

# 二氧化碳吸收/吸附剂研究进展

吕晓娟\*

(华北电力大学环境科学与工程学院,河北保定071003)

**摘要:**综述了目前正在研究的各种二氧化碳分离技术。根据分离技术原理的不同,对吸收法、吸附法及膜分离法等技术进行了分类讨论。对于吸收法根据吸收剂的使用温度分为高温吸收剂和低温吸收剂进行了分类综述;根据使用材料的不同对吸附剂做了详尽的评述;并且展望了二氧化碳分离技术的未来发展趋势,提出了鉴于目前任何单一方法都不能满足燃煤电厂烟气治理的要求,应该综合各种技术的优点,制造吸附容量更高、选择性更强的复合材料,如吸附剂浸渍有机胺吸收液来提高吸附剂的选择性和吸附容量,膜材料浸渍胺的水溶液,多孔聚合物浸渍有机溶液,以及一些新型结构的吸收剂如离子溶液和金属有机骨架等等。

**关键词:**二氧化碳;减排;吸收法;吸附剂;膜分离技术

**中图分类号:**TQ028

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)03-0045-05

## Progress of separation of carbon dioxide

LU Xiao-juan\*

(School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

**Abstract:** All kinds of available CO<sub>2</sub> separation technologies are reviewed in this paper. Based on the principles of various separation technologies such as absorption, adsorption and membrane separation are discussed. Owing to the application temperature, absorption materials are categorized into high-temperature absorbent and low-temperature absorbent and their latest progress are performed. For the adsorption, different materials such as activated carbon, zeolite and MOFs, etc., are discussed thoroughly. The trend of CO<sub>2</sub> separation in the future is put forward as well. Since any single method cannot satisfy the requirement of coal-fired power plant, the advantages of all the available methods is proposed to be integrated to deal with the CO<sub>2</sub> separation, including adsorbents impregnated with amine, membrane impregnated with amine, porous polymer impregnated with organic solvents and some absorbents with new structure such as ionic liquids and metal organic frames.

**Key words:** carbon dioxide; emission reduction; absorption; adsorption; membrane separation

近年来,由于温室效应引发的全球性的气候问题正在引起世界各国的高度重视。CO<sub>2</sub>是引起温室效应的主要气体之一,全世界每年排放的CO<sub>2</sub>量高达200亿t。其中约有75%来自于化石燃料燃烧,而现有电厂的CO<sub>2</sub>排放量贡献了全世界总排放量的40.6%。鉴于煤、石油、天然气等化石能源在现在及未来相当长的一段时间内仍将作为社会发展所需的主要能源,因而实现CO<sub>2</sub>排放量大、密集的燃煤电厂减排将是实现CO<sub>2</sub>减排的关键。电厂烟气具有高流量(主流300MW机组为120万m<sup>3</sup>/h左右)、高流速、高烟温(静电除尘器后130℃左右)、相对较低CO<sub>2</sub>体积分数(12%~15%)复杂烟气共存成分(含有颗粒物、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和HCl)等特点,分离难度较大。

目前二氧化碳的分离技术主要有吸收法、吸附法、膜分离法及低温冷冻法、生物性回收分离技术等。

## 1 吸收法

### 1.1 低温吸收剂

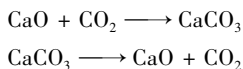
溶剂吸收的原理是利用碱性溶液对酸性气体CO<sub>2</sub>在吸收塔内进行溶解捕获,再通过脱析作用完成CO<sub>2</sub>的分离和溶剂的再生。目前使用的传统溶剂主要有醇胺,这些溶剂吸收率高,不受CO<sub>2</sub>含量的限制,技术上较成熟,但是有机溶剂对设备的腐蚀性强,易发泡,溶剂再生耗能大,易与其他酸性气体如SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>等发生不可逆反应,氨水存在逃逸等问题,而且使用温度一般要求低于100℃,因而需要对温度较高的烟道气(低温过热器出口烟气温度在600℃以上,经过省煤器、空气预热器热交换后,出口烟气温度也控制在140℃左右)进行降温处理,增加了发电过程的能耗。

离子液体(ILs)是一类新型溶剂,CO<sub>2</sub>能与之发生强相互作用,在其中具有很高的溶解度,吸收

CO<sub>2</sub> 的反应过程中几乎没有挥发性物质产生,在循环反应过程中离子液体的质量几乎没有损失,吸收效率高。应用于 CO<sub>2</sub> 吸收的 ILs 有咪唑类、胍类、氨基酸类。通过对离子液体进行胺基化和聚合,可以促进 CO<sub>2</sub> 的吸收。相对于醇胺类的溶剂来说,利用离子液体捕集 CO<sub>2</sub> 可以使能量消耗从 30% 降到 16%<sup>[1]</sup>。其缺点是离子液体黏度太大不利于传质。

## 1.2 高温吸收剂

CO<sub>2</sub> 是酸性气体,容易吸附在略带碱性的氧化物表面,如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、ZrO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O 等。这类吸附剂对 CO<sub>2</sub> 具有良好的吸附性能,且反应生成的碳酸盐高温条件下能重新生成金属氧化物和 CO<sub>2</sub>,从而实现了 CO<sub>2</sub> 的捕获和吸收剂的循环利用。以氧化钙为例,金属氧化物吸收 CO<sub>2</sub> 的反应如下:

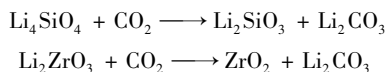


CaO 的理论吸附量可达 78.6%,吸收容量较高而且耐磨性好。但是其高温(550 ~ 700℃)吸收过程中生成的 CaCO<sub>3</sub> 会包裹在 CaO 颗粒的表面,阻止 CO<sub>2</sub> 与 CaO 进一步反应,降低吸收剂的效率。同时,高温(800 ~ 900℃)解析过程也会造成 CaO 颗粒的进一步烧结,引起表面积和孔隙率减少,降低吸收剂的转化效率。利用锆、钾、硅等可以对其改性来提高钙基吸收剂的循环转化率。同时也有一些对吸收剂的结构进行改性的研究,比如 Barker<sup>[2]</sup>认为是在 CaO 表面形成的 22 nm 厚的 CaCO<sub>3</sub> 产物层阻止了 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的进一步反应,提出若使用 22 nm 以下的 CaO 颗粒可以达到化学当量的理想转化率。Li 等<sup>[3]</sup>采用一种不与 CO<sub>2</sub> 发生反应的惰性物质作为孔隙的支撑体,所制备的 CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> 吸收剂具有较高的孔隙率、表面积和抗烧结能力,经过 50 次循环吸收反应后,这种吸收剂的吸收能力仍保持在

40% 以上。Yi 等<sup>[4]</sup>发现具有氧空位的材料易于 CO<sub>2</sub> 的扩散。

对于钙基吸收剂的研究今后主要集中在提高 CaO 反应性,可采用的主要策略包括<sup>[5]</sup>:①水蒸汽处理吸收剂以增加表面积和孔隙率;②掺杂杂质原子;③预热处理;④采用纳米材料;⑤采用多孔惰性支撑体;⑥复合材料等。

锂基吸收剂是另一种正在受到广泛研究的高温吸收剂,其中 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 和 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 是目前研究最多的,它们与 CO<sub>2</sub> 的反应过程是可逆的:



目前许多研究者通过采用不同的合成方法和掺杂不同金属元素对 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 和 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 进行改性,以提高吸附容量并降低吸附时间。Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸收 CO<sub>2</sub> 的速度快但是单位质量 CO<sub>2</sub> 吸收率低,需要大量的吸收剂;与 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 相比, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 的吸收速度慢,材料的合成温度高,合成时间长。LiCuO<sub>2</sub> 吸收 CO<sub>2</sub> 的反应也是一个可逆反应,其理论吸附量相比于 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 和 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 最大,可达 40.1%。目前对其研究还比较少,是一种潜在的 CO<sub>2</sub> 高温吸收剂。

此外,其他的材料如介孔 MgO-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合物的热稳定性比较好,在 700℃ 以下介孔孔道不会坍塌,孔隙发达,也可以用作高温吸收剂。介孔纳米 CuO 在室温、常压下 CO<sub>2</sub> 吸附容量可以达到 75 mg/g<sup>[6]</sup>。

## 2 吸附法

吸附法的原理是利用固态吸附剂对原料混合气中的 CO<sub>2</sub> 进行选择性的可逆吸附来分离回收 CO<sub>2</sub>。常用吸附剂有多孔炭、沸石、硅基介孔材料、金属有机骨架(MOFs)、多孔聚合物材料(结晶、无定形)和类水滑石化合物等。

catalysts in the catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters and sewage sludges [J]. *Environmental Technology*, 2010, 31 (13):1441 - 1447.

[27] Jing G, Luan M, Chen T. Wet peroxide oxidation of oilfield sludge [J/OL]. (2011-06-15). *Arabian Journal of chemistry*http://dx.doi.org/10.1016/j.arabj.2011.06.008.

[28] Pinhos S, Almeida M F, Ferreira M J. Pressure wet hydrogen peroxide oxidation of chromium sludge[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2002, 86(6):257 - 262.

[29] Jing G, Luan M, Kong L. Removing organic compounds from oily sludge [J]. *Energy & Environment*, 2012, 23(5):771 - 780. ■

(上接第 44 页)

[23] Harada Y, Yamasaki K. Treatment of wastewater and sludge by a catalytic wet oxidation process [J]. *Desalination*, 1994, 98 (1/2/3):27 - 39.

[24] Song J J, Takeda N, Hiraoka M. Anaerobic treatment of sewage sludge treated by catalytic wet oxidation process in upflow anaerobic sludge blanket reactors [J]. *Water Science & Technology*, 1992, 26(3/4):867 - 875.

[25] Bernardi M, Cretenet D, Deleris S, et al. Performances of soluble metallic salts in the catalytic wet air oxidation of sewage sludge [J]. *Catalysis Today*, 2010, 157(1/2/3/4):420 - 424.

[26] Besson M, Descorme C, Bernardi M, et al. Supported noble metal

## 2.1 多孔炭

具有高比表面积、大孔容、优异化学及热稳定性的多孔炭材料在高压条件下具备很强的吸附能力。活性炭的来源广泛,价格便宜,可满足工业化的要求。但是不同原料制备的多孔炭的 $\text{CO}_2$ 吸附容量差异很大,与活性炭的孔径和孔分布有着直接的关系。目前研究的活性炭材料主要包括粉末状木炭基超级活性炭(25℃、3.5 MPa压力下, $\text{CO}_2$ 吸附容量可达25 mmol/g),颗粒状煤基活性炭( $\text{CO}_2$ 吸附容量仅7 mmol/g),石油沥青基超级活性炭(KOH化学活化方法制备的在25℃、5.0 MPa压力下吸附量可分别达36、47 mmol/g)<sup>[7]</sup>及土豆淀粉类活性炭等。水热法碳化生物质废料得到的活性炭在10 kPa压力下,0℃时的吸附容量可以达到1.45 mmol/g<sup>[8]</sup>。虽然高压下这类活性炭材料的吸附容量较高,但是在低 $\text{CO}_2$ 分压下它们的吸附量却低了1个数量级之多。因此,提高活性炭材料在低分压下的吸附能力以及分离选择性是目前研究的重点。目前采取的主要方法包括高温氮化、浸渍胺基化合物等。

此外采用结构完全不同的碳分子筛和纳米碳管也可作为提高炭基吸附剂吸附性能的另一有效的途径<sup>[9]</sup>。尽管碳纳米管表现出相当好的 $\text{CO}_2$ 吸附性能,由于其制备价格较高,不适合大规模的应用。

## 2.2 沸石

沸石分子筛具有大的比表面积(1 000  $\text{m}^2/\text{g}$ )和丰富的微孔结构;分子筛孔径均匀,并与普通分子大小接近;分子筛内表面高度极化,有强大的静电场。这些性质使得沸石分子筛成为优良的吸附剂,特别是对极性小分子有强烈的吸附能力。

众多研究者对许多沸石如X、Y、A、 $\beta$ 、ZSM、CHA等进行了广泛的研究。Siriwardabe等<sup>[10]</sup>报道了在25℃、1 MPa  $\text{CO}_2$ 分压条件下,沸石13X和4A的 $\text{CO}_2$ 吸附容量分别为3.64、3.07 mmol/g。利用碱金属或碱土金属对沸石进行离子交换可以改变沸石的吸附特性,同时发现金属离子的半径可以影响沸石的吸附容量。利用有机胺(如MEA)浸渍或者接枝沸石,可以使沸石的吸附性能发生显著的变化,使其由物理吸附转化为以氨基为活性中心的化学吸附,在提高气体吸附量的同时,可明显提高 $\text{CO}_2$ 对 $\text{CH}_4$ 和 $\text{N}_2$ 等的选择性。和单一的活性炭蜂窝体相比,活性炭蜂窝体和沸石13X复合吸附剂可以吸收双倍的 $\text{CO}_2$ <sup>[11]</sup>。Banerjee等<sup>[12]</sup>发现 $\text{CO}_2$ 低压下吸附量跟表面基团的极性强弱有直接关联,强极性基

团— $\text{NO}_2$ 的ZIF-78及ZIF-82(—CN)比其他ZIF显示出更好的选择性。

沸石的吸附能力随着温度升高而急剧下降,当吸附温度超过200℃时,沸石对 $\text{CO}_2$ 吸附能力则消失。此外,沸石作为 $\text{CO}_2$ 吸附剂的最大缺点是吸水性强,不适宜在含水环境作为 $\text{CO}_2$ 吸附剂使用。

## 2.3 硅基吸附剂

介孔硅分子筛凭借其大的比表面积(>1 000  $\text{m}^2/\text{g}$ )、发达的孔隙结构及孔径大小连续可调等特点正在得到广泛的研究。其中MCM-41和SBA-15系列是应用于 $\text{CO}_2$ 吸附研究最多的介孔硅分子筛,研究的重点是利用胺基来修饰改性MCM-41和SBA-15。引入胺基的方法主要有浸渍、接枝或者简单的涂覆及填充孔隙等。

Xu等<sup>[13]</sup>使用胺基浸渍的介孔硅分子筛来分离 $\text{CO}_2$ 。他们利用PEI浸渍水热合成法制备的MCM-41得到了孔径只有2.8 nm的MCM-41-PEI分子筛。当PEI负载为质量分数75%时,MCM-41-PEI在75℃,纯 $\text{CO}_2$ 气氛中的吸附容量为3.02 mmol/g。不同于传统的活性炭及沸石吸附剂,PEI浸渍的MCM-41的吸附容量随着温度升高而增加。他们对于MCM-41-PEI在模拟烟气(14.9%  $\text{CO}_2$ /4.25%  $\text{O}_2$ /80.85%  $\text{N}_2$ )中的稳定性及性能做了一系列的研究,发现当温度高于100℃时吸收剂的循环吸附性能不稳定;当烟气中水蒸汽含量低于 $\text{CO}_2$ 含量时,水蒸汽的存在有利于对 $\text{CO}_2$ 的吸附。Franchi等<sup>[14]</sup>用DEA浸渍具有大孔径及孔容的MCM-41,得到的吸收剂具有比DEA浸渍的沸石13X更好的循环稳定性。离子型表面活性剂的参与可以提高MCM-41-TEPA的 $\text{CO}_2$ 吸收容量,在5%  $\text{CO}_2$ 气氛中,浸渍了质量分数50% TEPA的MCM-41的吸收容量可达4.16 mmol/g<sup>[15]</sup>。使用有机胺浸渍的吸附剂的吸附等温热都会提高,Watabe等<sup>[16]</sup>发现AEAPS改性的介孔硅MSU-H具有较低的吸附等温热,从而使吸附剂的再生变得容易。

Son等<sup>[17]</sup>研究了一系列的质量分数50% PEI浸渍的介孔硅,所有浸渍了PEI的介孔硅和纯PEI相比,展现了更好的吸附动力以及更高的吸收容量及稳定性。Ma等<sup>[18]</sup>报道了在75℃、 $\text{CO}_2$ 分压为15 kPa时吸收容量为3.18 mmol/g的质量分数50% PEI浸渍的SBA-15吸收剂,此吸收剂的容量比之前报道的MCM-41-PEI高出了50%。

Qi等<sup>[19]</sup>制得了一种使用PEI和TEPA浸渍的特别设计的介孔胶囊。这种材料在75℃,0.1 MPa

干燥的  $\text{CO}_2$  条件下的  $\text{CO}_2$  吸附容量为 6.6 mmol/g, 而在 10%  $\text{CO}_2$  的模拟烟气中, 75℃ 时的  $\text{CO}_2$  吸附容量达到 7.9 mmol/g。这种介孔胶囊对  $\text{CO}_2$  的捕获非常快, 可以在几分钟内达到最大容量的 90%。回收温度可以在 100℃ 实现并且在 50 次循环内有很好的循环稳定性。

除了利用浸渍的方法引入有机胺对介孔硅进行表面改性之外, 接枝是另外一种对介孔硅进行改性的方法。Chaffee 课题组成功制备了一系列胺丙基接枝的六边形介孔硅 (HMS) [20], 所制备的材料具有很高的比表面积且在表面含有不同含量的胺基, 能够可逆地吸收解析更多的  $\text{CO}_2$ 。这些  $\text{CO}_2$  吸收材料都表现出很好的吸附动力学, 能够在 4 min 达到平衡, 在 20℃、干燥的 90%  $\text{CO}_2$ /10% Ar 气氛中, 最大的  $\text{CO}_2$  吸附容量可达 1.66 mmol/g。实验证明, 介孔硅表面功能化的程度取决于基体的形貌 (如可利用的表面、气孔的形状及容量)、试剂的扩散以及表面羟基的浓度等。

综合所有的研究发现, 在介孔硅表面接枝胺基官能团可以提高对  $\text{CO}_2$  的吸附容量, 但是达到平衡的吸附容量却没有胺浸渍的介孔硅高。

## 2.4 金属有机骨架

MOFs 可以通过金属离子与有机骨架配位自组装对孔道表面性质进行调控来增强对  $\text{CO}_2$  的吸附亲和力, 因而在吸附领域得到越来越多的关注。

Yaghi 课题组制备的 MOF-210 的比表面积为 6 240  $\text{m}^2/\text{g}$ , 在室温, 5.0 MPa 压力下,  $\text{CO}_2$  的吸附容量可达 2 400 mg/g, 是目前最高的。Ni-MOF74 在 25℃, 10 kPa  $\text{CO}_2$  分压条件下,  $\text{CO}_2$  的吸收容量为 3.28 mmol/g [21], 高于同等条件下的沸石, 而且在潮湿的环境中还能保持比较高的  $\text{CO}_2$  吸收容量。还有一些针对锆基 MOFs 的研究, Zr-MOFs 展示出了良好的稳定性和  $\text{CO}_2$  吸附容量, 烟道中的杂质  $\text{O}_2$  和  $\text{SO}_2$  的存在对  $\text{CO}_2$  吸附选择性影响很小 [22]。

但是大多数金属骨架在常压下的吸附容量并不理想。因此很多研究者通过调节金属离子、有机桥键或者二者同时来改性 MOFs, 提高其选择性及常压吸附容量。对于金属离子来说, 创造裸露的金属节点是一个有效的办法。Britt 等 [23] 制备的具有裸露的 Mg 节点的 Mg-MOF-74 的吸附选择性很高, 在 20%  $\text{CO}_2$ / $\text{CH}_4$  中, 只吸附  $\text{CO}_2$ , 而且其动态吸附容量在多孔材料中是最高的。同时也可以利用有机胺对这些金属节点进行改性来提高材料的吸附性能。Demessence 等 [24] 用乙二胺对 Cu-BTtri 进行改

性, 其在低分压下  $\text{CO}_2$  的吸附容量非常高。Couck 等 [25] 通过使用有机胺对 MOF MIL-53(Al) 改性, 得到的材料既具有很好的选择性, 吸附容量也相当高。Bae 等 [26] 通过使用邻碳硼烷基 MOFs 和混合桥键的办法对 MOFs 的桥键进行改性, 得到的材料对于  $\text{CO}_2$  的选择性相比于  $\text{CH}_4$  较高。此外, 一些极性基团如  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$  和  $-\text{COOH}$  等的引入也可以对 MOFs 表面进行改性。

金属有机骨架的研究还是一个比较新的领域, 此种材料虽然在高压下的吸收容量很高, 但是常压下与其他吸附剂相比却很低。未来研究的方向将集中在稳定性、循环性能和具有竞争力的吸附性能等方面。

## 3 膜分离法

膜分离法是基于混合气体中  $\text{CO}_2$  与其他组分透过膜材料的速度不同而实现  $\text{CO}_2$  与其他组分的分离。按照膜材料的不同, 主要有聚合体膜、无机膜及正在发展中的混合膜等。最初应用于气体分离的聚合体膜材料主要是普通高分子聚合物, 如醋酸纤维膜、乙基纤维素膜、聚苯醚及聚砜膜、聚酰亚胺膜等。这些膜材料容易组装, 投资小, 但是缺点是不能工作在较高温度下 ( $> 150^\circ\text{C}$ ) 和腐蚀环境中。另外一类无机膜 (氧化铝、玻璃、氧化锆、钯合金等) 能够耐高温、腐蚀, 比较适合应用于电厂环境中。但是这些材料由于 Robeson 上限的存在, 很难兼具高选择性和高渗透率。

研究者正在尝试复合无机、有机膜或者结合膜材料和溶剂吸收法以克服使用单一膜材料的弱点。比如, Okamoto 等 [27] 将聚酰亚胺浸泡在胺的水溶液中来提高膜材料的渗透和分离性能。Kusakabe 等 [28] 报道了硅-聚酰亚胺杂化膜, 对  $\text{CO}_2$  的渗透系数提高了 1 个数量级,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的分离系数在 30、100℃ 时分别为 30、13。

## 4 结语

综合上述分析, 可以看出当前每一种  $\text{CO}_2$  捕集技术都存在各自的缺陷。

(1) 溶剂吸收法在应用过程中再生能耗高、吸收容量小, 且存在设备腐蚀等问题。

(2) 固体吸附剂吸附容量低、选择性差、受低温的限制且  $\text{CO}_2$  纯度不高。

(3) 膜分离法处理通量低、耐高温性能差、阻力大、渗透性和选择性难以兼顾。

燃煤电厂的烟气成分复杂,同时含有硫化物、氮化物、灰尘等杂质,CO<sub>2</sub>分压低(<15%),且温度较高、流量大,是一类比较难处理的气源,要求吸附剂具有较高的低压吸附容量和较好的选择性,以及良好的物理和化学性能以抵抗杂质气体的干扰。目前,任何单一的方法都不能满足电厂烟气分离的需求。未来CO<sub>2</sub>分离技术发展的总体趋势将是结合各种技术的优点,制造吸附容量更高、选择性更强的复合材料。比如前文中综述的吸附剂浸渍有机胺吸收液来提高吸附剂的选择性和吸附容量,膜材料浸渍胺的水溶液,多孔聚合物浸渍有机溶液,以及一些新型结构的吸收剂如离子溶液和金属有机骨架等。尤其电厂烟气的温度在100~150℃左右,前面所述的高温吸收剂和低温吸附剂都不能满足需求,需要开发此温度范围内高效的CO<sub>2</sub>吸附剂复合材料。

### 参考文献

- [1] Wappel D, Gronald G, Kalb R, *et al.* Ionic liquids for post-combustion CO<sub>2</sub> absorption[J]. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2010, 4: 486–494.
- [2] Barker R. The reversibility of the reaction  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  [J]. *J Appl Chem Biotechnol*, 1973, 23: 733–742.
- [3] Li Z S, Cai N S, Huang Y Y. Synthesis, experimental studies and analysis of a new calcium based carbon dioxide absorbent[J]. *Energy Fuel*, 2005, 19(4): 1447–1452.
- [4] Yi K B, Ko C H, Park J H, *et al.* Improvement of the cyclic stability of high temperature CO<sub>2</sub> absorbent by the addition of oxygen vacancy possessing material[J]. *Catal Today*, 2009, 146: 241–247.
- [5] Jacek P, Adam C, Robert P. Porous carbon material containing CaO for acidic gas capture: Preparation and properties [J]. *J Hazard Mat*, 2013, 263: 353–360.
- [6] Peng M M, Hemalatha P, Ganesh M, *et al.* Synthesis and characterization of novel mesoporous CuO and its application to CO<sub>2</sub> capture [J]. *Asian J Chem*, 2013, 25(17): 9941–9944.
- [7] Silverstre-Albero J, Wahby A, Sepulveda-Escribano A, *et al.* Ultra-high CO<sub>2</sub> adsorption capacity on carbon molecular sieves at room temperature[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(24): 6840–6842.
- [8] Hao W M, Bjorkman E, Lilliestrale M. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO<sub>2</sub> [J]. *Appl Energy*, 2013, 112: 526–532.
- [9] 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 Environ Sci*, 2011, 4: 42–55.
- [10] Siriwardane R V, Shen M S, Fisher E P, *et al.* Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon [J]. *Energy Fuel*, 2001, 15: 279–284.
- [11] Ribeiro R P P L, Grande C A, Rordrigues A E. Activate carbon honeycomb monolith-Zeolite 13X hybrid system to capture CO<sub>2</sub> from flue gases employing electric Swing adsorption[J]. *Chem Eng Sci*, 2013, 104: 304–318.
- [12] Banerjee R, Furukawa H, Britt D, *et al.* Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(11): 3875–3877.
- [13] Xu X, Song C, Andresen J M, *et al.* Novel polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Energy Fuel*, 2002, 16: 1463–1469.
- [14] Franchi R S, Harlick P J E, Sayari A. Applications of pore expanded mesoporous silica. 2. Development of a high-capacity, water tolerant adsorbent for CO<sub>2</sub> [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 8007–8013.
- [15] Yue M B, Sun L B, Cao Y, *et al.* Promoting the CO<sub>2</sub> adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 114: 74–81.
- [16] Watabe T, Yogo K. Isotherms and isosteric heats of adsorption for CO<sub>2</sub> in amine-functionalized mesoporous silicas [J]. *Separ Purif Techn*, 2013, 120: 20–23.
- [17] Son W J, Choi J S, Ahn W S. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 113: 31–40.
- [18] Ma X, Wang X, Song C. Molecular basket sorbents for separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from various gas streams [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5777–5783.
- [19] Qi G, Wang Y, Estevez L, *et al.* High efficiency nanocomposite sorbents for CO<sub>2</sub> capture based on amine-functionalized mesoporous capsules [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 444–452.
- [20] Delaney S W, Knowles G P, Chaffee A L. Hybrid mesoporous materials for carbon dioxide separation [J]. *Div Fuel Chem Am Chem Soc Prepr Symp*, 2002, 47: 65–66.
- [21] Yazaydin A O, Benin A I, Faheem S A, *et al.* Enhanced CO<sub>2</sub> adsorption in metal organic frameworks via occupation of open-metal sites by coordinated water molecules [J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 1425–1430.
- [22] Babaroo R, Jiang Y Q, Medhekar N V. Postcombustion CO<sub>2</sub> capture in functionalized porous coordination networks [J]. *J Phys Chem*, 2013, 117(51): 26976–26987.
- [23] Britt D, Furukawa H, Wang B, *et al.* Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2009, 106: 20637–20640.
- [24] Demessence A, D'alessandro D M, Foo M L, *et al.* Strong CO<sub>2</sub> binding in a water-stable, triazolate-bridged metal-organic framework functionalized with ethylenediamine [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8784–8786.
- [25] Couck S, Denayer J F M, Baron G V, *et al.* An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6326–6327.
- [26] Bae Y S, Mulfort K L, Frost H, *et al.* Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> using mixed-ligand metal-organic frameworks [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 8592–8598.
- [27] Okamoto K, Yasugi N, Kawabata T, *et al.* Selective permeation of carbon dioxide through amine-modified polyimide membranes [J]. *Chem Lett*, 1996, 25: 613–614.
- [28] Kusakabe K, Ichiki K. Preparation and characterization of silica-polyimide composite membranes coated on porous tubes for CO<sub>2</sub> separation [J]. *J Mem Sci*, 1996, 115: 65–75. ■