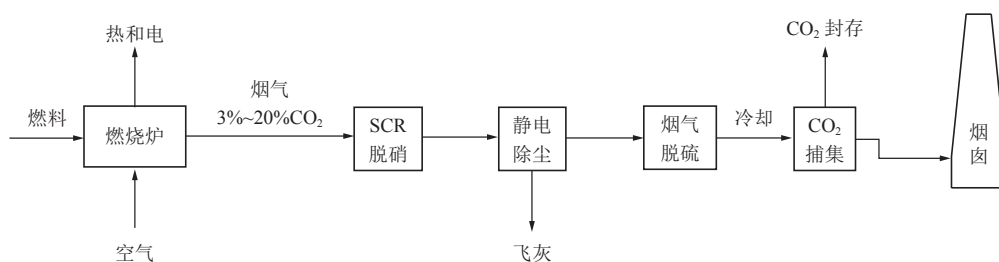


图 2 燃烧后 CO_2 捕集简易流程^[16]

Fig.2 Simple process of CO_2 capture after combustion^[16]

HU 等^[28] 利用巨正则系统蒙特卡罗模拟 (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) 研究了 H_2O 、 SO_2 和

O_2 对 5 种具有相同方钠石 (Sodalite, SOD) 拓扑结构但具有不同官能团的沸石咪唑酯骨架材料 (Zeolitic

表2 烟气脱硫后组分体积分数^[27]Table 2 Component content after flue gas desulfurization^[27]

烟气组成	体积分数/%
N ₂	65~75
CO ₂	7~15
H ₂ O	5~15
O ₂	2~12
SO ₂	2×10 ⁻⁴ ~0.04
SO ₃	1×10 ⁻⁴ ~0.12×10 ⁻²
NO _x	1×10 ⁻⁴ ~0.04

Imidazolate Framework, ZIF) 进行 CO₂ 捕集的影响。研究表明, 极性官能团的引入可以显著增强 ZIFs 对 CO₂、H₂O 和 SO₂ 的吸附, 且带有极性基团的 ZIF 比带有非极性或弱极性基团的 ZIF 具有更高的选择性。值得注意的是, 对于带有极性基团的 ZIF-90 和 ZIF-NO₂, O₂ 对其吸附性能影响不大, 但 H₂O 或 SO₂ 的存在会对其 CO₂ 吸附容量和选择性吸附产生积极影响。卢利健^[29] 采用 Monte Carlo 方法对含有微量 SO₂ 的模拟烟气在 MFI 型沸石上的吸附进行了模拟, 并指出 MFI 型沸石对具有极性的 SO₂ 具有较强的选择性。研究表明, 吸附过程具有复杂性, 与操作压力、组分数密度和操作温度等因素密切相关, 在 (5~10)×101.325 kPa 内, CO₂ 在 MFI 型沸石中的吸附能力较高; 当 CO₂ 和 SO₂ 的分压比为 50 : 1 时, CO₂ 在竞争吸附中占据有利地位。JOOS 等^[30] 通过分子模拟深入了解了纯 H₂O 和 CO₂ 以及 H₂O/CO₂ 混合物在 13X 沸石中的吸附。研究表明, 当 H₂O/CO₂ 双组分气氛在 13X 沸石上进行吸附时, H₂O 的吸附占主导地位, H₂O 的存在大大降低了 13X 沸石材料的 CO₂ 吸附能力。MCM-41(Mobil Composition of Matter) 是一种六方棒状结构的介孔二氧化硅, SALESTAN 等^[31] 通过 GCMC 模拟分析了烟气中其他气体对其 CO₂/N₂ 分离性能的影响。结果表明, O₂、H₂O、NO₂ 和 SO₂ 这些气体的存在都会使 CO₂/N₂ 分离的选择性下降, 且 H₂O 影响最大, O₂ 最小。另外由于 N₂ 的吸附容量因其他气体的加入几乎没有变化, 因此选择性的降低归因于 CO₂ 吸附容量的减少, 其原因可能是产生了竞争吸附。丁难^[32] 指出 MOFs 材料在实际应用中必须考虑烟气中含有的水分, 由于水分子具有很高的极性, MOFs 材料的活性吸附位点容易被水占据导致其 CO₂ 的吸附能力和选择性下降。一般而言, MOFs 材料金属-氧键的作用力越强, 其水蒸气稳定性就越高。杨霄^[33] 采用 GCMC 方法预测了烟气中其他气体组分对 Bio-MOF-11 材料 CO₂ 吸附性能的影响, 并指出烟

气中 SO₂ 和水蒸气对 CO₂ 吸附分离影响较大, 研究显示, H₂O 含量的增高可以提高该材料 CO₂/N₂ 的选择性, 这可能是因为 H₂O 在一定程度上提高了 CO₂ 吸附量或者降低了 N₂ 的吸附量; 相反, SO₂ 的存在降低了该材料 CO₂/N₂ 的选择性, 研究者认为 SO₂ 与 CO₂ 在 Bio-MOF-11 上存在竞争吸附。石硕^[2] 研究了烟气中其他组分对多孔生物炭材料吸附性能的影响, 其中水蒸气的存在使得氮掺杂海藻基多孔生物炭的 CO₂ 吸附容量下降, 这可能是因为水蒸气在吸附材料表面凝结形成水膜, 从而堵塞了孔隙; 也可能是因为水蒸气与 CO₂ 产生了竞争吸附从而降低了 CO₂ 的吸附性能。氧气对其 CO₂ 吸附性能没有太大影响, 可能是因为氧气作为双原子分子在常温下拥有十分稳定的物理化学性质与多孔生物炭间的相互作用力很小。除氧气外, NO 对其 CO₂ 吸附性能也没有太大影响, 这可能是因为 NO 不是酸性气体不会消耗氮掺杂海藻基多孔生物炭的活性位点, 而 SO₂ 作为酸性气体与同为酸性气体的 CO₂ 产生竞争吸附, 从而降低了 CO₂ 的吸附容量。岑旗钢^[15] 在研究活性炭材料吸附分离烟气中 CO₂ 时指出, 活性炭的 CO₂ 吸附能力在潮湿条件下会受到负面影响, 可能的原因为: 潮湿气流会导致水分阻留在活性炭上, 随循环次数增加水分也逐渐增加, 进而使得活性炭表面孔道发生堵塞, 造成 CO₂ 吸附位点减少, CO₂ 从气流到炭表面活性点传输的扩散阻力增大。

总之, 烟气中的其他气体或多或少都会对多孔材料的吸附性能产生影响, 其中水蒸气是烟气中除 CO₂ 和 N₂ 外含量最多的气体, 且影响力最大。所以想要提高多孔吸附材料的吸附性能, 缓解或排除水蒸气的影响是重中之重。此外, 改进多孔吸附材料吸附性能除了要注意烟气中其他气体对吸附材料的影响外, 还需注意烟气温度的影响。燃煤烟气经脱硫处理后温度在 50~90 °C^[16], CO₂ 的吸附过程是放热过程, 高的温度不利于吸附材料对 CO₂ 的捕获。

3 多孔材料吸附性能改进

多孔吸附材料因其具有特殊的孔道结构以及不同材料自身的独特性质被广泛应用于 CO₂ 捕集领域。多孔吸附材料主要包括分子筛、硅基介孔材料、MOFs 材料和活性炭材料等。为使各类多孔吸附材料能够尽可能满足理想吸附材料所具备的性能, 研究人员致力于提高各类多孔吸附材料的 CO₂ 吸附容量、选择性以及再生能力等性能。由于 CO₂ 的动力学直径为 0.33 nm, 所以从孔道结构来看, 微孔是多孔碳材料吸附 CO₂ 的主要场所; 此外, CO₂ 是酸性气体, 提高多

孔吸附材料的碱性有助于提升其 CO₂ 吸附性能。所以,大部分多孔吸附材料的改性方式集中在调控其孔隙结构和表面改性上。以下内容从多孔吸附材料入手,介绍了各类多孔吸附材料的改性研究现状,同时对不同多孔材料的优缺点进行了对比(表 3)。

3.1 分子筛

沸石分子筛主要包括 A 型、X 型和 Y 型等,其孔道尺寸在 0.5~1.2 nm^[13,34],可以通过分子的大小不同进行选择性的气体吸附,另外,由于分子筛晶体的有序结构使其内部存在较强的极性和库仑力场,因此它可以选择性地分离类似 CO₂ 这种具有相对较大极化率和四极矩的气体^[34-35]。

为提高沸石分子筛的 CO₂ 吸附容量,研究者从调控其孔道结构入手进行改进。KONGNOO 等^[36]使用盐酸活化 13X 分子筛使其孔体积增加,提高了 CO₂ 的捕集效率,在 32 °C、20~500 kPa 条件下,活化过的 13X 分子筛的吸附容量比未活化的 13X 分子筛(以棕榈粉煤灰为原料,采用碱熔法合成)和商业 13X 分子筛(UOP 供应商提供)分别高 22% 和 11%。HAN 等^[37]以硝酸铝为 Al 源,研究了 SSZ-13 的晶体形成过程并通过进一步优化反应时间、老化时间和氟化物用量在分子筛表面引入多级孔结构,改善了 CO₂ 吸附性能。在最佳条件下,制备的 SSZ-13 分子筛的吸附容量可以达到 4.55 mmol/g(0 °C, 100 kPa),比常规工艺制备的 SSZ-13 高 20.4%。SHEN 等^[38]采用高岭土合成了 1.38 nm 厚的二维沸石 LTA,改变了传统沸石 LTA 的立方形态。经研究可知 2D LTA 的比表面积、微孔体积相对较大,有利于更好地吸附气体分子,其吸附和分离性能均高于 3D LTA。此外,通过改变骨架中的铝含量或置换阳离子可以调节分子筛酸碱性,进而提升分子筛的吸附容量。WALTON 等^[39]的研究表明,对于 X 型沸石,各离子 CO₂ 吸附容量顺序为 Cs < Rb ≈ K < Li ≈ Na。之后 PIRNGRUBER 等^[40]发现,对于 Y 型分子筛,用 Cs 和 K 离子部分或全部取代 Na 离子会使得分子筛在低压下的吸附容量增加。贾艳艳等^[41]利用 Zn(II) 水溶液对球形 4A 沸石分子筛进行离子交换,获得了不同交换度的 ZnNaA 沸石。经研究发现,离子交换之后的球形沸石孔径、比表面积以及孔容均增大但是形貌并未改变。在 25 °C、100 kPa 下,分子筛的 CO₂ 吸附容量可以高达 3.83 mmol/g。除此以外,通过负载有机胺同样可以增强分子筛的吸附能力。WANG 等^[42]利用聚乙烯亚胺对 ZSM-5(Zeolite Socony Mobil) 分子筛进行浸渍改性,在 120 °C 下,改性后的 ZSM-5-PEI-30 的 CO₂ 的吸附容量达到了 1.96 mmol/g,是改性前的 5 倍。MEI 等^[43]以偶联剂 3-[2-

(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷和三乙烯四胺(TETA)为改性剂,采用两步法修饰 KIT-6,获得改性后的 KIT-6。改性后该分子筛的最大吸附容量是改性前的 3.2 倍,且经过 5 次吸附解析循环后,吸附容量仅降低了 3.54%。水的存在对沸石分子筛的吸附性能影响很大。KWON 等^[44]通过实验研究发现,由于苯基官能化增强了沸石的疏水性,阻碍了对 H₂O 的吸附,在 25 °C、10.5 kPa 条件下苯基官能团化的 β 沸石对 CO₂ 的吸附容量可以达到 1.28 mmol/g,而原始沸石为 0.86 mmol/g。

沸石分子筛是一种重要的吸附材料,已广泛应用于工业生产。其中,13X 沸石分子筛在变压吸附捕集烟道气中 CO₂ 的研究中最为常见^[45]。但作为亲水性吸附材料,由于存在竞争吸附,沸石分子筛的吸附性能受水蒸气影响较大,这一问题限制了沸石分子筛在烟气环境中捕获 CO₂。对于沸石分子筛来说,如何对材料进行改性提高 CO₂ 吸附容量和选择性,尤其是在水蒸气存在下提高分子筛的吸附性能将会是未来实现高效 CO₂ 分离捕获的研究重点。

3.2 硅基介孔材料

与传统的多孔二氧化硅相比,介孔二氧化硅显示出极其有序的孔隙^[11]。硅基介孔材料因其具有比表面积高、孔径可调控、合成原料便宜易得、易功能化等优点^[46],被广泛应用于催化、吸附、分离及生物医学领域^[47-49]。在 CO₂ 吸附方面,虽然硅基介孔材料具有较高的比表面积,但由于整个吸附过程以物理吸附为主,因此该多孔吸附材料的选择性和吸附容量比较低。为改进硅基介孔材料的吸附性能,研究人员从胺基改性、开发具有新型孔隙结构的二氧化硅吸附材料、掺杂金属改性等方面入手,成功使硅基介孔材料的选择性、吸附容量和稳定性得到了提高^[46,50]。

以 MCM-41 和 SBA-15(Santa Barbara Amorphous) 为代表的介孔硅载体由于具有规则的蜂窝孔隙结构、孔体积大,显示出更好的结构性能,其作为 CO₂ 吸附的吸附材料载体引起了许多人的关注。YILMAZ^[51]利用矿浆中的硅酸钠合成了胺基硅烷修饰的 MCM-41 和 SBA-15 介孔二氧化硅,其实验结果表明,增加胺含量和比表面积可提高 CO₂ 吸附性能。ZHAO 等^[52]为了制备高效的含胺吸附材料,开发了一种以多孔二氧化硅 SBA-15(p) 为载体的新型共混胺(PEI 和四乙烯五胺(TEPA)) 改性吸附材料,并对制备的固体胺吸附材料进行了捕获动力学和失活模型的仿真分析。研究结果表明,在制备的吸附材料中,PEI 为 30%(质量分数)和 TEPA 为 40%(质量分数)的 SBA-15(p) 具有高的 CO₂ 捕获能力,75 °C、20% CO₂/80%

N₂ 条件下吸附容量为 4.64 mmol/g。增加 TEPA 物种可以改善 CO₂ 吸附容量, 胺利用率高, 而吸附材料中 PEI 越多, 可提高吸附材料的环状稳定性。LIU 等^[53] 研究了聚乙烯亚胺浸渍过的二氧化硅 (PEI-二氧化硅) 上的 CO₂、N₂ 和 H₂O 的吸附平衡及动力学。研究结果显示, 在 70 °C 条件下, PEI-二氧化硅吸附纯 CO₂ 的吸附容量可以达到约 2.30 mmol/g 并且还具有较高的吸附速率。在模拟烟道气条件下, PEI-二氧化硅还表现出比 KOH 处理过的活性炭更高的选择性。BAI 等^[54] 通过湿法接枝法合成了介孔硅质泡沫 (Mesoporous Cellular Silica Foams, MCF) 作为制备胺基吸附材料的载体用以捕获 CO₂。结果表明, 所开发的三胺接枝 MCF 表现出优异的 CO₂ 吸附性能, 三胺接枝 MCF 在 25 °C 下的吸附能力可达 2.07 mmol/g, 比 SBA-15 接枝的 2D 多孔结构的吸附容量高 45%。LASHAKI 等^[55] 合成了 6 种不同孔径和孔体积的 SBA-15 二氧化硅载体, 研究了孔隙结构对其吸附性能的影响。实验结果表明, 大孔径 (10.9~14.5 nm) 有利于胺的负载, 对 CO₂ 吸附有积极影响。掺杂金属改性是指通过在多孔硅基材料中掺杂金属化合物, 引入金属活性位点或改变材料酸碱性, 提高其 CO₂ 吸附性能。KUWAHARA 等^[56] 通过将 Zr 掺入二氧化硅载体改变氧化物载体酸碱性, 进而增强 PEI/二氧化硅复合吸附材料的吸附性能。由于 Zr 的引入, 载体表面产生了更有效的胺稳定位点, 因此吸附材料的吸附容量和稳定性都得到了提升。其中 PEI/Zr7-SBA-15 在 10% CO₂ 条件下, 吸收量可达到 1.56 mmol/g, 胺效率是未掺 Zr 的 4 倍。

介孔硅基材料在环境温度下具有较高的 CO₂ 吸附容量, 且再生能耗低^[50]。该多孔材料的应用限制在于其结构在水蒸气存在下容易降解, 从而使接枝或浸渍的胺释放, 降低其吸附性能。

3.3 金属有机框架材料

作为一种新型材料, MOFs 在近近年来被人广泛研究。与传统无机材料相比, 其孔隙率和比表面积更大, 得益于其自身的优势, MOFs 被广泛应用于传感器、催化及吸附分离尤其是 CO₂ 吸附等领域^[2,57-58]。MOFs 中代表性产品有 ZIF-系列及 MIL-系列 (Materials of Institute Lavoisier Frameworks) 等^[18]。

为提高 MOFs 材料的 CO₂ 吸附容量和选择性, 众研究者将重点放在孔道结构调控、金属离子掺杂、氨基功能化等方面。LIANG 等^[59] 研究了一系列具有 MIL-140 拓扑结构的 MOFs 材料, 经实验及计算, 结果表明 CO₂ 吸附性能受孔隙结构影响。MOFs 孔径的减小可以增加骨架和 CO₂ 之间的相互作用, 从而提

高对 CO₂ 的亲合力增强吸附容量。YU 等^[60] 采用水热法合成了一种命名为 ZU-301 (ZU: 浙江大学, 30: 草酸盐, 1: 3-甲基-1H-1, 2, 4-三氮唑) 的超微孔 MOFs 材料。在 50 °C, 100 kPa 条件下, 其 CO₂ 吸附容量为 2.27 mmol/g, 且该 MOFs 材料具有一定的疏水性, 在 25 °C、相对湿度为 75% 条件下, 其捕获的水蒸气量要比一些性能优异的 MOFs 和沸石低。KADI 等^[61] 制备了较高百分比 Mg 离子取代的 Cu-BTC (Bimetallic), Mg 离子的引入改变了材料的形态结构和孔隙率。实验结果表明, Cu-BTCMOF 的 CO₂ 的吸附容量为 5.95 mmol/g, Mg-BTCMOF 的 CO₂ 的吸附容量为 4.57 mmol/g, 而 Cu_{1.5}Mg_{1.5}(BTC)₂MOF 的 CO₂ 吸附容量为 23.9 mmol/g, 吸附容量显著提高, 研究者将其归因于铜离子和镁离子对 CO₂ 分子的协同效应。ABID 等^[62] 通过改变 Ca²⁺/Al³⁺ 的物质的量比, 采用水热法合成了一系列 MIL-96(Al)-Ca, Ca²⁺ 的引入导致晶体形状和大小发生显著变化, 与 MIL-96(Al) 相比, 孔体积大大增加。研究结果表明, 在 0 °C、950 kPa 条件下, MIL-96(Al)-Ca1 的 CO₂ 的吸附容量为 10.2 mmol/g, 而 MIL-96(Al) 的 CO₂ 的吸附容量只有 8.09 mmol/g。此外, 在 100 kPa 时, MIL-96(Al)-Ca4 对 CO₂/N₂ 的吸附选择性相当于 MIL-96(Al) 选择性的 4 倍多。HE 等^[63] 采用微滴喷雾工艺合成了一系列双金属有机框架材料: Cu-TMA(Fe)、Cu-TMA(Co)、Cu-TMA(Mg)、Cu-TMA(Al) 和 Cu-TPA(Fe) (TMA: trimesic acid; TPA: terephthalic acid)。在 25 °C、100 kPa 条件下, Cu-TMA 的吸附容量为 3.00 mmol/g, 当 Cu 被 Co、Fe 和 Mg 原子部分取代后, 吸附容量可以分别提高到 3.70、4.40 及 4.20 mmol/g。少量次级金属的掺入不会破坏晶体结构, 还可能由于金属取代诱导的晶胞膨胀在一定程度上增加 BET 比表面积, 使得 MOFs 材料拥有更大的 CO₂ 吸附容量和更高的吸附选择性。ASGHAR 等^[64] 合成了一种 Mn-DOBDC (2,5-二羟基对苯二甲酸) MOFs 材料, 并将乙二胺 (EDA) 引入其结构中以增强其 CO₂ 捕获能力并提高其在含水环境中的稳定性。实验结果表明, 在 0 °C、100 kPa 条件下, 胺改性后的 MOFs 材料的吸附容量大于 9.00 mmol/g, 经过 6 次吸附解吸循环后其 CO₂ 吸附容量的下降可忽略不计。HAN 等^[65] 在酸性调节剂的帮助下, 使用 2-氨基对苯二甲酸在水中直接合成了胺官能化的 MIL-101(Cr), 即 MIL-101(Cr)-NH₂, 酸性调节剂可通过增强 2-氨基对苯二甲酸配体在水介质中的溶解度, 同时抑制羧酸的去质子化, 从而在 MOF 颗粒合成过程中产生显著的核形成和晶体生长变化。合成的 MIL-101(Cr)-NH₂ 具有超高的比表面积和 Lewis 碱性胺化学性质,

在 100 kPa 和 5 ℃ 条件下, CO₂ 的吸附容量可以达到 5.40 mmol/g。对于氨基改性来说, 氨基的引入虽然会增强 MOFs 材料的吸附能力, 但它同时也会造成材料比表面积下降, 孔道堵塞等问题。

MOFs 材料在较高压力下拥有很高的 CO₂ 吸附容量^[66], 但在低压下, 吸附容量要低于一些常见的吸附材料, 而且金属有机框架材料的吸附性能也受水蒸气的影响, 但较于分子筛材料来说程度不大^[13]。因此, MOFs 材料应用于烟气环境下捕集 CO₂, 最需要解决的还是其低压下吸附容量低的问题。此外, 由于制备 MOFs 材料的成本高昂, 实现该材料的大规模应用还有很长的路要走。

3.4 活性炭

活性炭是一种吸附性能优良的多孔吸附材料, 该材料来源广泛, 包括煤基、生物质基等。含碳原料和制备方法的不同, 使得活性炭材料的吸附性能也有所差异^[18]。一般来说, 含有大量挥发性有机物、碳含量和低灰分的原材料是制备多孔炭的优先选择材料^[7]。活性炭具有巨大的比表面积、原材料成本低、物理化学性质稳定、吸附热较低易再生, 是高效分离和回收 CO₂ 的多孔吸附材料。

目前, 提高活性炭材料 CO₂ 吸附容量、选择性以及再生性能的改进方式主要集中在调控其孔道结构和表面改性上。从孔隙结构出发, 首先 CO₂ 的动力学直径决定了微孔可以提供更多的物理吸附位点, 有利于 CO₂ 的吸附。但微孔过多会阻碍 CO₂ 的扩散, 降低微孔活性位点的利用率。所以, 存在一定的介孔和大孔, 有利于为 CO₂ 的传输提供通道。从活性炭整体的结构(图 3)看, 大孔直接通向外表面, 介孔作为大孔的分支与微孔相连, 微孔又是介孔的分支。而且介孔除了做传输通道外, 有时候也能起到吸附的作用。因此, 制备具有大孔-介孔-微孔的分级孔结构炭材料可提升多孔炭的吸附性能^[67-68]。活性炭孔隙的形成与制备活性炭的过程密切相关, 活性炭的制备过程包括炭化和活化, 其中制备活性炭的原料经炭化后形成的基本是大孔, 为了获得更高的比表面积和微孔就必须经过活化过程, 活化过程可以使多孔炭孔隙变得更发达^[25]。活性炭活化方法包括物理活化法和化学活化法等。物理活化法是在高温下, 利用水蒸气、CO₂、空气或它们的混合气体与碳发生反应, 从而形成孔隙结构, 具体反应如下:

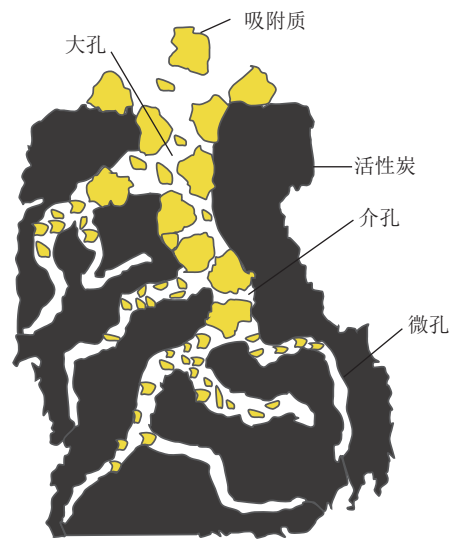
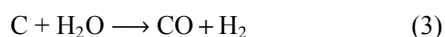


图 3 活性炭的孔结构^[67]

Fig.3 Pore structure of activated carbon^[67]

对于物理活化法来说, 活化温度和活化时间是影响多孔炭孔隙结构的主要因素, 活化温度过高或活化时间过长会损失部分微孔结构, 使得比表面积下降。化学活化法是使用化学试剂 (KOH、ZnCl₂、H₃PO₄、H₂SO₄ 等) 为活化剂对前驱体直接进行活化。对于化学活化法来说, 活化剂的加入方式、活化剂与原料的比例、活化温度和活化时间都会对活性炭孔结构产生影响。总体说来, 物理活化的方法温度较高, 多孔炭得率低, 但是它不涉及化学试剂, 绿色环保^[68]。笔者所在课题组^[3]前期以半焦为原材料采用水蒸气活化法制备了活性炭, 发现该活性炭具有的高选择性和良好的循环性能得益于其 0.55 nm 的微孔。化学活化法活性炭得率高, 活化温度较低, 但由于其主要依靠碳与化学药品在高温条件下发生反应, 对设备腐蚀性大, 污染严重^[69-70]。HAO 等^[71]以宁夏羊肠湾煤为原料, 采用 KOH 活化法制备多孔碳, 该多孔碳在 25 ℃、100 kPa 条件下的 CO₂ 吸附容量为 2.40 mmol/g。

有研究者指出, 1 nm 以下微孔是多孔炭材料吸附 CO₂ 的主要场所^[72]。还有研究显示, 活性炭材料集中在 0.3~0.8 nm 的孔径对 CO₂ 的吸附贡献更大。但目前只是通过调节制备条件来控制其孔隙的形成, 还未实现多孔炭孔隙结构的精准调控^[67-68]。

从表面改性出发, CO₂ 分子呈弱酸性, 是弱电子给体, 强电子受体。因此可以引入极性基团, 例如 N、S 和 O 等杂原子, 诱导 CO₂ 产生较强的电偶极矩, 从而形成酸碱对或氢键等相互作用, 增加对 CO₂ 的吸附能力和选择性^[26]。REN 等^[73]以 KOH 为活化剂, 热解

由吡啶和二氧基甲烷通过 Friedel-Crafts (F-C) 反应得到的聚吡啶合成了具有大量超微孔的氮掺杂多孔炭。基于亨利定律和 IAST 理论计算, NC-1-500 是所有 NC-X-T 样品中选择性最高的材料, 并且它具有良好的再生能力, 在模拟烟气流中 (15% CO₂/85% N₂), 即使经过 10 次吸附-解吸循环, CO₂ 吸附容量仍然高达 1.00 mmol/g, 并且吸附速率保持良好。文献中还指出 CO₂/N₂ 选择性取决于许多因素, 其中最主要的因素是超微孔体积以及吡啶氮含量。WANG 等^[24] 采用化学氧化法合成聚吡咯 (Polypyrrole, PPy) 前驱体, 在适当的活化温度下, 将不同比例的 KOH 与 PPy 混合, 得到了不同的氮掺杂多孔炭。实验结果表明, NPC-2 在 0、30 和 60 °C 下 (100 kPa), CO₂/N₂ 选择性分别达到 35、25 和 19, 相比于纳米多孔石墨烯在 0 °C 下选择性为 22, 氮掺杂多孔炭的选择性性能要好很多。王燕霞等^[74] 以商业煤基活性炭为原料, 采用 40% 的 TEPA 对其进行改性, 在模拟烟道气条件下, COAC-4-40TEPA 样品的 CO₂ 吸附容量是未改性的活性炭吸附容量的 2.02 倍, 高达 2.45 mmol/g, 且经 10 次循环后吸附容量仍保持在初始吸附容量的 92.2%, TEPA 的损失量也仅为 0.67%。SUN 等^[75] 以聚(苯乙烯-二乙烯基苯) 为原料, 经硫酸氧化、炭化及活化后得到硫掺杂活性炭。通过对比含硫活性炭和不含硫活性炭的吸附容量可以发现, 在 25 °C、100 kPa 的条件下, 其 CO₂ 吸附容量分别为 4.00 和 2.65 mmol/g, 这证明了硫原子的存在大大提升了 CO₂ 吸附容量。对于表

面改性杂原子掺杂, 氮是被研究最多的掺杂元素, 但除了单原子掺杂外, 还存在对多原子共掺杂的研究, 只是这方面的研究相对较少。郭晓菲^[20] 以杨木木屑为生物质碳前驱体, 使用 (NH₄)₃PO₄ 处理后直接热解, 再经过 K₂C₂O₄ 活化制备了 N、P 共掺杂吸附材料。由于吡咯氮与 CO₂ 可以形成较强的氢键作用从而提高了炭材料的吸附性能, 而 P 原子具有 5 价电子, 与碳结构上未配位的 C 原子形成 3 个共价键, 使得电荷转移到 C 原子上, 而相对带正电荷的 P 原子与 CO₂ 形成弱的相互作用力, 有利于 CO₂ 吸附, 并且由于 P 的原子半径比 C 大, 所以 P 的掺杂会造成碳结构表面凸起, 使材料比表面积增大, 这同样也有利于 CO₂ 的吸附。经实验研究, 郭晓菲制备的样品中 CNPK-10-3 的 CO₂ 吸附效果最佳, 在 100 kPa、0 °C 和 25 °C 下的吸附容量分别为 5.49、3.37 mmol/g。并且, 该样品具有较好的循环稳定性和选择性, 根据 IAST 理论, 在模拟烟道气条件下 CO₂/N₂ 的选择性为 15, 另外, 其等量吸附热最高为 29 kJ/mol, 属于物理吸附, 再生过程相对容易。

对活性炭材料进行表面改性时, 杂元素的引入会破坏碳的骨架结构, 引起吸附材料孔隙损失严重, 降低 CO₂ 吸附性能。因此如何在引入杂原子的同时, 不破坏材料的孔结构, 保证胺分子均匀分散、不失活也是需要解决的问题^[26,68], 表 3 进一步对比了不同多孔材料的优缺点。

表 3 多孔吸附材料优缺点对比

Table 3 Comparison of advantages and disadvantages of porous adsorption materials

吸附材料	优点	缺点	参考文献
分子筛	具有大的比表面积和不同的结构和孔道、孔径大小可调	吸水性强, 对水分敏感	[26,58]
硅基介孔材料	比表面积高、孔径可调控、合成原料便宜易得、易功能化	结构在水蒸气存在下容易降解, 材料稳定性较差	[46,50]
MOFs	比表面积大、孔隙率高、孔道结构有序及结构可修饰、具有较高的CO ₂ 吸附容量	制备过程复杂, 成本高昂, 对水分较为敏感	[26,58]
活性炭	具有发达的微孔结构、巨大的比表面积、原材料价格低廉、物理化学性质稳定	再生过程难且炭损失较大	[58]

4 总结与展望

由于燃煤烟气是人为排放 CO₂ 的集中源头, 因此实现多孔材料在烟气中高效地捕集 CO₂ 具有重要的现实意义。理想的 CO₂ 多孔吸附材料应当具有高的 CO₂ 吸附容量、选择性及吸脱附速率, 同时还要具备良好的再生能力和机械稳定性, 从经济角度而言, 优良的多孔吸附材料的制备成本不宜太高。此外, 在烟气环境中捕获 CO₂ 要考虑到烟气中其他成分和温

度对多孔材料的吸附性能的影响。目前应用较多的多孔吸附材料主要有分子筛、硅基介孔材料、MOFs 材料和活性炭材料等, 其中分子筛和硅基介孔材料对水蒸气敏感, MOFs 材料虽较分子筛受水蒸气影响小, 但其在低压下吸附容量低, 制备过程复杂且成本高昂, 目前还不能广泛应用于实际。活性炭材料制备原料广泛, 价格低廉, 物理化学性质稳定, 因此活性炭材料具有良好的发展前景。但是在活性炭吸附性能改进

方面也存在一些问题,比如对于活性炭孔隙结构的精准调控还无法实现,表面改性也存在杂原子引进造成孔隙损失和胺分散不均及失活的问题。在此基础上,人们对活性炭材料吸附性能改进的研究在不断开展,包括对于活性炭吸附内在机制的深入研究、探讨燃煤烟气中除CO₂外其他组分对于活性炭材料吸附性能的影响及研究表面改性与孔隙结构的协同调控等,相信在不久的将来会有新的发现。

参考文献(References):

- [1] JEFFRY L, ONG M Y, NOMANBHAY S, et al. Greenhouse gases utilization: A review[J]. *Fuel*, 2021, 301: 121017.
- [2] 石硕. 藻基多孔生物炭的制备及其吸附烟气中CO₂的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2021.
SHI Shuo. Study on preparation of algae-based porous biochars and adsorption of CO₂ from coal-fired flue gas[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2021.
- [3] JING J Y, ZHAO Z M, ZHANG X W, et al. CO₂ capture over activated carbon derived from pulverized semi-coke[J]. *Separations*, 2022, 9(7): 174.
- [4] 丁师. 改性海藻焦吸附脱除烟气中二氧化碳的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
DING Shuai. Study on adsorption of carbon dioxide from coal-fired flue gas by seaweed-based modified biochars[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
- [5] 步学朋. 二氧化碳捕集技术及应用分析[J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(5): 9-13,19.
BU Xuepeng. CO₂ capture technologies and application[J]. *Clean Coal Technology*, 2014, 20(5): 9-13,19.
- [6] 王文举, 邢兵, 王杰. 用于燃烧前二氧化碳捕集的固体吸附剂研究进展[J]. *精细石油化工*, 2013, 30(5): 76-82.
WANG Wenju, XING Bing, WANG Jie. Development of adsorbents in pre-combustion carbon dioxide capture[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2013, 30(5): 76-82.
- [7] GUNAWARDENE O H P, GUNATHILAKE C A, VIKRANT K, et al. Carbon dioxide capture through physical and chemical adsorption using porous carbon materials: A review[J]. *Atmosphere*, 2022, 13(3): 397.
- [8] 史晓斐, 杨思宇, 钱宇. 化学链技术在煤炭清洁高效利用中的研究进展[J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 4931-4946.
SHI Xiaofei, YANG Siyu, QIAN Yu. Chemical looping technology for clean and highly efficient coal processes[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 4931-4946.
- [9] 温嵩, 韩伟, 车春霞, 等. 燃烧后二氧化碳捕集技术与应用进展[J]. *精细化工*, 2022, 39(8): 1584-1595,1632.
WEN He, HAN Wei, CHE Chunxia, et al. Progress of post-combustion carbon dioxide capture technology development and applications[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(8): 1584-1595,1632.
- [10] 刘振. 燃煤电厂烟道气中二氧化碳吸附捕集过程的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
LIU Zhen. Adsorption process for CO₂ capture from flue gas of coal-fire power plant[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [11] REDDY M S B, PONNAMMA D, SADASIVUNI K K, et al. Carbon dioxide adsorption based on porous materials[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(21): 12658-12681.
- [12] GRAY M L, CHAMPAGNE K J, FAUTH D, et al. Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, 2(1): 3-8.
- [13] 闫新龙. 多孔材料功能化及其吸附捕集CO₂性能的研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2012.
YAN Xinlong. Study on functionalization of porous materials for CO₂ capture[D]. Qingdao: China University of Petroleum-East China, 2012.
- [14] 吕坤, 林震川, 韦煦, 等. 多孔材料应用于二氧化碳捕获的理论模型与模拟方法[J]. *材料导报*, 2015, 29(23): 108-113.
LÜ Kun, LIN Zhenchuan, WEI Xu, et al. Theoretical model and simulation method for carbon dioxide capture by porous material[J]. *Materials Review*, 2015, 29(23): 108-113.
- [15] 岑旗钢. 活性炭材料吸附分离烟气中二氧化碳研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
CEN Qigang. Research on CO₂ adsorption from flue gas by activated carbons[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [16] 张学伟. 焦粉基CO₂吸附剂制备、改性及性能评价[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
ZHANG Xuewei. Preparation, modification and performance evaluation of CO₂ sorbent derived from coke powder[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [17] 孙增智, 薛程, 宋莉芳, 等. 金属有机骨架化合物的二氧化碳吸附性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(3): 541-549.
SUN Zengzhi, XUE Cheng, SONG Lifang, et al. Research progress on improving the capture of carbon dioxide by metal-organic frameworks[J]. *Materials Review*, 2019, 33(3): 541-549.
- [18] 金振宇. 纳米多孔炭的化学合成及其CO₂吸附分离性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
JIN Zhenyu. Chemical synthesis of nano-porous carbon and its application in CO₂ adsorption and separation[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [19] DATTA S J, KHUMNOON C, LEE Z H, et al. CO₂ capture from humid flue gases and humid atmosphere using a microporous copersilicate[J]. *Science*, 2015, 350: 302-306.
- [20] 郭晓菲. 生物质基多孔材料的制备及其吸附二氧化碳性能[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
GUO Xiaofei. Preparation of biomass based porous carbon material and its CO₂ adsorption performance[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [21] SAMANTA A, ZHAO A, SHIMIZU G K H, et al. Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(4): 1438-1463.
- [22] 周末, 冯启言, 秦勇. CO₂和CH₄在煤基质表面竞争吸附的热力学分析[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(8): 1307-1311.
ZHOU Lai, FENG Qiyang, QIN Yong. Thermodynamic analysis of competitive adsorption of CO₂ and CH₄ on coal matrix[J]. *Journal of*

- China Coal Society, 2011, 36(8): 1307–1311.
- [23] CHAKRABORTY A, SAHA B B, KOYAMA S, et al. On the thermodynamic modeling of the isosteric heat of adsorption and comparison with experiments[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(17): 171901.
- [24] WANG Z, GOYAL N, LIU L Y, et al. N-doped porous carbon derived from polypyrrole for CO₂ capture from humid flue gases[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125376.
- [25] 赵亮, 周宏方, 尹艳山, 等. 活性炭吸附CO₂的研究进展[J]. *炭素技术*, 2019, 38(5): 17–22.
ZHAO Liang, ZHOU Hongfang, YIN Yanshan, et al. Research progress on activated carbon adsorption for carbon dioxide[J]. *Carbon Techniques*, 2019, 38(5): 17–22.
- [26] 王晓鹏, 陈婧, 张韬毅, 等. 活性炭材料吸附CO₂的研究进展[J]. *化学研究*, 2018, 29(1): 1–11.
WANG Xiaopeng, CHEN Jing, ZHANG Taoyi, et al. Research progress in CO₂ adsorption using activated carbon[J]. *Chemical Research*, 2018, 29(1): 1–11.
- [27] WATTANAPHAN P, SEMA T, IDEM R, et al. Effects of flue gas composition on carbon steel (1020) corrosion in MEA-based CO₂ capture process[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 19: 340–349.
- [28] HU J B, LIU Y, LIU J, et al. Effects of water vapor and trace gas impurities in flue gas on CO₂ capture in zeolitic imidazolate frameworks: The significant role of functional groups[J]. *Fuel*, 2017, 200: 244–251.
- [29] 卢利健. 多孔材料吸附烟气中CO₂的Monte Carlo模拟[D]. 北京: 华北电力大学, 2013.
LU Lijian. Monte Carlo simulation for the adsorption of CO₂ from flue gas by microporous materials[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2013.
- [30] JOOS L, SWISHER J A, SMIT B. Molecular simulation study of the competitive adsorption of H₂O and CO₂ in zeolite 13X[J]. *Langmuir*, 2013, 29(51): 15936–15942.
- [31] SALESTAN S K, TAGHIZADEH M. The effect of impurity on the separation of CO₂ from N₂ by MCM-41: A simulation study[J]. *Chemical Physics*, 2019, 524: 124–130.
- [32] 丁难. 金属有机骨架材料孔道中三键聚合用于CO₂吸附和分离的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
DING Nan. In-situ polymerization of triple bond in metal organic frameworks for CO₂ adsorption and separation[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [33] 杨宵. 金属有机骨架材料对氢气和二氧化碳吸附性能的计算化学研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
YANG Xiao. Computational chemical study of hydrogen and carbon dioxide adsorption in metal organic frameworks [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [34] 张伟. 聚氨基质子型离子液体改性介孔分子筛吸附分离烟气中二氧化碳研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
ZHANG Wei. The study of CO₂ adsorption from flue gas with polyamine-based protic ionic liquid functionalized mesoporous silica[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [35] 刘珊珊, 柴玉超, 关乃佳, 等. 分子筛材料在小分子吸附分离中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(1): 268–288.
LIU Shanshan, CHAI Yuchao, GUAN Naijia, et al. Small molecule adsorption and separation on zeolites[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(1): 268–288.
- [36] KONGNOO A, TONTISIRIN S, WORATHANAKUL P, et al. Surface characteristics and CO₂ adsorption capacities of acid-activated zeolite 13X prepared from palm oil mill fly ash[J]. *Fuel*, 2017, 193: 385–394.
- [37] HAN R L, TAO Y X, ZHOU L. Growth study of hierarchical pore SSZ-13 molecular sieves with improved CO₂ adsorption performance[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(12): 3171.
- [38] SHEN J, SUN Q, CAO J, et al. A lamellar structure zeolite LTA for CO₂ capture[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(14): 6720–6728.
- [39] WALTON K S, ABNEY M B, LEVAN M D. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 91(1-3): 78–84.
- [40] PIRNGRUBER G D, RAYBAUD P, BELMABKHOUT Y, et al. The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO₂ on faujasite Y[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(41): 13534–13546.
- [41] 贾艳艳, 崔杏雨, 程文萍, 等. 球形与粉状4A沸石的锌交换及气体吸附性能研究[J]. *天然气化工: C1化学与化工*, 2019, 44(6): 52–57.
JIA Yanyan, CUI Xingyu, CHENG Wenping, et al. Zn(II)-exchange and gas adsorption properties of spherical and powdered 4A zeolites[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2019, 44(6): 52–57.
- [42] WANG Y S, DU T, QIU Z Y, et al. CO₂ adsorption on polyethylenimine-modified ZSM-5 zeolite synthesized from rice husk ash[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 207: 105–113.
- [43] MEI D J, GENG L L, LIN Z F, et al. CO₂ adsorption properties of mixed-amine functionalized mesoporous molecular sieve KIT-6[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(6): 065520.
- [44] KWON D I, KIM J C, LEE H, et al. Engineering micropore walls of beta zeolites by post-functionalization for CO₂ adsorption performance screening under humid conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131461.
- [45] 张哲. 吸收法和吸附法联合脱除模拟烟气中二氧化碳气体的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2013.
ZHANG Zhe. A study on joint method of absorption and adsorption removing CO₂ in the simulated flue gas[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2013.
- [46] 赵培玉, 张国杰, 徐英, 等. 硅基多孔材料改性固体吸附剂吸附CO₂研究进展[J]. *天然气化工: C1化学与化工*, 2017, 42(4): 96–103.
ZHAO Peiyu, ZHANG Guojie, XU Ying, et al. Research progress in CO₂ adsorption on modified silica-based porous materials[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2017, 42(4): 96–103.
- [47] KISHOR R, GHOSHAL A K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 882–890.
- [48] LINNEEN N N, PFEFFER R, LIN Y S. CO₂ adsorption performance for amine grafted particulate silica aerogels[J]. *Chemical En-*

- gineering Journal, 2014, 254: 190–197.
- [49] ZHAO Y, SHEN Y M, BAI L, et al. Carbon dioxide adsorption on polyacrylamide-impregnated silica gel and breakthrough modeling[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 708–716.
- [50] 郭伟, 石涵, 袁标. 无机固体吸附剂在二氧化碳捕集应用中的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(12): 29–34.
- GUO Wei, SHI Han, YUAN Biao. Research progress of inorganic solid adsorbents in carbon dioxide capture[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(12): 29–34.
- [51] YILMAZ M S. The CO₂ adsorption performance of aminosilane-modified mesoporous silicas[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(5): 2241–2251.
- [52] ZHAO P Y, ZHANG G J, HAO L X. A novel blended amine functionalized porous silica adsorbent for carbon dioxide capture[J]. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2020, 26(5): 749–764.
- [53] LIU L, JIN S, PARK Y, et al. Sorption equilibria, kinetics, and temperature-swing adsorption performance of polyethyleneimine-impregnated silica for post-combustion carbon dioxide capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118582.
- [54] BAI F T, LIU X, SANI S, et al. Amine functionalized mesocellular silica foam as highly efficient sorbents for CO₂ capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121539.
- [55] LASHAKI M J, SAYARI A. CO₂ capture using triamine-grafted SBA-15: The impact of the support pore structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1260–1269.
- [56] KUWAHARA Y, KANG D Y, COPELAND J R, et al. Dramatic enhancement of CO₂ uptake by poly(ethyleneimine) using zirconosilicate supports[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(26): 10757–10760.
- [57] JAMES S L. Metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2003, 32(5): 276–288.
- [58] 何利梅, 姜伟丽, 李继聪, 等. CO₂吸附材料的研究进展[J]. *石油化工*, 2022, 51(1): 83–91.
- HE Limei, JIANG Weili, LI Jicong, et al. Research progress in the adsorption materials of CO₂[J]. *Petrochemical Technology*, 2022, 51(1): 83–91.
- [59] LIANG W B, BABARAO R, CHURCH T L, et al. Tuning the cavities of zirconium-based MIL-140 frameworks to modulate CO₂ adsorption[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(56): 11286–11289.
- [60] YU C, DING Q, HU J B, et al. Selective capture of carbon dioxide from humid gases over a wide temperature range using a robust metal-organic framework[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126937.
- [61] KADI M W, ABD EL SALAM H M, ZAKI T, et al. Adsorption of carbon dioxide on Cu_xMg_y(BTC)₂ MOFs: Influence of Cu/Mg ratio[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 22(6): 143–153.
- [62] ABID H R, RADA Z H, LI Y, et al. Boosting CO₂ adsorption and selectivity in metal-organic frameworks of MIL-96(Al) via second metal Ca coordination[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(14): 8130–8139.
- [63] HE X, CHEN D R, WANG W N. Bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) synthesized using the spray method for tunable CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122825.
- [64] ASGHAR A, IQBAL N, AFTAB L, et al. Ethylenediamine loading into a manganese-based metal-organic framework enhances water stability and carbon dioxide uptake of the framework[J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(3): 191934.
- [65] HAN G, RODRIGUEZ K M, QIAN Q H, et al. Acid-modulated synthesis of high surface area amine-functionalized MIL-101(Cr) nanoparticles for CO₂ separations[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(40): 18139–18150.
- [66] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2010, 329: 424–428.
- [67] 解强, 张香兰, 梁鼎成, 等. 煤基活性炭定向制备: 原理·方法·应用[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(1): 100–127.
- XIE Qiang, ZHANG Xianglan, LIANG Dingcheng, et al. Directional preparation of coal-based activated carbon: Principles, approaches and applications[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 100–127.
- [68] 王秀, 郝健, 郭庆杰. 多孔碳结构调控及其在二氧化碳吸附领域的应用[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(1): 135–143.
- WANG Xiu, HAO Jian, GUO Qingjie. Porous carbon structure control and its application in the field of carbon dioxide adsorption[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(1): 135–143.
- [69] GAO Y, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 141094.
- [70] NAZIR G, REHMAN A, PARK S-J. Role of heteroatoms (nitrogen and sulfur)-dual doped corn-starch based porous carbons for selective CO₂ adsorption and separation[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 51: 101641.
- [71] HAO J, WANG X, WANG Y X, et al. Hierarchical structure N, O-co-doped porous carbon/carbon nanotube composite derived from coal for supercapacitors and CO₂ capture[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(2): 878–887.
- [72] KAMRAN U, PARK S J. Tuning ratios of KOH and NaOH on acetic acid-mediated chitosan-based porous carbons for improving their textural features and CO₂ uptakes[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 40: 101212.
- [73] REN X M, LI H, CHEN J, et al. N-doped porous carbons with exceptionally high CO₂ selectivity for CO₂ capture[J]. *Carbon*, 2017, 114: 473–481.
- [74] 王燕霞, 胡修德, 郝健, 等. TEPA负载复合氧化活性炭吸附烟气中的CO₂性能[J]. *化工学报*, 2020, 71(5): 2333–2343.
- WANG Yanxia, HU Xiude, HAO Jian, et al. The CO₂ adsorption performance under flue gas for TEPA-impregnated composited oxidized activated carbon[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(5): 2333–2343.
- [75] SUN Y H, ZHAO J H, WANG J L, et al. Sulfur-doped millimeter-sized microporous activated carbon spheres derived from sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) for CO₂ capture[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(18): 10000–10009.