

用于直接空气捕集的钾基吸附剂的掺杂改性

郑健飞^{1,2}, 陈晓平^{1,2}, 马吉亮^{1,2}, 梁财^{1,2}

(1. 东南大学能源与环境学院, 南京 210096;
2. 东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096)

摘要: 针对再生温度过高以及制备过程复杂的问题, 以微米级 ZrO_2 为载体、 K_2CO_3 为活性组分, 研制了制备过程简易且可以实现低温下直接空气捕集的钾基吸附剂, 并选取二氧化钛(TiO_2)、氯化钾(KCl)、活性炭(AC)、锆硅酸钠($Na_2ZrO \cdot (SiO_4)_2$)、全氟烷基硅烷($C_{10}H_4C_{13}F_{17}Si$)作为 K_2CO_3/ZrO_2 复合吸附剂的掺杂剂进行改性. 对 5 种改性复合吸附剂在 CO_2 直接空气捕集中的碳酸化反应特性进行了研究, 结果表明: $Na_2ZrO \cdot (SiO_4)_2$ 、AC、 TiO_2 的掺杂对 K_2CO_3/ZrO_2 复合吸附剂的吸附量有负面作用; KCl 的掺杂对吸附量的提升作用较小; 而 $C_{10}H_4C_{13}F_{17}Si$ 的掺杂使 K_2CO_3/ZrO_2 吸附剂的吸附量提升了 56%, 吸附过程中碳酸化反应速率整体提高, 增加了直接空气捕集的经济性. 论文进一步通过微观层面阐述了掺杂剂对钾基吸附剂碳酸化反应特性的作用原理.

关键词: 复合吸附剂; 直接空气捕集; 掺杂改性; K_2CO_3/ZrO_2

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2025)02-0197-08

Doping Modification of Potassium-Based Adsorbents for Direct Air Capture

Zheng Jianfei^{1,2}, Chen Xiaoping^{1,2}, Ma Jiliang^{1,2}, Liang Cai^{1,2}

(1. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China;
2. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Aiming at high regeneration temperature and complicated preparation process, this paper developed solid adsorbents with easy preparation process and direct air capture at low temperature by using micrometer-sized ZrO_2 as the support and K_2CO_3 as the active component. TiO_2 , KCl, activated carbon, $Na_2ZrO \cdot (SiO_4)_2$, and Perfluoroalkylsilane were selected as dopants for the modification of K_2CO_3/ZrO_2 composite potassium-based adsorbents. The carbonation reaction properties of the five modified composite adsorbents in the direct air capture of CO_2 were investigated. The results showed that the doping modification of sodium zirconium silicate, activated carbon, and titanium dioxide had a negative effect on the adsorption amount of the K_2CO_3/ZrO_2 composite adsorbent; the doping of potassium chloride had a relatively small effect on the enhancement of the adsorption amount; whereas, the doping modification of perfluoroalkylsilanes enhanced the adsorption amount of the K_2CO_3/ZrO_2 adsorbent by 56% and increased the overall carbonation reaction rate in the adsorption process, thus enhancing the economy of direct air capture. The paper further analyzed the influence mechanism of the carbonation reaction characteristics of potassium-based adsorbents from the microscopic point of view.

收稿日期: 2024-04-09.

基金项目: 江苏省双碳-前沿基础资助项目(BK20220001).

作者简介: 郑健飞(1999—), 男, 硕士研究生, 220210479@seu.edu.cn.

通信作者: 陈晓平, 男, 博士, 教授, xpchen@seu.edu.cn.

Keywords: composite adsorbent; direct air capture; doping modification; K_2CO_3/ZrO_2

工业革命后, CO_2 在大气中的浓度正以有史以来最高的速度增加(每年 2.0×10^{-6})^[1], 化石燃料大量燃烧, 造成全球变暖等极端气候现象^[2]. 近几十年来气候变暖已对区域水资源、生态环境、社会经济发展和人类福祉产生了深远影响^[3]. 为促进社会发展与绿色转型, 早日实现碳达峰与碳中和, 直接空气捕集(direct air capture, DAC)作为一种负碳排放技术愈发受到学术界和产业界关注. DAC 可捕集燃烧装置和交通工具等广泛分布的排放源产生的 CO_2 , 并且有效控制空气中 CO_2 浓度的上升^[4], 其聚焦于大气及交通工具等分布源 CO_2 的捕集回收, 从空气中直接去除 CO_2 , 并永久转化和封存. 但由于空气中 CO_2 浓度非常低($400 \times 10^{-6} \sim 450 \times 10^{-6}$), 因此 DAC 是一个更具挑战性的过程.

在 DAC 技术中, 溶液吸收 DAC 技术水损失较大, 捕集成本高昂^[5]. 较之化学吸收, 固体吸附避免了吸收液加热的高额潜热, 在降低设备腐蚀性、抗降解方面具有明显优势^[6]. 目前, DAC 固体吸附技术包括金属有机框架吸附剂(MOFs)、固体胺吸附剂和碱金属基吸附剂等. 固体胺吸附剂稳定性较低并且载体制备工艺复杂, 难以大规模应用^[7]; 变湿吸附剂的载体类型单一; MOFs 类吸附剂具有坚固性、高热稳定性、高孔隙体积和高比表面积的特点, 通过物理吸附从空气中捕获 CO_2 ^[8], 但在有水蒸气存在时吸附作用被大幅削弱^[9]. 未来 MOFs 类吸附剂的发展方向为通过表面改性使 MOFs 表面疏水或通过扩展过程制造出易于成型和生产的材料^[10]. 总体而言, 碱金属基固体吸附剂对 CO_2 亲和力强, 对设备无腐蚀且无二次污染^[11], 其碳酸化反应式为 $M_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) \rightarrow 2MHC O_3(s)$, 其再生反应式为 $2MHC O_3(s) \rightarrow M_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$ (M 为 Na 或 K).

碱金属基吸附剂常用于捕集燃煤烟气中的 CO_2 , 例如王彦霖等^[12]为获得不同载体的钾基吸附剂对 CO_2 的吸附机理, 将 K_2CO_3 负载于 3 种载体上(循环流化床锅炉飞灰、活性炭和氧化铝)并在 $70^\circ C$ 的反应温度下进行实验研究, 结果表明 K_2CO_3/AC 吸附剂的 CO_2 吸附性能最优; Lee 等^[13]在 $60^\circ C$ 的固定床反应器中对钾基 TiO_2 吸附剂的 CO_2 吸附性能进行了研究, 发现吸附剂的结构受煅烧气氛和煅烧温度的影响, 在吸附剂制备过程中需要控制新结构的形成来保证活性组分的作用. 但鉴于空气中 CO_2 分压很低, 如何进一步降低直接空气捕集的能耗至关重要. 载体

以及改性方法的选择需要满足制备出的吸附剂能在接近室温下进行空气捕集, 并且再生温度较低. Veselovskaya 等^[14]以介孔氧化锆气凝胶为基础, 采用不同摩尔浓度的 K_2CO_3 浸渍溶液合成了 K_2CO_3/ZrO_2 复合材料, 进行了直接空气捕集试验, 在 $200^\circ C$ 条件下进行热再生反应. 试验发现吸附剂具有良好的循环稳定性, 并且再生温度的降低有利于减小碳捕集能耗. 这是由于水分中的 H^+ 和 OH^- 自由基很容易被 ZrO_2 吸附, 阳离子 Zr^{4+} 的高电子亲和力和阴离子 O^{2-} 的高质子亲和力在 ZrO_2 表面赋予了较多的羟基, 通过形成 $ZrO(OH)^+$ 和 OH^- 活化, 加速了钾基吸附剂对 CO_2 的吸附和解吸^[15]. 但 ZrO_2 气凝胶虽然孔隙结构相比普通 ZrO_2 有了大幅提升, 但制备过程复杂、耗时很长且能耗过高, 难以精确控制(前驱物的比例、干燥的方式等都会对吸附剂结构造成影响). 并且循环效率偏低、再生温度依然偏高, 导致钾基固体吸附剂吸附-脱附过程能耗较高, 空气捕集的经济性有待提升.

掺杂改性作为一种广泛应用于固体吸附剂的改性手段, 对于钙基高温 CO_2 吸附剂而言, 将凹凸棒^[16]或格氏试剂^[17]掺杂到石灰石中后, 钙基吸附剂的 CO_2 吸附量得到提高; 将锰盐掺杂到石灰石中可提升吸附剂的循环稳定性^[18]. 因此, 在钾基吸附剂的改性研发中, 也应寻求合适且有效的催化剂或者掺杂剂, 以提升钾基吸附剂的碳酸化反应活性, 实现反应速率的提高, 有助于直接空气捕集技术的成本控制和经济效益. 综上, 若采用掺杂的方法, 有望提升 K_2CO_3 与 CO_2 的反应活性. 目前对于 K_2CO_3/ZrO_2 复合吸附剂的掺杂改性方法还未有报道, 改性材料需要满足如下的一点或几点: ①表面基团有可能对碳酸化反应有促进作用; ②有可能改善载体的孔隙结构, 促进活性组分的分散性; ③提高载体的表面活性或改变载体的表面极性, 使其不易发生团聚, 改善复合吸附剂的流动性能. 董伟等^[19]将 TiO_2 掺杂到 Na_2CO_3/Al_2O_3 吸附剂中, 发现碳酸化转化率有所提高. Cl^- 会促进电解质中电子转移过程, 从而提高了 CO_2 还原反应的速率^[20], 且 KCl 可以做工业制备钾盐的原料; Zhao 等^[21]用热重分析仪研究了 K_2CO_3/AC 吸附剂在 CO_2 体积分数在 4% 之内的碳化行为, $KHCO_3$ 生成速率快且 CO_2 浓度对 K_2CO_3/AC 的碳酸化反应路径的影响不显著; 锆硅酸钠的生产原料之一为 ZrO_2 , 且硅酸盐在化工领域中具有重要作用, 例如用作催化剂、吸附剂和介

质等^[22]；硅烷偶联剂普遍用于对富含羟基或强极性无机粉体进行表面改性处理。全氟烷基硅烷作为一种含有许多有机官能团的低分子有机硅化合物，被 Kujawa 等^[23]有效利用于氧化锆粉体的表面疏水化处理；另一方面，Bangi 等^[24]则采用正丙醇锆作为前驱物，使用溶胶-凝胶法制备纳米氧化锆粉，并选用硅烷对其表面进行了处理，证明了表面化学改性能够显著提升纳米粉体在干燥过程中的结构稳定性。

本文制备了两类吸附剂，一类是燃煤烟气碳捕集中使用较为广泛的 K_2CO_3/Al_2O_3 ^[25]复合钾基吸附剂，一类是为了降低吸附温度制备的 K_2CO_3/ZrO_2 复合钾基吸附剂。进一步选取二氧化钛 (TiO_2)、氯化钾 (KCl)、活性炭 (AC)、锆硅酸钠 ($Na_2ZrO \cdot (SiO_4)_2$)、全氟烷基硅烷 ($C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$) 作为 K_2CO_3/ZrO_2 吸附剂的掺杂剂进行改性，对比分析不同吸附剂的碳酸化反应特性。并利用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 等表征手段，从微观角度分析了钾基吸附剂碳酸化反应特性的影响机理，为钾基吸附剂在直接空气捕集中的改性提供理论支持。

1 试验

1.1 试验材料及制备

试验用分析纯 K_2CO_3 纯度为 99.9%，载体材料为 Al_2O_3 (粒径为 1 mm 和 0.2 mm) 或微米级 ZrO_2 (粒度范围为 1.5 ~ 2.5 μm)。采用浸渍法按 K_2CO_3 设计负载量 11% 制备负载型 K_2CO_3/Al_2O_3 和 K_2CO_3/ZrO_2 吸附剂，以粒径 1 mm 和 0.2 mm 的 Al_2O_3 作为载体的吸附剂分别记为 KAl-1、KAl-2，以微米级 ZrO_2 作为载体的吸附剂记为 KZ。对碳酸化特性较好的 K_2CO_3/ZrO_2 吸附剂进行掺杂改性，掺杂剂与活性组分的质量比为 1 : 5。制备流程涵盖混合、溶解、搅拌、烘干、焙烧及研磨等步骤，具体为：按既定比例称取 K_2CO_3 和载体材料，溶解 K_2CO_3 于去离子水中，之后加入掺杂剂并搅拌 1 h，再混入载体继续搅拌 10 h，之后烘干。接着，在 300 $^{\circ}C$ 下马弗炉中焙烧得到产物 (未改性吸附剂 KAl-1、KAl-2 和 KZ 无添加掺杂剂步骤)。将制得的 5 种吸附剂破碎并研磨至平均粒径约 10 μm 并密封静置。5 种改性吸附剂分别记作 KZT、KZKC、KZC、KZSi、KZSiH，其中 K_2CO_3 预设负载量均为 11%，K 的理论含量均为 6.22%。而 K 的实际含量通过 ICP (电感耦合等离子光谱发生仪) 检测，如表 1 所示，各吸附剂的负载量均在 11% 左右。

表 1 复合吸附剂的 K 和 K_2CO_3 的负载量

复合吸附剂	K 实际 质量分数/%	K_2CO_3 实际负载量 (质量分数)/%	掺杂剂
KAl-1	6.38	11.29	—
KAl-2	6.82	12.07	—
KZ	5.96	10.54	—
KZT	6.73	11.91	TiO_2
KZKC	6.52	11.54	KCl
KZC	6.45	11.41	AC
KZSi	5.99	10.60	$Na_2ZrO \cdot (SiO_4)_2$
KZSiH	5.95	10.53	$C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$

1.2 试验方法及手段

碳酸化试验在固定床试验平台进行，碳酸化温度设定为 30 $^{\circ}C$ ，略高于室温，气量为 1 000 mL/min，气氛为环境空气 (CO_2 体积分数约为 450×10^{-6})，试验在常压下进行。固定床本体使用电加热方式实现吸收及再生过程的温度控制。微型隔膜泵将除水后的空气通入反应器，使用填充有去离子水的饱和器控制入口空气的相对湿度 (RH) 并用温湿度变送器进行测量。床内吸附剂样品质量 2 g，掺混 8 g 粒径在 0.6 ~ 0.8 mm 的分散剂石英砂，以保证样品分散均匀。脱脂棉花用于支撑床料，使其定位于固定床中部热电偶位置。固定床出口的尾气经冷凝器除水后进入气体分析仪，试验装置如图 1 所示。试验流程为：通入纯 N_2 以排空床内剩余空气直到烟气分析仪中 CO_2 浓度降至零，之后将气氛转换为空气并开始碳酸化反应；反应完成后，再次切换至 N_2 吹扫，直至烟气分析仪 CO_2 浓度归零；接着保持 N_2 气氛不变，并升温至 150 $^{\circ}C$ 进行热再生，直至出口处 CO_2 浓度再次为零。变温循环具体参数如表 2 所示。

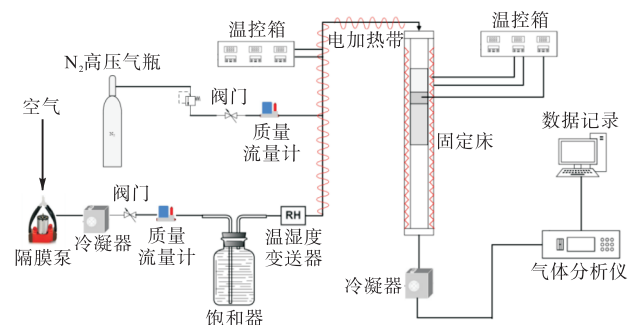


图 1 固定床试验平台

Fig.1 Fixed bed experimental setup

试验样品通过日本 D/max2500/PC 型阳极转靶 X 射线衍射仪对吸附剂完成 XRD 分析；使用德国 Zeiss Ultra Plus 扫描电镜观察其表面形貌；孔结构则由美国 Micromeritics ASAP 2020 氮吸附仪测定；采用赛默飞 iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪测量实际负载量。

表 2 空气捕集试验参数

Tab.2 Typical parameters of DAC experiment

阶段	参数	数值
CO ₂ 吸附阶段	持续时间/h	5
	空气流量/(mL · min ⁻¹)	1 000
	相对湿度/%	75 ~ 85
	温度/℃	30
热再生阶段	持续时间/min	20
	N ₂ 流量/(mL · min ⁻¹)	1 000
	温度/℃	150
冷却阶段	持续时间/min	30

CO₂ 吸附速率 r_t^u (mmol/(g · s)) 的计算公式如下:

$$r_t^u = \frac{Q_1 \times (1 - c_0^u / 100) \times \left(\frac{c_{bla,t}^u / 100}{1 - c_{bla,t}^u / 100} - \frac{c_{ad,t}^u / 100}{1 - c_{ad,t}^u / 100} \right)}{V_m \times m} \quad (1)$$

式中: Q_1 为吸附阶段总气体流量, mL/min; c_0^u 为环境空气 CO₂ 体积分数(排除水蒸气); $c_{bla,t}^u$ 为空床试验时固定床出口处的 CO₂ 体积分数(排除水蒸气); $c_{ad,t}^u$ 为吸附剂反应时固定床出口处的 CO₂ 体积分数(排除水蒸气); V_m 为 30 °C 下的气体摩尔体积, 24.8 L/mol; m 为样品的质量, g.

CO₂ 热再生速率 r_t^{reg} (mmol/(g · s)) 及 t 时刻 CO₂ 热再生量 E_t (mmol/g) 的计算公式如下:

$$r_t^{reg} = \frac{Q_2 \times \frac{c_t^{reg} / 100}{1 - c_t^{reg} / 100}}{V_m \times m} \quad (2)$$

$$E_t = \int_0^t r_t^{reg} dt \quad (3)$$

式中: Q_2 为再生阶段总气体流量, mL/min; c_t^{reg} 为再生阶段反应器出口 CO₂ 体积分数, % (不考虑水蒸气).

碳酸化转化率 η 的计算公式如下:

$$\eta = \frac{EM_{K_2CO_3}}{f_i} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $M_{K_2CO_3}$ 为 K₂CO₃ 的摩尔质量, 为 138 g/mol; f_i 是吸附剂的有效负载率(质量分数), 纯碳酸盐时取 100%; E 为热再生阶段结束时 CO₂ 热再生量, mmol/g, 代表吸附剂饱和吸附量.

2 试验结果与讨论

2.1 K₂CO₃/Al₂O₃ 吸附剂和 K₂CO₃/ZrO₂ 吸附剂的碳酸化反应特性

碳酸钾的碳酸化反应速率、转化率虽优于碳酸

钠, 但经试验测得分析纯碳酸钾在 30 °C 的直接 CO₂ 空气捕集中吸附量几乎为 0 mmol/g. 说明分析纯碳酸钾不适合低温下的直接 CO₂ 空气捕集, 需要寻找合适的载体以期降低碳酸化反应温度, 提高吸附量. 分析纯碳酸钾为粉末状固体, 将其负载在多孔载体上, 可使反应接触面积增大使碳酸化反应速率增加, 提高碳酸化转化率, 为燃煤烟气碳捕集常用的负载方法. 在表 1 中的条件下测得的吸附量如图 2 所示, KAl-1 和 KAl-2 吸附剂的吸附量均在 0.01 mmol/g 左右, 而 KZ 吸附剂的吸附量为 0.23 mmol/g, 说明以 Al₂O₃ 为载体不能实现接近室温下的直接空气捕集, KZ 吸附剂在接近室温下成功实现了对空气中 CO₂ 的捕集并在再生温度 150 °C 下完全再生, 提高了系统热效率. 虽然实现了钾基吸附剂再生温度的降低和制备过程的简化, 但 CO₂ 吸附量偏小, 需要寻找合适的改性方式提升 CO₂ 的吸附量.

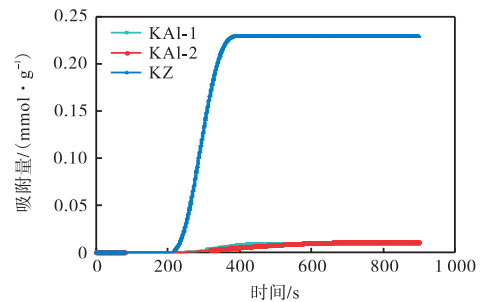


图 2 KAl-1、KAl-2、KZ 复合吸附剂 t 时刻热再生量
Fig.2 Time-series regeneration capacity of KAl-1, KAl-2, KZ composite adsorbent

为进一步探究 KZ 吸附剂的微观结构, 对 ZrO₂ 载体及 KZ 吸附剂进行了氮吸附-脱附测试, 结果展示于图 3 (a). 参照物理吸附的等温线分类标准^[26], 载体和 KZ 吸附剂的等温线属于 IV 型, 说明它们是介孔吸附材料. 在升压过程中, 载体和两种吸附剂的吸附等温线变化幅度较小, 说明微孔迅速饱和, 吸附增长有限. 接近饱和压力时脱附分支急剧下降, 在之后较宽的压力范围内维持稳定, 揭示了 H3 型吸附回线的存在, 特征孔隙结构为裂缝状孔隙^[27]; 如图 3 (b) 所示, ZrO₂、KZ 的平均孔径在 20 ~ 28 nm 处基本保持不变. KZ 的孔径分布图在 ~ 30 nm 处有 1 个峰; ZrO₂ 的孔径分布图在 ~ 4 nm 和 ~ 35 nm 处有两个峰, 加载 K₂CO₃ 后, 这两个峰的位置向平均孔径的方向移动, 说明浸渍的 K₂CO₃ 优先填充了 ZrO₂ 载体上的介孔位置.

KZ 吸附剂碳酸化反应前后样品的 XRD 测试如图 4 所示. 碳酸化反应前, KZ 吸附剂由 K₂CO₃、K₂CO₃·1.5H₂O 和 ZrO₂ 组成, 未发现其他物质存在.

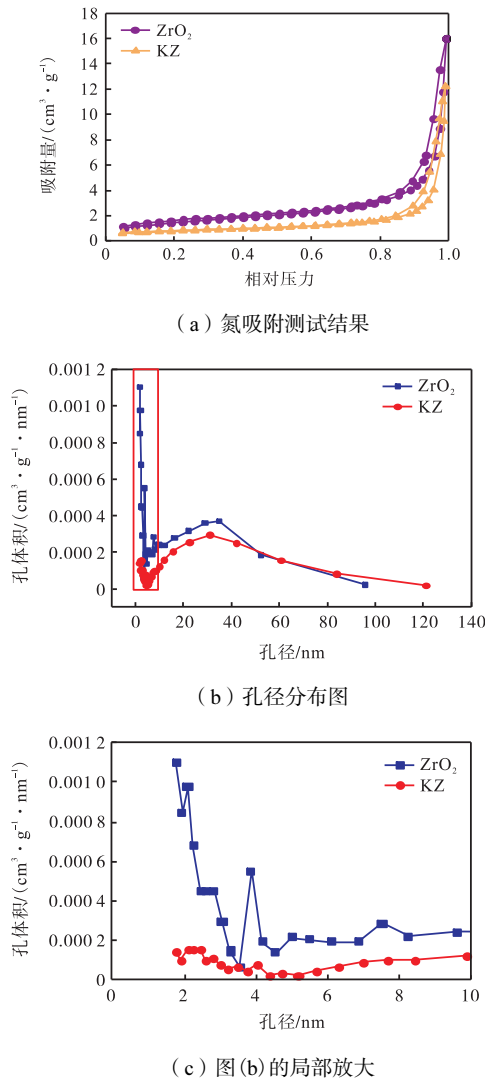


图3 ZrO₂ 和 KZ 吸附剂的氮吸附测试结果和孔径分布

Fig.3 Nitrogen adsorption test results of ZrO₂ and KZ adsorbents and pore size distribution

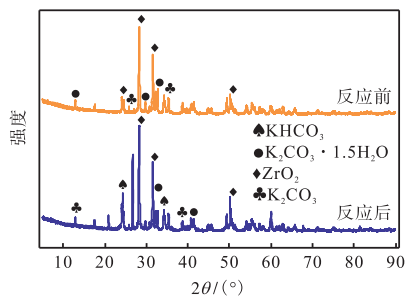


图4 KZ 吸附剂在碳酸化反应前后的 XRD 图谱

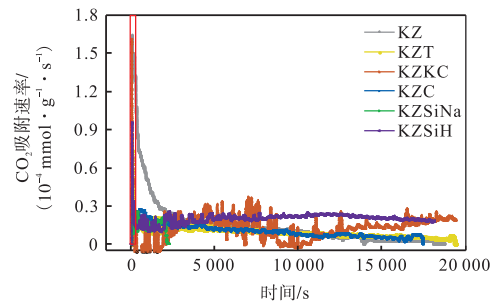
Fig.4 XRD patterns of KZ adsorbent before and after carbonation reaction

说明载体 ZrO₂ 与吸附剂活性成分不会发生反应. KZ 吸附剂吸附 CO₂ 后产生了 KHCO₃ 相, 说明发生了 K₂CO₃+H₂O+CO₂→2KHCO₃(s) 的化学反应, 检测到的 KHCO₃ 较少, 可能是因为 ZrO₂ 载体孔隙结构不发达, 活性组分负载量较低, 且活性组分大多集中在孔

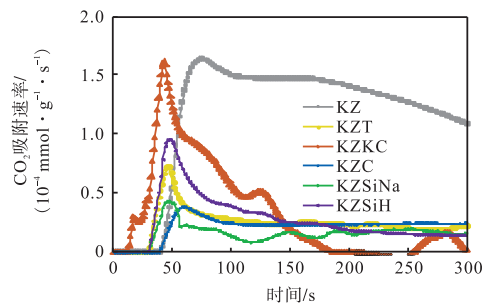
道内部.

2.2 改性前后 K₂CO₃/ZrO₂ 吸附剂的碳酸化反应特性对比

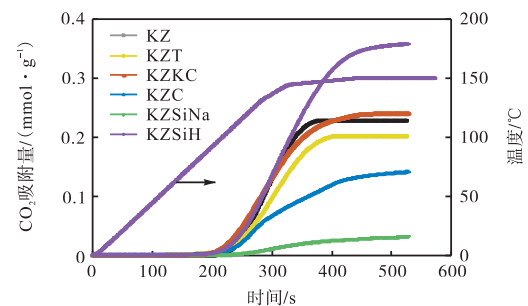
6 种负载型钾基吸附剂的吸附速率与吸附量如图 5 所示. KZT 吸附速率峰值为 0.75×10^{-4} mmol/(g · s), 下降后长期稳定在 0.1×10^{-4} mmol/(g · s), 吸附量为 0.202 mmol/g; KZKC 吸附速率峰值为超过了 1.5×10^{-4} mmol/(g · s), 和 KZ 吸附速率相当, 但只有 25 s 左右的时间超过了 1×10^{-4} mmol/(g · s), 之后快速下降, 在 $0 \sim 0.3$ mmol/(g · s) 的范围内波动, 最终吸附量为 0.24 mmol/g, 略高于 KZ 吸附剂; KZC 吸附速率峰值接近 0.4×10^{-4} mmol/(g · s), 之后波动下降至 0 mmol/(g · s), 吸附量为 0.17 mmol/g, 低于 KZ 吸附剂; KZSi 吸附速率峰值约为 0.43×10^{-4}



(a) 吸附速率与反应时间的关系



(b) 图(a)的局部放大



(c) t 时刻热再生量

图5 6 种负载型钾基吸附剂的吸附速率与反应时间的关系及 t 时刻热再生量

Fig.5 Adsorption rate versus reaction time and time-series regeneration capacity for 6 potassium-based adsorbents

mmol/(g·s), 之后在 $0.1 \times 10^{-4} \sim 0.2 \times 10^{-4}$ mmol/(g·s) 波动后降为 0 mmol/(g·s), 最终吸附量为 0.035 mmol/g; KZSiH 吸附速率峰值为 0.95×10^{-4} mmol/(g·s), 之后在 0.2×10^{-4} mmol/(g·s) 左右波动, 饱和吸附量为 0.36 mmol/g, 碳酸化转化率达到 47%, 相比 KZ 吸附剂提升了约 17%。综合来看, KZSiH 对吸附量的提升效果最为明显, 说明全氟烷基硅烷对其进行改性可以显著增强吸附剂的反应活性, 提高整体碳酸化反应速率。这种增强有利于提升吸附剂在直接 CO₂ 捕集中的经济性。

2.3 改性 K₂CO₃/ZrO₂ 吸附剂形貌对比

对于负载型吸附剂, 载体材料主要用于支撑和附着活性成分, 掺杂剂的加入会改变吸附剂的微观形貌。图 6 为表征 6 种吸附剂颗粒微观形貌的扫描电镜图像 (scanning electron microscope, SEM)。6 种吸附剂的形貌差异非常明显, KZ 吸附剂的表面致密且较为粗糙, 表面有小颗粒团聚, 微孔稀疏而狭窄; KZT 吸附剂有明显的团聚体出现, 孔道数量稀少; KZKC 吸附剂颗粒细小, 分布距离较大, 表面光滑; KZC 吸附剂颗粒表面孔道密集狭小, 表面结构致密, 颗粒尺寸大小不一, 许多孔交织重叠在一起, 形成一种黏稠网状结构; KZSi 吸附剂内部孔道多数被遮蔽或者堵塞, 孔分布稀疏且不均匀; KZSiH 吸附剂表面结构疏松多孔, 多为堆积孔道, 密集复杂, 许多孔交织重叠在一起, 孔隙结构较为良好。

2.4 改性前后 K₂CO₃/ZrO₂ 吸附剂的比表面积与孔体积对比

碱金属基吸附剂的 CO₂ 吸附量和循环特性主要受吸附剂本身的特性 (活性成分种类、制备方式、载体材料、孔隙特性等) 和空气碳捕集和热再生时的反应条件 (反应温度、相对湿度、气体流量等) 影响。钾基吸附剂在碳酸化过程中, 其活性组分 K₂CO₃ 会与气态的 CO₂ 和 H₂O 发生反应。该气固反应包括气态 CO₂ 和 H₂O 扩散至吸附剂外表面、经吸附剂内部孔道扩散至内表面的传质过程, 和被吸附剂表面中的活性组分吸附的反应过程。

为深入探究制得的 6 种吸附剂及载体 ZrO₂ 的微观特性, 对其进行了氮吸附测试。通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法测算比表面积, 孔体积则通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法得出。测试结果如图 7 所示。其中载体 ZrO₂ 的比表面积和孔体积分别为 12.3 m²/g 和 49 mm³/g, 浸渍后的 KZ 吸附剂分别减少了 9.63 m²/g 和 43 mm³/g。5 种改性吸附剂的比表面积分别为 9.52 m²/g、9.60 m²/g、21.90 m²/g、8.60 m²/g 和 9.67 m²/g, 孔体积分别为 41.04 mm³/g、42.61

mm³/g、76.05 mm³/g、37.02 mm³/g 和 42.09 mm³/g。相比 ZrO₂ 载体, KZ、KZT、KZKC、KZSi、KZSiH 吸附剂的比表面积和孔体积皆有所下降, 原因是 ZrO₂ 载

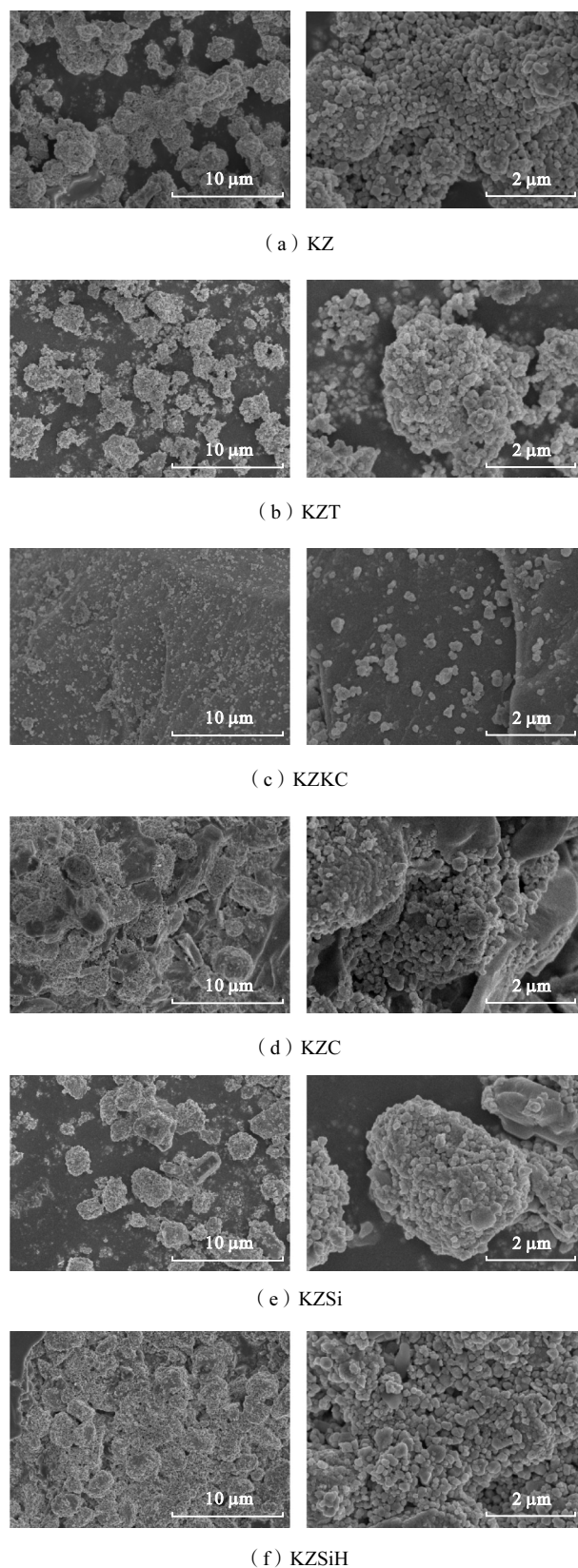


图 6 6 种吸附剂的 SEM 图像
Fig.6 SEM images of 6 adsorbents

体的孔道被 K_2CO_3 及掺杂剂所填充, 而 AC 具有较高的比表面积与孔体积, 所以 KZC 的比表面积与孔体积高于其余 5 种吸附剂, 但 AC 密度较小, 同样的质量下体积较其他掺杂剂大, 结合 SEM 图中的黏稠结构, 说明 AC 的掺杂对 ZrO_2 的催化作用产生了抑制。

为了保证活性组分 K_2CO_3 的含量恒定, 加入的掺杂剂导致 ZrO_2 载体含量相应减少, $Na_2ZrO \cdot (SiO_4)_2$ 填充载体的表面和孔道相比其他吸附剂更多, 孔道堵塞, 微观结构恶化, 影响活性成分和反应气体的气固反应, 不利于 ZrO_2 的催化作用, 甚至可能对碳酸化反应产生抑制; $C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$ 的掺杂并没有牺牲孔隙结构, 比表面积和孔体积与未改性前基本相同, 对吸附剂微观结构造成的影响最小; 而其表现出更高的 CO_2 吸附能力和更快的反应速率, 说明吸附量的提升并不是因为比表面积和孔体积的提高, 而是全氟烷基硅烷本身促进了 K_2CO_3/ZrO_2 吸附剂的碳酸化反应, 可能是因为 $C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$ 的掺杂能促使更多的 K_2CO_3 参与反应. 通过本文的对比可以发现, 掺杂剂种类对吸附剂碳酸化反应特性有显著影响. 综上, 选用的掺杂改性方法需要在保持 ZrO_2 催化作用的基础上提升碳酸化反应活性, 才能实现吸附量的增加。

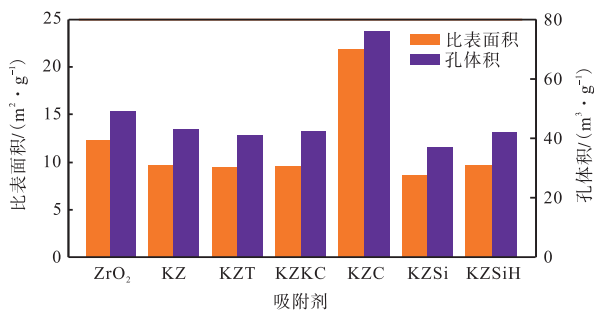


图7 ZrO_2 和负载后吸附剂的比表面积与孔体积

Fig.7 Specific surface area versus pore volume of ZrO_2 and loaded adsorbent

3 结论与展望

(1) 以 K_2CO_3 为活性组分, 微米级 ZrO_2 为载体的复合吸附剂成功实现了较低吸附温度和再生温度下的直接空气捕集. $Na_2ZrO \cdot (SiO_4)_2$ 、AC、 TiO_2 的掺杂改性对 K_2CO_3/ZrO_2 复合吸附剂的吸附量有负面作用; KCl 的掺杂对吸附量的提升作用较小; 而 $C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$ 的掺杂改性使 K_2CO_3/ZrO_2 吸附剂的吸附量提升了 56%, 碳酸化转化率达到 47%, 相比改性前提升了约 17%; 且 $C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$ 的掺杂并没有牺

牲孔隙结构, 改性吸附剂表现出更高的 CO_2 吸附能力和更快的反应速率, 提升了直接空气捕集的经济性。

(2) 本文制备的 KZ 吸附剂虽然由于 ZrO_2 的催化作用成功降低了反应能垒, 实现了制备过程的简化和再生温度的降低, 但微米级 ZrO_2 比表面积和孔体积都较小, 在保持 ZrO_2 催化性能的同时可以采用低成本成型方法增加其比表面积和孔体积, 负载更多的活性组分提高其吸附量; 对载体 ZrO_2 进行表面改性, 使其表面被赋予更多羟基的方法有待进一步探究, 以期进一步提高直接空气捕集的经济性和热效率。

总体而言, 关于用于直接空气捕集的钾基 CO_2 吸附剂的研制, 吸附剂的成本、吸附量的提升和碳捕集的能耗控制还有待进一步探索。

参考文献:

- [1] 黄琳斌, 张黎明, 龙军, 等. 制图尺度对 CO_2 浓度升高情景下旱地土壤有机碳模拟的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54(3): 624-637.
Huang Linbin, Zhang Liming, Long Jun, et al. Effects of mapping scale on simulation of soil organic carbon in upland in the scenario of elevated CO_2 [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(3): 624-637 (in Chinese).
- [2] Baker H S, Millar R J, Karoly D J, et al. Higher CO_2 concentrations increase extreme event risk in a 1.5 °C world[J]. *Nature Climate Change*, 2018, 8(7): 604.
- [3] 苏勃, 高学杰, 效存德. IPCC《全球 1.5 °C 变暖特别报告》冰冻圈变化及其影响解读[J]. 气候变化研究进展, 2019, 15(4): 395-404.
Su Bo, Gao Xuejie, Xiao Cunde. Interpretation of IPCC SR1.5 on cryosphere change and its impacts[J]. *Climate Change Research*, 2019, 15(4): 395-404 (in Chinese).
- [4] Sanz-Perez E S, Murdock C R, Didas S A, et al. Direct capture of CO_2 from ambient air[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 11840-11876.
- [5] 王鼎, 张杰, 杨伯伦, 等. 直接空气捕集 CO_2 典型工艺分析及技术经济研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(S1): 215-221.
Wang Ding, Zhang Jie, Yang Bolun, et al. Research progress of typical process analysis and techno-economic research on direct air capture of carbon dioxide[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(S1): 215-221 (in Chinese).
- [6] Shi X Y, Xiao H, Azarabadi H, et al. Sorbents for the direct capture of CO_2 from ambient air[J]. *Angewandte*

- Chemie-International Edition*, 2020, 59(18): 6984-7006.
- [7] Goeppert A, Czaun M, May R B, et al. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(50): 20164-20167.
- [8] D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials[J]. *Angewandte Chemie(International Edition in English)*, 2010, 49(35): 6058-6082.
- [9] Wang Q A, Luo J Z, Zhong Z Y, et al. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(1): 42-55.
- [10] Giancarlo P C, Stefan L. Strategies to enhance carbon dioxide capture in metal-organic frameworks[J]. *Chem-PlusChem*, 2020, 85(3): 538-547.
- [11] Liang Y Z. *Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using Regenerable Sodium-Based Sorbents*[M]. Louisiana: PrProQuest LLC, 2003.
- [12] 王彦霖, 贾里, 梅雪松, 等. 负载型钾基吸附剂的CO₂吸附机理及失效特性[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(11): 98-104.
- Wang Yanlin, Jia Li, Mei Xuesong, et al. CO₂ adsorption mechanism of potassium-based adsorbents with different supports[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 42(11): 98-104 (in Chinese).
- [13] Lee S C, Kwon Y M, Park Y H, et al. Structure effects of potassium-based TiO₂ sorbents on the CO₂ capture capacity[J]. *Topics in Catalysis*, 2010, 53: 641-647.
- [14] Veselovskaya J V, Derevschikov V S, Shalygin A S, et al. K₂CO₃-containing composite sorbents based on a ZrO₂ aerogel for reversible CO₂ capture from ambient air[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 310: 110624.
- [15] Wu Y, Cai T, Zhao W, et al. First-principles and experimental studies of [ZrO(OH)]⁺ or ZrO(OH)₂ for enhancing CO₂ desorption kinetics—imperative for significant reduction of CO₂ capture energy consumption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(36): 17671-17681.
- [16] Chen H, Zhao C, Yu W. Calcium-based sorbent doped with attapulgite for CO₂ capture[J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 67-74.
- [17] Al-Jeboori M J, Fennell P S, Michaela N, et al. Effects of different dopants and doping procedures on the reactivity of CaO-based sorbents for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(11): 6584-6594.
- [18] Sun R, Li Y, Liu H, et al. CO₂ capture performance of calcium-based sorbent doped with manganese salts during calcium looping cycle[J]. *Applied Energy*, 2012, 89(1): 368-373.
- [19] 董伟, 陈晓平, 吴焯. TiO₂掺杂对Na₂CO₃/Al₂O₃吸收剂CO₂捕捉性能的影响[J]. *化工学报*, 2014, 65(9): 3617-3625.
- Dong Wei, Chen Xiaoping, Wu Ye. Effect of TiO₂ dopant on CO₂ capture performance of Na₂CO₃/Al₂O₃[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(9): 3617-3625 (in Chinese).
- [20] Chen T, Hu J, Wang K, et al. Specifically adsorbed anions enhance CO₂ electrochemical reduction to CO over a gallium catalyst in organic electrolytes[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17784-17790.
- [21] Zhao C, Guo Y, Li C, et al. Carbonation behavior of K₂CO₃/AC in low reaction temperature and CO₂ concentration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 524-530.
- [22] 宋苗苗, 郭梅婷, 蔡东仁, 等. 基于稻谷壳模板制备层状硅酸盐催化剂用于CO₂加氢反应[J]. *化学反应工程与工艺*, 2022, 38(4): 318-328, 347.
- Song Miaomiao, Guo Meiting, Cai Dongren, et al. Preparation of phyllosilicate catalysts using rice husk as template for CO₂ hydrogenation[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2022, 38(4): 318-328, 347 (in Chinese).
- [23] Kujawa J, Kujawski W, Koter S, et al. Efficiency of grafting of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ powders by perfluoroalkylsilanes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2013, 420: 64-73.
- [24] Bangi U K H, Park C S, Baek S, et al. Sol-gel synthesis of high surface area nanostructured zirconia powder by surface chemical modification[J]. *Powder Technology*, 2013, 239: 314-318.
- [25] Zhao C W, Guo Y F, Li C H, et al. Removal of low concentration CO₂ at ambient temperature using several potassium-based sorbents[J]. *Applied Energy*, 2014, 124: 241-247.
- [26] Polanyi M. Potential theory of adsorption[J]. *Science*, 1963, 141(3585): 1010-1013.
- [27] Gregg S J, Sing K S. Adsorption, surface area, and porosity[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1967, 114(11): 279Ca.