

# 燃烧后二氧化碳捕集技术与应用进展

温 翥, 韩 伟, 车春霞, 高海波, 朱建涛, 张 峰

(中国石油化工研究院 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:** 二氧化碳是主要的温室气体之一, 其大量排放已对全球的气候环境造成严重影响, 迫切需要开发经济有效的二氧化碳捕集(简称碳捕集)技术。目前, 碳捕集技术主要有吸收分离法、吸附分离法、膜分离法和低温分离法。首先, 介绍了碳捕集技术的发展现状、应用研究进展和未来发展趋势; 总结了国内外碳捕集示范项目; 重点对比了各碳捕集技术的优势与缺点, 同时强调了碳捕集技术面临的困难与挑战; 指出目前主要的碳捕集技术均难以独立实现高效、节能、经济的碳捕集分离, 需针对不同的应用场景, 选择适合的分离技术, 并提出了适用于分离场景的应用建议; 最后简要介绍了混合捕集技术的研究成果, 提出混合捕集技术可能是一种突破单一捕集技术瓶颈的可行方法。

**关键词:** 二氧化碳; 二氧化碳捕集; 吸收; 吸附; 膜; 低温碳捕集

**中图分类号:** TE0; X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2022)08-1584-13

## Progress of post-combustion carbon dioxide capture technology development and applications

WEN He, HAN Wei, CHE Chunxia, GAO Haibo, ZHU Jiantao, ZHANG Feng

(Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, Gansu, China)

**Abstract:** Massive emission of carbon dioxide, one of the main greenhouse gases, has caused serious impact on global climate and environment, which led to urgent need of cost-effective separation and purification technologies for carbon dioxide capture. At present, separation technologies based on absorption, adsorption, membrane and low temperature are mainly adopted for carbon dioxide capture. In this review, the development status, application research progress and future directions of carbon capture technologies were discussed, followed by summarization on current post-combustion carbon capture projects at home and abroad especially the advantages, disadvantages and challenges of each existing carbon capture technology, which has difficulty in achieving efficient, energy-saving and economical carbon capture independently. It was then pointed out that separation technology should be chosen based on different application scenarios. In the end, the research achievements of hybrid capture technology was briefly introduced, which suggested that integration of different carbon capture technologies might lead to breakthrough of bottleneck in single capture technology.

**Key words:** carbon dioxide; CO<sub>2</sub> capture; absorption; adsorption; membranes; cryogenic carbon capture

近年来, 经济的快速发展同时促进了人们对能源需求的不断增长, 工业和人类活动规模空前增大, 全球能源消耗持续增加, 造成了大量温室气体的排放, 全球平均气温快速上升。CO<sub>2</sub> 作为最主要的温室气体之一, 其大量排放引起的全球气候变化已成为全人类需要面对的重大挑战。

目前, 中国也正面临着巨大的碳减排压力。2020 年, 中国提出了“双碳”战略目标, 各项碳减排工作正在抓紧落实。据统计, 全国已投运或建设中的 CCUS(二氧化碳的捕集、利用与封存)示范项目约 40 个, 捕集能力约 300 万 t/a。为进一步加快实现碳减排的重大战略目标, 亟需开发

积极可行的碳捕集技术<sup>[1]</sup>。此外, CO<sub>2</sub> 也是一种重要的碳资源<sup>[2-3]</sup>, 可用于制造燃料、碳酸盐、肥料、制冷剂等化学品, 或在油田开采中辅助驱油。若将 CO<sub>2</sub> 气体高效捕集并加以合理利用, 不仅可有效降低温室气体排放压力, 也将产生巨大的经济效益。

当前, 燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集是工业规模上应用最广泛的碳捕集方法, 其具有再生能耗低、易于在现有工厂中改造实施等特点, 在实现高效捕集 CO<sub>2</sub> 的过程中具有广阔的应用前景。如图 1 所示, 目前主要的燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术有吸收分离法、吸附分离法、膜分离法和低温分离法。基于此, 本文主要针对以上几种碳捕集技术的现状与应用研究进展进行了总结与对比, 分析了技术优势与缺点, 提出了适用分离场景的建议。此外, 还简要概括了国内外的重点碳捕集项目, 介绍了混合捕集技术的研究成果, 旨在为高效节能的碳捕集技术开发提供一定的参考。

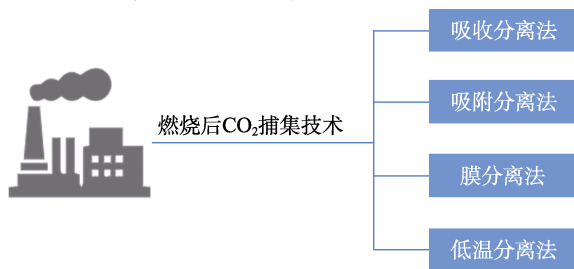


图 1 燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术

Fig. 1 Post-combustion carbon dioxide capture technology

## 1 吸收分离法

吸收分离法通过液体吸收剂分离混合气体, 被广泛应用于石油、天然气、电厂等 CO<sub>2</sub> 分离的化学工业中。从吸收原理的角度, 可将其分为物理吸收法和化学吸收法, 燃烧后碳捕集常采用的是化学吸收法中的液胺吸收法。液胺吸收法是目前最成熟, 且唯一实现大规模商业化应用的碳捕集技术。其本质是酸性气体与碱性吸收剂发生可逆的化学反应, 形成可分解并释放 CO<sub>2</sub> 的碳酸盐、碳酸氢盐或氨基甲酸盐等不稳定盐类, 达到碳捕获和回收利用的目的。其反应式如下所示 (R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 为烷基):



总反应式如下:



### 1.1 有机胺吸收剂分类

胺吸收剂主要分为直链有机胺和环状有机胺, 直链有机胺又分为伯胺、仲胺和叔胺。单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、三乙醇胺 (TEA) 分别由伯胺、仲胺和叔胺构成, 每一类胺都有不同的特征。一般伯胺和仲胺的反应动力学较快, 与 CO<sub>2</sub> 反应形成氨基甲酸酯; 但其反应热较高, 需要较高的再生能量。其中, MEA 作为最常见的胺吸收剂之一, 通常作为基准化学吸收剂, 用于评估和比较不同的碳捕集技术性能。叔胺的吸收能力较强, 吸收热较低, 与 CO<sub>2</sub> 反应生成再生能耗更低的碳酸氢盐, 但其反应动力学较慢, 通常需要与其他胺混合作为吸收剂, 提高吸收性能。

哌嗪 (PZ) 等环状有机胺由于特殊的环状结构, 能迅速与 CO<sub>2</sub> 生成氨基甲酸酯, 同时也具有较高的 CO<sub>2</sub> 吸收容量、耐热性和抗氧化性。DAMIANI 等<sup>[4]</sup>采用 0.1 MW 的实验装置对质量分数为 40% 的浓缩 PZ 进行了 CO<sub>2</sub> 吸收性能研究, 结果表明, 浓缩 PZ 在 150 °C 以下保持热稳定, 135 °C 因降解和挥发导致的质量损失为 0.3%, 而相同条件下 MEA 的质量损失为 3.0%, 表明浓缩 PZ 比 MEA 具有更好的抗氧化性能和热稳定性能。此外, 还有一类空间位阻胺 (如 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, AMP) 也受到人们的广泛关注, 由于其显著的空间位阻效应, 使其与 CO<sub>2</sub> 反应生成不稳定、易分解的氨基甲酸盐。因此, 空间位阻胺相比其他胺类吸收剂更易解吸, 具有更低的再生能耗以及腐蚀性; 但由于存在空间位阻, 该体系的反应动力学较慢, 这也限制了位阻胺的工业应用。

### 1.2 新型吸收剂研究进展

尽管液胺吸收法工艺成熟, 但存在再生能耗高、吸收剂氧化降解、设备腐蚀和电力生产成本较高等问题。因此, 国内外大量的研究正在致力于寻找更环保、高效、节能的新型吸收剂。

#### 1.2.1 混合胺

对于单组分吸收剂来说, 很难同时满足高吸收速率、高吸收容量和低反应热的要求。因此, 将性能较低的吸收剂 (如叔胺) 与性能较高的吸收剂 (如伯胺) 混合可使整体吸收性能有所提高。2021 年, WANG 等<sup>[5]</sup>将 *N,N*-二甲基环己胺 (DMCA) 和 *N*-甲基环己胺 (MCA) 混合作为胺类吸收剂, 该吸收剂对 CO<sub>2</sub> 的吸收容量达到 0.875~0.985 mol CO<sub>2</sub>/mol 胺, 再生能耗约 2.20 GJ/t CO<sub>2</sub>, 具有较快的吸收速率、较高的 CO<sub>2</sub> 吸收容量和高效的捕获再生能力。此外, IDEM 等<sup>[6]</sup>在中

试装置上比较了  $5 \text{ kmol/m}^3$  MEA 与  $5 \text{ kmol/m}^3$  MEA/MDEA(甲基二乙醇胺)混合胺的吸收性能。结果表明,使用 MEA/MDEA 混合溶剂相比单一 MEA 溶剂,可减少 14%以上的蒸汽负荷,再生能耗显著降低。目前,已有多家企业和研究机构开发了混合胺吸收剂并进行了中试规模以上的验证<sup>[7-8]</sup>。

### 1.2.2 离子液体

离子液体是一类具有较强设计性的有机盐。由于离子液体蒸汽压低,热稳定性好,易分离回收,不易燃,是一种极具潜力的新型  $\text{CO}_2$  吸收剂。1999 年,BLANCHARD 等<sup>[9]</sup>首次报道了咪唑基离子液体在 40 MPa 时对二氧化碳具有优异的吸收效果。也有研究通过模拟计算对比,使用[Bmim][Ac]离子液体捕获  $\text{CO}_2$ ,相比商用 MEA 工艺可减少 16%的能量损失,11%的成本投资和 12%的设备占地面积<sup>[10]</sup>。2021 年,AVILA 等<sup>[11]</sup>基于 ZIF-8 金属有机框架制备了新型多孔离子液体,该离子液体在 100 kPa、303 K 下,单位质量多孔离子液体比纯 ZIF-8 可多吸收 103%的二氧化碳,极大地增强了低压下二氧化碳的吸收能力。因此,离子液体技术为经济高效地捕集二氧化碳提供了很有前景的方向。

### 1.2.3 相变吸收剂

相变吸收剂根据反应产物的相态可分为液-液相变吸收剂和液-固相变吸收剂。液-液相变吸收剂一般由有机胺、醇类和水 3 种物质构成,或由两种及以上的有机胺混合而成;液-固相变吸收剂主要包括氨基酸盐溶液、碳酸盐溶液和冷冻胺。相变吸收剂在吸收  $\text{CO}_2$  前是均相(单相)溶剂,然后随着温度或  $\text{CO}_2$  吸收量的变化,会变成非均相(两相)溶液。贫  $\text{CO}_2$  相为液相,富  $\text{CO}_2$  相为液相或固相。将两相分离后,贫  $\text{CO}_2$  相继续吸收二氧化碳,富  $\text{CO}_2$  相进行解吸。由于只需要再生富  $\text{CO}_2$  相,再生能耗与成本将大幅降低。由法国石油研究院研发的 DMX<sup>TM</sup> 两相吸收剂再生能耗仅为  $2.1 \text{ GJ/t CO}_2$ ,相较常规 MEA 吸收剂下降了 45%<sup>[12]</sup>。此外,多项研究也证实<sup>[13-14]</sup>,相变吸收剂可显著降低热负荷至  $1.81\sim 2.50 \text{ GJ/t CO}_2$ ,远低于基准质量分数 30%的 MEA 水溶液( $3.7 \text{ GJ/t CO}_2$ )。

### 1.3 吸收分离法应用研究进展

液胺吸收法作为最成熟的碳捕集工艺,已实现商业化应用。目前,市面上主要的商用胺吸收工艺有美国 Kerr-McGee 公司和 ABB-Lummus Crest 公司的 Kerr-McGee/ABB Lummus Crest (KMALC) 工艺、美国 Fluor 公司的 Econamine

FG Plus (EFG+) 工艺、日本三菱重工的 Kansai Mitsubishi Carbon Dioxide Recovery (KM-CDR) 工艺和荷兰皇家壳牌集团的 Cansolv 工艺。KMALC 技术采用质量分数为 15%~20%的 MEA 水溶液吸收二氧化碳,最大吸收能力为  $800 \text{ t/d}$ <sup>[15]</sup>。EFG+技术采用的是质量分数为 35%的 MEA 水溶液与二氧化碳吸收抑制剂混合,最大吸收能力为  $320 \text{ t/d}$ <sup>[16]</sup>。KM-CDR 技术使用一系列空间位阻胺(KS-1、KS-2)来吸收二氧化碳,与 MEA 相比,空间位阻胺具有较低的腐蚀性和较高的抗氧化降解能力<sup>[17]</sup>。表 1 总结了部分商业吸收工艺的再生能耗,可以看出, KM-CDR 技术的系列胺溶剂,再生能耗约为  $3.0 \text{ GJ/t CO}_2$ 。实验证明<sup>[17]</sup>,KS-1 溶剂相比 MEA 技术可降低 20%以上的能耗,最大吸收能力为  $500 \text{ t/d}$ 。Cansolv 工艺采用的是由质量分数为 50%的胺和质量分数为 50%的水组成的 DC-103 溶剂,已应用于世界第一座可再生胺技术的商业燃烧后碳捕集装置, $\text{CO}_2$  捕集率约为 90%, $\text{CO}_2$  平均纯度大于 99.0%,且再生能耗( $2.3 \text{ GJ/t CO}_2$ )低,具有较大的节能优势<sup>[18]</sup>。

表 1 部分商业吸收工艺的再生能耗对比

Table 1 Comparison of regeneration energy consumption of some commercial absorption processes

吸收工艺	再生能耗/(GJ/t $\text{CO}_2$ )	参考文献
EFG+	3.1	[19]
KM-CDR	3.0	[20]
Cansolv	2.3	[21]

表 2 总结了国内外典型的化学吸收法实验装置数据。

表 2 国内外典型吸收法实验装置

Table 2 Typical absorption test devices at home and abroad

试点工厂	地点	溶剂或处理工艺	处理能力/(t $\text{CO}_2$ /d)	运行时/年	参考文献
边界大坝电站	加拿大	MEA	4	2000	[22]
Targon 发电厂	澳大利亚	MEA	2	2008	[23]
LoyYang 发电厂	澳大利亚	MEA	1	2008	[24]
华能北京热电厂	中国	MEA	8	2008	[25]
Aberthaw 煤电站	英国	Cansolv	50	2013	[26]
三菱广岛研发中心	日本	KS-1	1	2004	[27]
松岛热电厂	日本	KS-1	10	2006	[27]
石洞口电厂	中国	混合胺	300	2011	[28]
胜利电厂	中国	混合胺	100	2012	[29]
Wilhelmshaven 电站	德国	EFG+	70	2012	[30]

由表 2 可见,国外已于较早时间投运了一批

利用化学吸收法分离烟气中二氧化碳的示范项目, 且发展较快。中国也相继开展了燃煤电厂的碳捕集工业示范项目, 如南化集团研究院在胜利电厂 4 万 t/a 的碳捕集装置上测试了新型混合胺吸收剂, 再生能耗相比 MEA 法降低了 30% 以上, 并成功应用于多套工业装置; 2020 年 9 月由华能清洁能源自主研发的国内首套 1000 t/a 相变型 CO<sub>2</sub> 捕集工业装置在长春热电厂实现了连续稳定运行<sup>[31]</sup>, 再生热耗低于 2.3 GJ/t CO<sub>2</sub>, 相比 MEA 法降低 45% 以上。

化学吸收法由于其二氧化碳处理能力高, 可靠性强以及前期在工程应用中积累了大量的经验, 被认为是最成熟和最具商业可行性的碳捕集技术之一。然而, 该技术仍然面临着巨大的挑战, 例如: 溶剂再生能耗高、热稳定性差、腐蚀性高等。目前, 还没有任何一种溶剂能够同时兼顾二氧化碳捕集的所有优良特性。因此, 开发具有高二氧化碳捕获性能和低操作成本的新型吸收剂是未来研究的重点和热点。此外, 现有的研究还主要集中在提高吸收剂的二氧化碳吸收能力上, 但在实际的工业烟气中还含有烟尘颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、重金属、硫化氢等杂质, 这些杂质的存在将可能影响溶剂的吸收性能。因此, 在后续的研究和工业实践中, 除了考虑吸收剂溶解度、传质、再生、腐蚀等性能指标外, 还应着重提高稳定性和抗杂质能力, 使其能够承受真实烟

气环境下长期存在的多种杂质成分, 延长使用寿命。

## 2 吸附分离法

吸附分离法主要是通过混合气体与固体吸附剂发生相互作用来吸附 CO<sub>2</sub>, 被吸附的 CO<sub>2</sub> 可以利用降低压力或升高温度的方式进行解吸, 其过程分别称为变压或变温吸附。根据吸附原理的不同, 吸附分离法又可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是气体通过范德华力作用吸附在吸附剂上, 优点是吸附热小 (25~50 kJ/mol)、吸附速率快, 但是选择性低, 受吸附反应条件 (温度、压力等) 的影响较大。碳基、分子筛等多孔材料的吸附原理属于物理吸附, 常选用变压吸附工艺。化学吸附是通过吸附剂表面的化学基团与气体发生化学反应形成化学键, 从而吸附在材料表面, 该技术的吸附热较大 (60~90 kJ/mol), 吸附速率慢, 但选择性较高。碱金属、固体胺等吸附材料属化学吸附, 通常选用变温吸附工艺。

二氧化碳的吸附分离技术与吸收法相比, 再生能耗更低、操作工艺更简单, 可在各种工业场景中高选择性地分离二氧化碳, 具有广阔的应用前景。对于吸附分离技术而言, 吸附剂的种类繁多, 根据吸附温度区间, 可将吸附剂的种类大致分为高温吸附剂、中温吸附剂和低温吸附剂, 如图 2 所示。



图 2 固体吸附剂的吸附温度

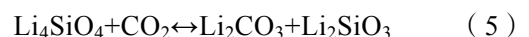
Fig. 2 Adsorption temperature of solid adsorbents

### 2.1 固体吸附剂分类

#### 2.1.1 高温吸附剂

高温吸附剂的吸附温度一般大于 400 °C, 主要是以化学吸附为主的锂基和氧化钙基吸附剂。锂基吸附剂<sup>[32]</sup>中, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 和 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 都具有较高的吸附性能 [反应式如式 (4)、(5) 所示], 较快的吸附速率和较好的循环稳定性, 相比氧化钙基

吸附剂, 锂基吸附剂的理论吸附量较小, 但再生性能更好。



氧化钙基吸附剂则是利用 CaO 在高温下与 CO<sub>2</sub> 发生化学反应生成 CaCO<sub>3</sub>, 后经高温分解生成 CaO 与 CO<sub>2</sub>, 从而实现 CO<sub>2</sub> 的回收利用。氧化

钙基吸附剂理论吸附容量较大,可达 4~8 mmol/g,同时由于原料成本低,制备工艺简单,也是目前应用最为广泛的高温吸附剂之一。

### 2.1.2 中温吸附剂

中温吸附剂的吸附温度一般在 200~400 °C,主要包括氧化镁基和类水滑石基吸附剂。氧化镁基吸附剂的吸附原理在于 MgO 与 CO<sub>2</sub> 生成稳定的 MgCO<sub>3</sub>,与高温氧化钙基吸附剂相比,具有较低的再生温度,对能耗的需求也远远小于氧化钙基吸附剂,然而其吸附容量不高,吸附速率较慢,再生过程中比表面积下降也相对较快;类水滑石基吸附剂是一种层间具有可交换阴离子的无机层状材料,由于类水滑石基材料在使用过程中存在易团聚、回收困难等问题,限制了其对 CO<sub>2</sub> 的吸附作用,故该材料吸附容量较小(约 1 mmol/g),常采用胺基嫁接法提高吸附容量。

### 2.1.3 低温吸附剂

低温吸附剂的吸附温度一般小于 200 °C,种类较多,主要包括碳基、分子筛基吸附剂、固体胺、碱金属、金属有机框架(MOF)等。碳基吸附剂是从烟气中分离二氧化碳最常用的材料之一。其主要的吸附原理为物理吸附,具有成本低、比表面积大、适应性强、易于再生、化学和水热

稳定性良好等特性。目前广泛应用的碳基吸附剂主要包括活性炭、碳纳米管和石墨烯等<sup>[33]</sup>。分子筛基吸附剂是一类具有骨架结构的微孔晶体硅酸盐材料,在其骨架中,CO<sub>2</sub> 能与碱金属阳离子产生强静电作用,具有较高的 CO<sub>2</sub> 吸附量和选择性,被广泛用于 CO<sub>2</sub> 气体的吸附;固体胺吸附剂是将有机胺负载于固体载体上,可与 CO<sub>2</sub> 发生化学吸附,相比液胺吸收法所需的再生能耗大幅降低,在与固体材料的结合应用上取得了较为突出的研究成果;碱金属吸附剂包括钾基吸附剂(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)和钠基吸附剂(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),其吸附原理为 CO<sub>2</sub> 和水与碱金属碳酸盐反应形成碳酸氢盐,再对碳酸氢盐进行热处理,使碳酸盐再生并释放出 CO<sub>2</sub>;MOF 是由金属离子和有机配体构成的具有大比表面积的晶体材料,在组装过程中,可以实现一系列不同的 MOF 体系结构,每个体系结构都有独特的组成和结构特性,因此成为极具潜力的新型 CO<sub>2</sub> 吸附材料,近年来引起了国内外的广泛关注与研究。

## 2.2 吸附分离法应用研究进展

不同种类的吸附剂具有不同的结构、组成、吸附机理和性能。近年来,人们对高性能的吸附剂开展了大量研究,部分吸附剂性能数据列于表 3。

表 3 二氧化碳吸附剂性能对比  
Table 3 Performance comparison of carbon dioxide adsorbents

吸附剂	最大吸附容量/ (mmol/g)	吸附测试条件	参考文献
SBA-15	3.27	CO <sub>2</sub> 吸附剂性能采用纯 CO <sub>2</sub> 在吸附仪上测试 0~100 kPa 条件下 25~100 °C 的吸附等温曲线; CO <sub>2</sub> 穿透吸附性能采用空气气氛,在固定床反应器上 25 °C 下测定	[34]
UiO-66@GO	3.37	采用静态体积气体吸附仪在 0~120 kPa 条件下测试对 CO <sub>2</sub> 的吸附性能,样品测试量 0.1~0.2 mg,吸附温度为 25 °C,解吸温度为 120 °C	[35]
胺基功能化 MOF-177	4.60	采用纯 CO <sub>2</sub> 在热重分析仪上测试吸附剂(10 mg) 25~65 °C 的 CO <sub>2</sub> 吸附性能	[36]
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> 球形颗粒	7.00	采用体积分数 15% CO <sub>2</sub> 和 85% N <sub>2</sub> 混合气,在热重分析仪上测试 550~650 °C 下对 CO <sub>2</sub> 的吸附性能。解吸条件为 700 °C 下用纯 N <sub>2</sub> 流进行解吸	[37]
纳米沸石	7.48	采用 CO <sub>2</sub> 和 N <sub>2</sub> 混合气,在绝热吸附柱上测试 20~100 °C 下吸附剂(0.5 g)对 CO <sub>2</sub> 的吸附性能	[38]
碳纳米片(3D-PGCNs)	2.66	采用纯 CO <sub>2</sub> 气体(流速 25 mL/min)在同步热分析仪上测试对 CO <sub>2</sub> 的吸附性能,吸附温度为 75 °C,压力为 101.3 kPa	[39]
二氧化硅(Si-MCM-41)	2.26	采用变压吸附方式,在 Rubotherm 吸附分析仪上测定对 CO <sub>2</sub> 的吸附性能	[40]
MgO 基吸附剂	3.34	采用纯 CO <sub>2</sub> 气体在化学吸附仪上测试样品(50~100 mg)对 CO <sub>2</sub> 的吸附性能,吸附温度为 120 °C	[41]

ANYANWU 等<sup>[34]</sup>合成了一种扩孔 SBA-15 分子筛,其孔径可达 12.3 nm(常规 SBA-15 孔径 7.87 nm)。采用二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷分别对扩孔 SBA-15 与常规 SBA-15 进行胺接枝,探究了分子筛孔结构对 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响。结

果表明,扩孔后的 SBA-15 由于孔径增大,降低了传质阻力,提高了 CO<sub>2</sub> 吸附性能,最高吸附容量可达 3.27 mmol/g。CAO 等<sup>[35]</sup>采用水热法合成了锆金属有机框架 UiO-66 和氧化石墨烯(GO)的新型复合材料 UiO-66@GO,并在室温下测试

了其 CO<sub>2</sub> 吸附性能。结果表明, 复合材料的吸附能力明显高于 UiO-66 样品, 在 298 K 和 100 kPa 时吸附容量为 3.37 mmol/g, 比 UiO-66 增加了 48%。GAIKWAD 等<sup>[36]</sup>采用聚乙烯亚胺 (PEI)、四乙烯五胺 (TEPA) 和二乙烯三胺 (DETA) 对 MOF-177 进行了胺基功能化改性, 大幅提高了 MOF-177 在低压 (< 100 kPa) 下的 CO<sub>2</sub> 吸附能力, 测试结果表明, 采用负载量 20% TEPA 改性的 MOF-177 在 25 °C, 100 kPa 下的吸附容量比未改性前提高了 4.8 倍; 温度升高至 328 K, 吸附容量为 4.6 mmol/g。MA 等<sup>[37]</sup>分别采用硅藻土、固体 SiO<sub>2</sub> 和气相 SiO<sub>2</sub> 作为硅前驱体合成了 3 种 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 粉末, 筛选得到气相 SiO<sub>2</sub> 制备的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 粉末在 20 次循环反应中的平均吸附容量为 8.4 mmol/g, 具有较高的吸附性能; 同时采用气相 SiO<sub>2</sub> 制备的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 粉末, 以聚乙烯为造孔剂, 通过挤出滚圆技术制备了球形 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 颗粒。结果表明, 球形颗粒在 40 个实验循环中的 CO<sub>2</sub> 吸附能力基本稳定在 7.0 mmol/g, 并具有出色的抗压强度 (煅烧后 27.5 MPa) 和优异的耐磨性 (10 h 磨损实验中质量损失率仅为 1.01%)。

目前, 对于固体吸附技术的放大应用还主要处于中试研究阶段。2000~2007 年, 美国能源部资助了路易斯安那州立大学、美国三角研究所和切奇杜威公司 3 家研究机构, 进行碱金属基吸附剂的中试研究<sup>[42]</sup>。韩国能源研究所于 2003 年搭建了气体处理量为 2 Nm<sup>3</sup> (标立方) /h<sup>[43]</sup> 的小型连续变温吸附 (TSA) 碳捕集装置, 随后经过几次规模放大, 分别于 2010 年和 2014 年在 Hadong 燃煤电站搭建了烟气处理量为 2000 Nm<sup>3</sup>/h [0.5 MWe (兆瓦电力) 级别]<sup>[44]</sup> 的变温吸附中试装置和 35000 Nm<sup>3</sup>/h (10 MWe 级别)<sup>[45]</sup> 的示范系统 KIERDARY<sup>®</sup>。该示范系统采用钾基吸附剂, 共进行了 3400 h 的累积运行和 1000 h 的连续运行, 可实现大于 80% 的 CO<sub>2</sub> 捕集率和 95% 的 CO<sub>2</sub> 纯度。ZHANG 等<sup>[46]</sup>采用固体胺吸附剂 (聚乙烯亚胺浸渍介孔二氧化硅载体), 在鼓泡流化床反应器上采用模拟烟道气进行了连续脱碳实验。结果表明, 制备的吸附剂的再生热为 2360 J/g CO<sub>2</sub>, 远低于典型的 MEA 吸收工艺。因此, 固体吸附分离技术是最有可能实现低能耗碳捕集的有效方法之一。但同时有研究表明, 与液胺吸收法相比, 只有当固体吸附剂的工作吸附量 ≥ 3 mmol/g 时, 吸附剂捕集系统才可将捕集能耗降低 30%~50%<sup>[47]</sup>。

综上, 对比化学吸收法, 固体吸附分离技术

是一种具有较大潜力和应用前景的低能耗碳捕集技术。目前, 固体吸附剂的研究重点主要基于新型高效复合吸附剂的开发, 离真正实现工业应用还有较大差距, 依然面临着较多的技术挑战, 如: 对于大型排放源的燃烧后捕集, 还存在捕集能力或选择性较低, 成本较高、动力学较慢和对水分敏感等问题。因此, 在固体吸附剂技术工业化之前, 还需要对固体吸附剂的性能提升和工艺设计进行更多的研究, 探索新的、廉价的、能够在真实的烟气环境中可靠的、大量循环运行的高效吸附剂和工艺技术, 以实现经济高效的碳捕集需求。

### 3 膜分离法

膜分离法主要是根据薄膜材料对不同气体分子的溶解度和扩散速率不同, 导致相对渗透率的差异, 进而对某种特定气体进行分离。在膜分离过程中, 分离膜两侧的气压差是推动气体分离的主要驱动力, 当两侧压力差达到一定程度时, 相对渗透率大的气体会从高压侧优先通过分离膜到达低压侧, 而渗透率低的气体则会滞留在高压侧。

#### 3.1 膜材料分类

膜材料根据材质可分为聚合物膜、无机膜及混合基质膜。聚合物膜种类繁多, 具有优异的成膜能力和可加工性, 易大面积制造, 是目前发展最快, 使用最为广泛的膜分离材料之一。聚合物膜材料又可进一步分为橡胶态 (高于玻璃化转变温度的聚合物) 聚合物膜和玻璃态 (低于玻璃化转变温度的聚合物) 聚合物膜。橡胶态聚合物膜以有机硅橡胶为代表, 常见的有天然橡胶、聚 4-甲基-1-戊烷、聚二甲基硅氧烷等, 其特点是分子链较为柔软灵活, 气体渗透性能较好, 但缺点是 CO<sub>2</sub> 分离选择性较低, 单独使用时分离效果较差, 且在高压下容易形变膨胀; 玻璃态聚合物膜因分子链堆砌紧密、移动性差, 使材料成膜后对于气体的选择性较高, 被广泛应用于商用膜系统。常见的聚合物材料包括聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺和聚砜等, 其渗透性与选择性如表 4 所示。

表 4 常见聚合物膜的渗透性与选择性<sup>[16]</sup>

Table 4 Permeability and selectivity of common polymer membranes<sup>[16]</sup>

类别	CO <sub>2</sub> 渗透性/bar	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 选择性
聚丙烯酸酯膜	5~85	10~30
聚碳酸酯膜	5~110	15~26
聚酰亚胺膜	5~450	5~55
聚砜膜	5~110	10~33

其中，聚酰亚胺膜材料的综合性能最为优异，但还存在气体渗透通量较低、溶解性较差等问题。

无机膜是指利用沸石、二氧化硅、金属等无机材料加工而成的固态膜。无机膜的优势在于可在高温高压条件下使用，具有机械强度高、热稳定性好、化学性质稳定、使用寿命长等特点。沸石膜是无机膜中较为常见的一类，由于具有孔径均匀、硅铝比及表面性质可调的优点，可制备出不同结构、孔径和表面性质的沸石膜。但无机膜还存在加工性能差的问题，在大规模生产中难以制备出均匀、无缺陷的无机膜，因此，制造成本昂贵，成本约为相同面积聚合物膜的 10 倍。

鉴于聚合物膜渗透性和选择性相互制约、易塑化老化；无机膜生产成本低、加工性能差，一种新型的混合基质膜（MMMs）受到广泛的关注和研究。其结构示意图如图 3 所示，是无机填料以微粒或纳米粒子（离散相）的形式分散在聚合物基体（连续相）中，由于无机填料均匀分散在聚合物的分子链之间，增加了自由体积，为气体传输提供了通道，从而极大地提升了混合基质膜的渗透分离性能。

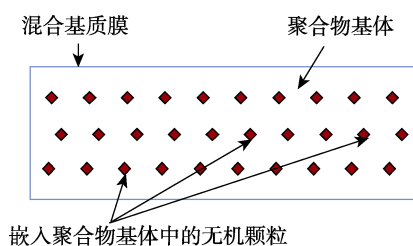


图 3 混合基质膜结构示意图<sup>[48]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of mixed matrix membrane<sup>[48]</sup>

CHEN 等<sup>[49]</sup>开发了一种含有 MOF-801/离子液体的 PIM（自具微孔聚合物）基混合基质膜，该膜与纯 PIM-1 膜相比，CO<sub>2</sub> 渗透性和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性分别提高了 129%和 45%（CO<sub>2</sub> 渗透性为 9420 bar，CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 29），表现出良好的气体分离性能；此外，该膜材料经 90 d 的老化实验后，渗透率仍保持在 70%以上，且连续运行 120 h 渗透率保持稳定，具有优异的抗老化、抗塑化性

能和连续工作稳定性。ZHANG 等<sup>[50]</sup>将沸石咪唑盐骨架（ZIF-8）和羧基化碳纳米管（CNT）复合，并嵌入聚醚嵌段聚酰胺（Pebax）基质，制备了一种复合混合基质膜。结果表明，ZIF-8 与 CNT 的复合增加了混合基质膜的自由体积，提高了 CO<sub>2</sub> 吸附性能（CO<sub>2</sub> 渗透性为 225.5 bar，CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 48.9）。此外，CNT 和 ZIF-8 之间的相互作用为 CO<sub>2</sub> 提供了快速的传输通道，并改善了混合基质膜的力学性能。

### 3.2 膜分离法应用研究进展

膜分离技术具有环境友好、操作简单、设备投资少、占地面积小、分离纯度高优点，在 CO<sub>2</sub> 捕集领域具有广阔的应用前景和发展潜力。表 5 为不同种类的膜在材料成本、分离性能和使用寿命方面的优缺点对比。膜材料的分离性能主要取决于膜性能、原料气组成、流速、工艺操作条件和分离要求等关键因素，应按照特定的应用场景来选择合适的膜材料。表 6 列出了目前国内外几种比较先进的膜材料。由美国迈特尔膜技术有限公司（MTR）开发的高渗透性超薄 Polaris<sup>®</sup>膜已在 1 MW 的燃煤电厂通过中试验证<sup>[51]</sup>，该技术可每天从燃煤电厂的烟气中捕获 20 t 二氧化碳，连续平稳运行 1500 h，具有薄膜结构紧凑、占地面积小、操作简单等优势。由德国亥姆霍兹联合会（HZG）开发的复合聚合物 PolyActive<sup>®</sup>膜通过一个膜面积为 12.5 m<sup>2</sup> 的中试模块对实际烟气中的 CO<sub>2</sub> 进行了捕集测试<sup>[52]</sup>。该材料可实现 100 m<sup>2</sup> 以上的重复批量生产，在连续 740 h 内表现出良好的分离性能和稳定性能，单级工艺可实现摩尔分数为 68.2%的 CO<sub>2</sub> 和 42.7%的回收率。2006 年启动的大型欧盟项目 NanoGIOWA（包括 27 个来自欧洲的公司、大学、研究所和发电厂）旨在开发用于从燃烧后发电厂的烟气中捕获二氧化碳的高性能膜<sup>[53]</sup>。2011 年，欧盟 NanoGIOWA 项目使用了挪威科技大学（NTNU）开发的聚乙烯胺固定位置载体膜（FSC），用于从电厂烟气中去除二氧化碳，该膜在 6 个月内表现出了稳定的捕集性能<sup>[54]</sup>。

表 5 膜分离技术对比

Table 5 Comparison of membrane separation technologies

膜种类	优势	缺点
聚合物膜	易制造，低生产成本，良好的机械稳定性，易实现规模扩大	热稳定性和化学稳定性的下降，易塑化，孔径不可控，渗透性和选择性相互制约
无机膜	更高的化学、热和机械稳定性，孔径可调，使用寿命长	成本高，加工性能差，难以扩大规模
混合基质膜	较高的机械和热稳定性，减少塑化，能耗较低，良好的分离性能	聚合物基质与填料之间的界面相容性差，填料成本较高，难以规模化生产

表 6 典型碳捕集膜的性能对比<sup>[55]</sup>Table 6 Performance comparison of typical carbon capture membranes<sup>[55]</sup>

膜材料	国家	机构	温度/°C	CO <sub>2</sub> 渗透率/GPU	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 选择性
FSC 膜	挪威	NTNU	45	74~230	80~300
PolyActive®	德国	HZG	20	1062	43
Polaris®	美国	MTR	30	1000	50
FSC 膜	中国	天津大学	25	1013	96

近年来,膜分离技术在国内也得到了充分的研究,取得了阶段性进展。天津大学、中国石化南京化工研究院和中国科学院大连化学物理研究所设计并建造了一个多功能中试规模的两级膜装置,用于从不同的模拟烟气中捕获二氧化碳<sup>[55]</sup>。根据初始原料气中 CO<sub>2</sub> 体积分数(分别为 14%、25%、35%)的不同,详细研究了不同条件下的捕集效率,CO<sub>2</sub> 捕集率分别为 61.3%、60.7%、53.9%时,产品气体 CO<sub>2</sub> 纯度分别可达 78.5%、87.2%和 96.3%。此外,由天津大学、山东九章膜技术有限公司等多家单位承担的“膜法捕集 CO<sub>2</sub> 技术及工业示范”项目,采用聚乙烯基胺膜材料对煤炭燃烧发电排出的烟道气进行二氧化碳的分离富集。目前,该示范装置正在南京建设,建成后将实现 CO<sub>2</sub> 捕集率 ≥ 90%,产品纯度 ≥ 95%,日处理量达 50000 Nm<sup>3</sup>,年捕集量超 3000 t 的烟道气碳捕集目标。

膜分离技术是一种可以在燃煤电厂、水泥和钢铁厂等大型排放源中发挥重要作用的碳捕集技术,其在经济、安全、环境和技术方面具有一定竞争力,近年来已经得到了较快的发展。然而,膜分离技术依然存在较多的技术难题需要攻克,如分离性能和成本等问题。尤其在较低的 CO<sub>2</sub> 体积分数 (<20%) 下,由于膜内传递缺乏连续驱动力,需将气体压缩、多级分离等操作才能满足分离目标,增加了运行能耗,降低了捕集效率。ROUSSANALY 等<sup>[56]</sup>的研究报告指出,当膜技术相对成熟(高渗透性兼顾高选择性)且成本控制在 50 \$/m<sup>2</sup> 时,简单的多级膜分离工艺可与 MEA 吸收工艺相竞争。此外,在目前的研究中还缺乏关于膜材料在长期工业条件下(气体组成、温度和压力)的有效性能参数信息,对 SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、水、灰尘等常见气体杂质影响还未深入研究,限制了其工业推广进程。因此,未来扩大膜分离技术在碳捕集中应用的重点研究方向应是开发具有更好选择性和渗透性平衡,易于加工、成本较低的膜材料;提高工艺效率,研究工业运行条件下的工艺性能,以加快实现在工业中的实际应用。

## 4 低温分离法

低温分离法是在低温条件下,通过相分离(物理)的手段将 CO<sub>2</sub> 从烟气等混合气体中分离出来的一种方法,该法已用于天然气净化等领域。其优势在于分离过程无需化学试剂,无设备腐蚀风险,且 CO<sub>2</sub> 能以液体形式回收,可极大地方便运输;此外,与其他分离技术相比,通过低温方法捕获的 CO<sub>2</sub> 可获得更高的纯度(超过 99.9%)。高纯度 CO<sub>2</sub> 产品可以通过催化或生物反应有效地转化为更有价值的化学品,也可用于工业食品、肥料等领域。因此,低温分离法捕集的 CO<sub>2</sub> 产品可以免去额外的压缩处理。

2003 年, CLODIC 等<sup>[57]</sup>开发了一种低温 CO<sub>2</sub> 捕获工艺,其机制是将 CO<sub>2</sub> 气体凝结到低温蒸发器表面,并通过制冷剂混合物逐步蒸发来捕获 CO<sub>2</sub>。通过计算和实验测试,该工艺的能耗为 541~1119 J/g CO<sub>2</sub>,可以与其他的燃烧后碳捕集技术竞争。2010 年, TUINIER 等<sup>[58]</sup>基于动态操作填充床开发了一种新的低温 CO<sub>2</sub> 捕集工艺。该工艺可在含有体积分数 10% CO<sub>2</sub> 和 1% H<sub>2</sub>O 的烟气中回收 99% 以上的 CO<sub>2</sub>,能耗为 1.8 MJ/kg CO<sub>2</sub>。2012 年, SONG 等<sup>[59]</sup>开发了一种基于斯特林制冷机系统的新型低温 CO<sub>2</sub> 捕集工艺,并在实验室规模上通过模拟烟气进行了验证。通过大量实验证明,该系统可以在没有溶剂和压降的条件下实现二氧化碳捕获。同时,可以从 3.4 MJ/kg 的烟气中捕获 80% 以上的二氧化碳。近年来,研究者们对低温分离法的研究主要集中在新型低温填充床系统和工艺等的开发,以获得连续、高效且低能耗的低温二氧化碳捕获系统<sup>[60-61]</sup>。

目前,低温分离工艺在石油开采和天然气二氧化碳分离过程中应用较多,主要应用于高体积分数(通常超过 50%)和高压气体中的 CO<sub>2</sub> 分离。但在燃烧后烟气的碳捕集中,低温分离法相比其他分离技术的劣势在于,其处理过程是在低温高压的条件下进行,设备投资大、能耗高、成本高。据统计,分离 1 t 液态 CO<sub>2</sub> 需要消耗高达 650 kW·h 的能量;且该法在水蒸气存在时易形成冰或固体 CO<sub>2</sub> 笼形包合物,导致设备堵塞,因此,在分离前应尽量除去原料中的水,带来了额外的成本和能耗。然而,由于低温法可在压缩液体或固相中获得高纯度的二氧化碳产品,有利于运输、利用和存储,在环保方面又具有无化学试剂参与的优势,很多研究也建议与其他碳捕集方法结合形成



混合捕集工艺（如低温吸附和低温膜等），从而达到高效节能的目的。未来，关于低温分离技术的研究将主要集中在通过改造设备和加强系统绝热来实现对低温二氧化碳捕获系统的改进，并设计、优化更高效的低温工艺。

### 5 国内外碳捕集示范项目

表 7 列出了国外大型燃烧后碳捕集项目。

表 7 国外大型燃烧后碳捕集项目<sup>[62]</sup>

Table 7 Large scale post-combustion carbon capture projects abroad<sup>[62]</sup>

项目	国家	吸收能力/(万 t/a)	运行时间/年份
Boundary Dam	加拿大	100	2014
Petra Nova	美国	140	2016
德州清洁能源项目	美国	220	2019
Bow City	加拿大	100	2019
C GEN	英国	250	2019
Korea-CCS 1	韩国	100	2018
美国 SRI 公司项目	美国-挪威	10	2019

目前运行的大型碳捕集设施大多采用液胺吸收法，其中较为典型的两个项目是实现商业规模捕集的加拿大 Boundary Dam 项目和美国 Petra Nova 项目。2014 年，加拿大建造的 Boundary Dam 项目是世界范围内第一个大型商业燃烧后碳捕集项目，采用的可再生胺吸收剂为壳牌 Cansolv<sup>[63]</sup>。截至 2018 年 3 月，该设施已捕获 200 万 t 二氧化

碳<sup>[64]</sup>。与 Boundary Dam 项目类似，Petra Nova 也使用了液胺溶剂吸收碳捕集技术，吸收剂为三菱的 KS-1 溶剂，捕集率约 90%<sup>[65]</sup>，每年可针对 240 MW 的燃煤电厂捕集 140 万 t 二氧化碳<sup>[66]</sup>。表 8 为国内部分燃烧后碳捕集示范项目。中国燃烧后碳捕集技术还处于中试和工业示范的阶段，总体进度相比国际先进水平还存在一定差距。

表 8 国内部分燃烧后碳捕集示范项目<sup>[67]</sup>

Table 8 Some domestic post-combustion carbon capture demonstration projects<sup>[67]</sup>

工程名称	捕集规模/(万 t/a)
国华锦界电厂碳捕集示范项目	15.0
华能集团高碑店电厂碳捕集示范项目	0.3
华能集团上海石洞口碳捕集示范项目	12.0
齐鲁石化-胜利油田 CCUS 项目	100
国家能源集团泰州发电有限公司 CCUS 项目	50
中电投重庆双槐电厂碳捕集示范项目	1.0
华润集团海丰电厂碳捕集测试平台项目	2.0

### 6 技术对比与适用场景浅析

在化学吸收法、吸附分离法、膜分离法和低温分离法等一系列碳捕集技术中，每种技术都有其优势和局限性（见表 9），如：化学吸收法，作为燃烧后碳捕集的首选方法，技术成熟，分离效果好；然而，吸收过程中设备易腐蚀、溶剂易降解、再生能耗大等限制了吸收法的大规模高效应用。

表 9 燃烧后二氧化碳捕获技术总结

Table 9 Summary of post-combustion carbon dioxide capture technologies

二氧化碳捕获技术	技术特点	面临挑战	发展趋势
化学吸收法	液胺吸收法是第一个在世界范围内多个工业过程中大规模应用的燃烧后碳捕集技术，具有良好的反应性能和较高的吸收能力	设备腐蚀率高，高能耗，吸收器体积较大，烟气中的 SO <sub>2</sub> 和 O <sub>2</sub> 导致溶剂降解，溶剂排放将对环境造成影响	开发性能更好的低成本新型溶剂；开发能够降低能源消耗的先进解吸反应器与再生工艺技术
吸附分离法	具有可逆性、再生能耗较低，适用于低浓度二氧化碳捕获。具有不同类型的吸附技术，如变压吸附（PSA）、变温吸附（TSA）、真空吸附（VSA）和压力变真空吸附（PVSA）等	吸附剂材料的选择，二氧化碳捕集性能有待提高，面对真实工业烟气需要提高循环稳定性，间歇性运行，吸附剂需要定期再生	为了实现高捕获性能和高选择性，需要对吸附剂材料的结构/表面进行改性。吸附剂材料应具备经济性好、二氧化碳吸附容量高、环保、操作简单等特点
膜分离法	膜技术安装简单、设备成本低、能耗低、分离纯度较高；但渗透性和选择性之间的相互制约阻碍了膜技术的大规模应用	分离需要较高的浓度驱动力，制造成本较高，为适应工业烟气的高流量，需要较高的膜面积，水分会对聚合物膜的渗透性产生不利影响，性能受到运行条件（即温度和压力）影响	开发先进的新型膜材料，制造高效的二氧化碳捕获膜。此外，从实验数据到实际工业应用还需要更多的研究
低温分离法	主要用于高浓度和高压气体的碳捕集。由于成本支出和能耗较高，只有在高二氧化碳含量时，该方法才具有较高的经济可行性	高能量需求，更适合用于高二氧化碳体积分数（>50%），分离前，必须除去气体混合物中的水分，防止堵塞，在换热器表面连续积聚固化的二氧化碳会对传热产生不利影响，并降低分离效率	未来还需要设计和优化更有效的低温工艺

因此, 需要在替代溶剂和腐蚀抑制剂开发、气液接触装置改进等方面进行大量研究。固体吸附是一个干法过程, 无废水、废液等副产物产生, 如表 10 所示, 再生能耗也相对较低。但目前来说, 固体吸附技术与液胺吸收技术相比仍然处于欠成熟阶段, 还需进一步提高吸附性能及循环稳定性, 降低制造及运行成本。

表 10 碳捕集技术再生能耗比较<sup>[68]</sup>

Table 10 Comparison of regeneration energy consumption of carbon capture technology<sup>[68]</sup>

捕集方法	再生能耗/(MJ/kg)
吸收法	4~6
吸附法	2~3
膜分离法	0.5~6.0
低温分离法	6~10

膜分离技术具有显著的节能优势, 但该优势会随二氧化碳浓度的降低而减弱, 加之膜材料对硫化物和其他微量元素等杂质也很敏感, 因此, 需在改善膜传输特性的方向上进行大量研究, 如开发新型替代膜或复合膜。低温分离法由于其捕获的 CO<sub>2</sub> 纯度高, 并能以液体形式回收, 在运输和后续利用方面具有一定优势, 但此技术在燃烧后烟气碳捕集中的应用还有待进一步探索和发展。

目前, 还没有任何一种碳捕集方法可以单独地直接解决二氧化碳捕集问题, 每种方法都有各自的适用场景。因此, 在特定的分离场景下选择合适的捕集方法至关重要。BOUNACEUR 等<sup>[69]</sup>进行了一项比较膜分离和胺法吸收的研究, 发现对于含有体积分数为 10% 以下的 CO<sub>2</sub> 原料气流, 由于膜内传递缺乏连续驱动力, 膜分离的能耗远大于胺吸收; 然而, 在 CO<sub>2</sub> 体积分数大于 20% 的气流中, 能耗与吸收法相当<sup>[70]</sup>。因此, 膜分离技术更适用于 CO<sub>2</sub> 体积分数为 20% 以上的中高体积分数烟气碳捕集。低温分离法由于低温分离系统的高成本、高能耗, 只有当气流中的 CO<sub>2</sub> 体积分数较高 (50% 以上) 时, 该法才具有较高的经济可行性, 故低温分离法不适宜应用于低体积分数二氧化碳的烟气碳捕集。

吸附法工艺流程简单灵活, 基于不同浓度的分离条件可选用不同的吸附工艺。对于较高 CO<sub>2</sub> 体积分数 (体积分数为 40% 以上), 可采用以物理吸附为主的变压吸附工艺, 吸脱附速率快, 且无较高的选择性要求; 而当 CO<sub>2</sub> 体积分数较低 (体积分数 < 20%) 时, 通常首选以化学吸附为主的变

温吸附工艺, 即使化学吸附的吸附速率较慢、再生难度高于物理吸附, 但化学吸附的选择性更好, 更适用于低 CO<sub>2</sub> 分压下的碳捕集。然而, 由于目前固体吸附剂的捕获能力有限, 对于烟气流量的排放源, 如大型锅炉等, 并不适合处理。相比之下, 化学吸收法更适用于针对大中型排放源, 其可对低到中等的 CO<sub>2</sub> 体积分数 (体积分数为 3%~20%) 烟气进行高效捕集, 且技术成熟, 可行性高。

## 7 混合捕集技术

过去, 碳捕集技术的发展主要集中于使用单一的 CO<sub>2</sub> 捕获技术。最近, 一些研究提出了混合捕集技术的概念, 即将多种 CO<sub>2</sub> 分离技术结合起来, 通过技术集成而避免单一技术带来的局限。膜接触器是最常见的混合技术之一, 不同于传统的膜分离法, 其通过与吸收法的结合, 使膜接触器同时具有溶剂吸收 (高选择性) 和膜分离 (模块化和紧凑性) 的优点, 在低 CO<sub>2</sub> 体积分数下具有良好的捕集性能。除了膜接触器, 吸收法和膜法的另一种组合也是较有前途的混合捕集技术。在串联布置中, 吸收塔可捕集烟气中约一半的 CO<sub>2</sub>, 然后通过膜进行额外分离, 以实现 90% 的 CO<sub>2</sub> 总捕集率。如 MTR 公司和德克萨斯大学奥斯汀分校合作开发了混合膜-吸收捕集系统, 该系统结合了 MTR 的 Polaris<sup>®</sup> 膜技术与奥斯汀分校的哌啶吸收捕集技术<sup>[71]</sup>。烟气首先在化学吸收装置中处理约 50% 的 CO<sub>2</sub>, 然后从汽提塔流出的含有体积分数 10% CO<sub>2</sub> 的气流通过膜装置, 剩余的 CO<sub>2</sub> 得到进一步分离, CO<sub>2</sub> 捕集率达到 90%。结果表明, 与传统的化学吸收法相比, 混合捕集系统具有更低的再生能耗和成本。

在基于膜的混合捕集技术中, 将膜与低温分离工艺相结合的膜低温工艺引起了广泛的关注。ANANTHARAMAN 等<sup>[72]</sup>开发了一种混合膜-液化工艺, 用于从电厂烟气中捕获燃烧后的二氧化碳。在混合工艺中, 首先通过膜单元将烟气中的 CO<sub>2</sub> 体积分数提高到 50%~75%。然后, 通过两级蒸汽压缩对富 CO<sub>2</sub> 流进行压缩, 以此实现二氧化碳的高效捕集。此外, ZHAO 等<sup>[73]</sup>和 BOUCHRA 等<sup>[74]</sup>分别通过模拟研究了膜分离和低温分离的混合工艺。BOUCHRA 等<sup>[74]</sup>模拟的混合工艺能耗约为 3 GJ/t CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 捕集率 > 85%, 纯度 > 89%。根据 ZHAO 等<sup>[73]</sup>的研究, 当 CO<sub>2</sub> 分离度低于 90% 时,

混合系统比基于 MEA 的吸收系统具有更低的效率损失。

以上研究表明,混合捕集技术相比单一捕集方法,在一定程度上解决了单一技术的缺陷,并对原有工艺进行了显著的优化和改进,更具有高效、节能、经济等优势。目前,混合捕集技术已取得重大进展,但现有的大量研究依然是通过模拟或实验室规模进行的。此外,混合捕集技术还可能对材料和设备的要求更加严格,如膜-低温系统中膜的耐冷性、吸附-膜混合系统中膜的耐毒性等。因此,这项技术要在商业上应用还有很长的路要走。虽然混合捕集技术还没有足够的实验验证数据,但可能是突破单一捕获技术瓶颈,开发高效低成本碳捕集技术的一个方向。

## 8 结束语与展望

近年来,燃烧后捕集二氧化碳被认为是减少温室气体排放的有效方法之一。目前,燃烧后碳捕集技术主要包括吸收分离法、吸附分离法、膜分离法和低温分离法。经过对比分析,最成熟的碳捕集技术是化学吸收法,该技术已实现商业化工业应用;吸附分离法和膜分离法均具有较大的节能潜力和应用前景,但目前仍处于中试和示范研究阶段,与工业应用存在一定差距;低温分离法虽具有 CO<sub>2</sub> 回收和纯度方面的优势,但其分离过程在低温高压下进行,能耗和成本相对较高,更适用于高浓度 CO<sub>2</sub> 的分离。

通过归纳发现,不同的碳捕集技术各自存在优缺点,尚未有任何一种碳捕集方法可以独立、高效、经济且节能地进行碳捕集。当前的应用重点是在评估技术可靠性、经济性等关键指标后,根据技术特点选择相对合适的捕集方法。未来,关于高效节能碳捕集技术的开发,可重点攻关当前各技术存在的问题与挑战;还可结合各技术优势开发混合捕集技术,进一步推动碳捕集技术的规模化发展。

最后,中国近年来在碳捕集领域做出了积极贡献。尽管与国外发达国家相比起步较晚,但也取得了发展与进步。然而,相比国际先进水平,中国整体的碳捕集技术还存在一定差距,如化学吸收法虽开展了大量的工业示范,但还缺少商业化应用和大型百万吨级工业示范的经验;吸附分离法和膜分离法主要处于实验室及小试研发阶段,中试经验不足;低温分离法及混合捕集技术

的相关研究较少。未来,中国碳捕集技术应加快核心技术研发,提高技术成熟度,提升中国碳捕集技术核心竞争力。此外,加快启动中试及示范项目建设,进一步降低建设成本和运行成本,推动碳捕集技术的商业化发展。

## 参考文献:

- [1] WANG Q, LUO J Z, ZHONG Z Y, *et al.* CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(1): 42-55.
- [2] WANG W Z (王文珍), ZHAO S D (赵赛迪), WANG L (汪力), *et al.* Research progress on conversion of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates catalyzed by metal complexes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 1956-1961.
- [3] NA W (纳薇), ZUO J Y (左俊怡), YANG X L (杨学磊), *et al.* Application of solid solution catalyst in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2415-2421, 2497.
- [4] DAMIANI D, LITYNSKI J T, MCILVRIED H G, *et al.* The US department of Energy's R&D program to reduce greenhouse gas emissions through beneficial uses of carbon dioxide[J]. *Greenhouse Gases Science & Technology*, 2012, 2(1): 9-16.
- [5] WANG R J, LIU S S, LI Q W, *et al.* CO<sub>2</sub> capture performance and mechanism of blended amine solvents regulated by *N*-methylcyclohexylamine[J]. *Energy*, 2021, 215(Part B): 119209.
- [6] IDEM R, GELOWITZ D, TONTIWACHWUTHIKUL P. Evaluation of the performance of various amine based solvents in an optimized multipurpose technology development pilot plant[J]. *Energy Procedia*, 2009, 1: 1543-1548.
- [7] MANGALAPALLY H P, HASSE H. Pilot plant experiments for post combustion carbon dioxide capture by reactive absorption with novel solvents[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4(1): 1-8.
- [8] IDEM R, SUPAP T, SHI H, *et al.* Practical experience in post-combustion CO<sub>2</sub> capture using reactive solvents in large pilot and demonstration plants[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 40: 6-25.
- [9] BLANCHARD L A, DAN H, BECKMAN E J, *et al.* Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>[J]. *Nature*, 1999, 399(6731): 28-29.
- [10] SHIFLETT M B, DREW D W, CANTINI R A, *et al.* Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(10): 5781-5789.
- [11] AVILA J, LEPRE L F, SANTINI C, *et al.* High-performance porous ionic liquids for low-pressure CO<sub>2</sub> capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(23): 12876-12882.
- [12] YU K, CURCIC I, GABRIEL J, *et al.* Recent advances in CO<sub>2</sub> capture and utilization[J]. *ChemSusChem*, 2008, 1: 893-899.
- [13] WANG L D, AN S L, YU S H, *et al.* Mass transfer characteristics of CO<sub>2</sub> absorption into a phase-change solvent in a wetted-wall column[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 64: 276-283.
- [14] WANG R J, JIANG L, LI Q W, *et al.* Energy-saving CO<sub>2</sub> capture using sulfolane-regulated biphasic solvent[J]. *Energy*, 2020, 211: 118667.
- [15] DWYER P S. Report of the interagency task force on carbon capture and storage[J]. *Oil & Soap*, 2010, 14(6): 154.
- [16] SPIGARELLI B P, KAWATRA S K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2013, 1: 69-87.
- [17] KISHIMOTO S, HIRATA T, IJIMA M, *et al.* Current status of MHI's CO<sub>2</sub> recovery technology and optimization of CO<sub>2</sub> recovery plant with a PC fired power plant[J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 1091-1098.
- [18] SINGH A, STEPHENNE K. Shell cansolv CO<sub>2</sub> capture technology: Achievement from first commercial plant[J]. *Energy Procedia*, 2014,

- 63: 1678-1685.
- [19] LEE Z H, LEE K T, BHATIA S, *et al.* Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 2599-2609.
- [20] GIBBINS J R, CRANE R I. Scope for reductions in the cost of CO<sub>2</sub> capture using flue gas scrubbing with amine solvents [J]. *Proc Instn Mech Engrs, Part A: J Power Energy*, 2004, 218: 231-239.
- [21] SHAW D. Cansolv CO<sub>2</sub> capture: The value of integration [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1: 237-246.
- [22] KNUDSEN J N, ANDERSEN J, JENSEN J N, *et al.* Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO<sub>2</sub> capture process in pilot-scale[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1558-1565.
- [23] COUSINS A, COTTRELL A, LAWSON A, *et al.* Model verification and evaluation of the rich-split process modification at an Australian-based post combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant[J]. *Greenhouse Gases-Science and Technology*, 2012, 2(5): 329-345.
- [24] ARTANTO Y, JANSEN J, PEARSON P, *et al.* Performance of MEA and amine-blends in the CSIRO PCC pilot plant at Loy Yang Power in Australia[J]. *Fuel*, 2012, 101: 264-275.
- [25] DUAN Y Y (段玉燕), LUO H Z (罗海中), LIN H Z (林海周), *et al.* A brief discussion on the experience of CCUS demonstration projects at home and abroad[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2018, 47(20): 173-174, 178.
- [26] MUMFORD K A, WU Y, SMITH K H, *et al.* Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2015, 9: 125-141.
- [27] ENDO T, KAJIYA Y, NAGAYASU H, *et al.* Current status of MHI CO<sub>2</sub> capture plant technology, large scale demonstration project and road map to commercialization for coal fired flue gas application[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1513-1519.
- [28] TOLLEFSON J. Low-cost carbon-capture project sparks interest[J]. *Nature*, 2011, 469(7330): 276-277.
- [29] LU S J (陆诗建), ZHAO D Y (赵东亚), ZHU Q M (朱全民), *et al.* Energy analysis and energy saving method for a 100 t/d CO<sub>2</sub> capture device in Shengli power plant[J]. *Natural Gas Chemical Industry(天然气化工: C1 化学与化工)*, 2019, 44(5): 96-101, 106.
- [30] REDDY S, SCHERFFIUS J R, YONKOSKI J, *et al.* Initial results from Fluor's CO<sub>2</sub> capture demonstration plant using Econamine FG Plus<sup>SM</sup> technology at E. ON Kraftwerke's Wilhelmshaven power plant[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 6216-6225.
- [31] LIU Z Z (刘珍珍). Research on mixed absorbent and optimization of CO<sub>2</sub> capture process[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2021.
- [32] ZHOU Z Y (周忠响). Study on modification of high-temperature lithium-based adsorbents and adsorption properties of low concentration carbon dioxide[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2018.
- [33] XU Y H (徐永辉), XIAO B H (肖宝华), FENG Y Y (冯艳艳), *et al.* Research progress of carbon dioxide capture materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1513-1521.
- [34] ANYANWU J T, WANG Y R, YANG R T. SBA-15 functionalized with amines in the presence of water: Applications to CO<sub>2</sub> capture and natural gas desulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(17): 6277-6286.
- [35] CAO Y, ZHAO Y X, LV Z J, *et al.* Preparation and enhanced CO<sub>2</sub> adsorption capacity of UiO-66/graphene oxide composites[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 102-107.
- [36] GAIKWAD S, KIM Y, GAIKWAD R, *et al.* Enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105523-105530.
- [37] MA L, QIN C L, PI S, *et al.* Fabrication of efficient and stable Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-based sorbent pellets via extrusion-spheronization for cyclic CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122385-122396.
- [38] PHAM T H, LEE B K, KIM J. Novel improvement of CO<sub>2</sub> adsorption capacity and selectivity by ethylenediamine-modified nano zeolite[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 66: 239-248.
- [39] SHEN Z F, LIU C L, YIN C C, *et al.* Facile large-scale synthesis of macroscopic 3D porous graphene-like carbon nanosheets architecture for efficient CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Carbon*, 2019, 145: 751-756.
- [40] SOHAIL A, ANITA R, SUZANA Y. Development of polyethylenimine-functionalized mesoporous Si-MCM-41 for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 622-630.
- [41] GUNATHILAKE C A, RANATHUNGE G, DASSANAYAKE R S, *et al.* Emerging investigator series: Synthesis of magnesium oxide nanoparticles fabricated on a graphene oxide nanocomposite for CO<sub>2</sub> sequestration at elevated temperatures[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(4): 1225-1239.
- [42] NELSON T O, COLEMAN L, GREEN D A, *et al.* The dry carbonate process: Carbon dioxide recovery from power plant flue gas[J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 1305-1311.
- [43] YI C K, JO S H, SEO Y, *et al.* Continuous operation of the potassium-based dry sorbent CO<sub>2</sub> capture process with two fluidized-bed reactors[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, 1(1): 31-36.
- [44] PARK Y C, JO S H, CHONG K R, *et al.* Demonstration of pilot scale carbon dioxide capture system using dry regenerable sorbents to the real coal-fired power plant in Korea[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1508-1512.
- [45] PARK Y C, JO S H, KYUNG D H. Test operation results of the 10 MWe-scale dry-sorbent CO<sub>2</sub> capture process integrated with a real coal-fired power plant in Korea[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 2261-2265.
- [46] ZHANG W B, LIU H, SUN C G, *et al.* Performance of polyethyleneimine-silica adsorbent for post-combustion CO<sub>2</sub> capture in a bubbling fluidized bed[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251: 293-303.
- [47] DRAGE T C, SNAPE C E, STEVENS L A, *et al.* Materials challenges for the development of solid sorbents for post-combustion carbon capture[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(7): 2815-2823.
- [48] AROON M A, ISMAIL A F, MATSUURA T, *et al.* Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 75: 229-242.
- [49] CHEN W B, ZHANG Z G, YANG C C, *et al.* PIM-based mixed-matrix membranes containing MOF-801/ionic liquid nanocomposites for enhanced CO<sub>2</sub> separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 9(21): 12782-12796.
- [50] ZHANG Y H, TONG Y P, LI X Y, *et al.* Pebax mixed-matrix membrane with highly dispersed ZIF-8@CNTs to enhance CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(29): 18566-18575.
- [51] WHITE L S, WEI X T, PANDE S, *et al.* Extended flue gas trials with a membrane-based pilot plant at a one-ton-per-day carbon capture rate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 496: 48-57.
- [52] POHLMANN J, BRAM M, WILKNER K, *et al.* Pilot scale separation of CO<sub>2</sub> from power plant flue gases by membrane technology[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 53: 56-64.
- [53] HE X Z, HAGG M B. Energy efficient process for CO<sub>2</sub> capture from flue gas with novel fixed-site-carrier membranes[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 174-185.
- [54] SANDRU M, KIM T J, CAPALA W, *et al.* Pilot scale testing of polymeric membranes for CO<sub>2</sub> capture from coal fired power plants[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 6473-6480.
- [55] WU H Y, LI Q H, SHENG M L, *et al.* Membrane technology for CO<sub>2</sub> capture: From pilot-scale investigation of two-stage plant to actual system design[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 624: 119137.
- [56] ROUSSANALY S, ANANTHARAMAN R, LINDQVIST K, *et al.* Membrane properties required for post-combustion CO<sub>2</sub> capture at coal-fired power plants[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 511: 250-264.