

DOI: 10.19666/j.rlfed.202501021

# 二氧化碳捕集及其原位甲烷化技术 研究进展

马花花<sup>1</sup>, 刘日新<sup>2</sup>, 赵明辉<sup>2</sup>, 宋婷婷<sup>1</sup>, 崔鹏俊<sup>1</sup>, 王露潞<sup>1</sup>, 郑浩<sup>1</sup>, 曾亮<sup>1</sup>

(1.天津大学化工学院, 天津 300354;

2.金风绿能化工(兴安盟)有限公司, 内蒙古 兴安盟 137499)

**[摘要]** 近年来, 碳捕集、利用与封存 (carbon capture utilization and storage, CCUS) 技术在减少 CO<sub>2</sub> 排放方面取得了显著进展, 但其高能耗和复杂的工艺流程限制了大规模推广应用。为提升能源利用效率, 集成二氧化碳捕集与利用 (integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization, ICCU) 技术逐渐成为研究的重点方向, 该技术通过双功能材料 (dual-functional materials, DFM) 实现 CO<sub>2</sub> 的捕集与原位转化, 直接将捕集的 CO<sub>2</sub> 高效转化为具有经济价值的化学品。与传统 CCU 技术相比, ICCU 技术大幅简化了 CO<sub>2</sub> 解吸、压缩和运输等步骤, 具有广阔的应用潜力。围绕 ICCU-甲烷化 (ICCU-Methanation, ICCU-Met) 技术, 首先系统介绍了 ICCU-Met 过程并从热力学角度分析了该技术实现 CO<sub>2</sub> 捕集与转化的可行性; 随后重点探讨了应用于该过程的双功能材料, 分析了其在 CO<sub>2</sub> 捕集能力、催化活性、稳定性等方面的表现; 并针对 ICCU-Met 技术面临的过程放大挑战, 分析了实际工业烟气条件、反应器设计及技术经济性等方面的问题; 最后总结了该技术的发展瓶颈, 并提出了未来可能的研究方向。

**[关键词]** 集成二氧化碳捕集与利用; 原位甲烷化; 双功能材料; 过程放大

**[引用本文格式]** 马花花, 刘日新, 赵明辉, 等. 二氧化碳捕集及其原位甲烷化技术研究进展[J]. 热力发电, 2025, 54(6): 1-16.  
MA Huahua, LIU Rixin, ZHAO Minghui, et al. Research progress of carbon dioxide capture and in-situ methanation technology[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 1-16.

## Research progress of carbon dioxide capture and in-situ methanation technology

MA Huahua<sup>1</sup>, LIU Rixin<sup>2</sup>, ZHAO Minghui<sup>2</sup>, SONG Tingting<sup>1</sup>, CUI Pengjun<sup>1</sup>,  
WANG Lulu<sup>1</sup>, ZHENG Hao<sup>1</sup>, ZENG Liang<sup>1</sup>

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China;  
2.Goldwind Green Energy Chemicals (Xing'an League) Co., Ltd., Xing'an League 137499, China)

**Abstract:** Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technology has made significant progress in reducing CO<sub>2</sub> emissions in recent years, but its large-scale application is hindered by high energy consumption and high complexity. To enhance energy utilization efficiency, integrated of carbon capture and utilization (ICCU) has emerged as a promising research focus. ICCU process enables the capture and in situ conversion of CO<sub>2</sub> via dual-functional materials (DFM), converting the captured CO<sub>2</sub> directly into economically valuable chemicals with high efficiency. Compared with the conventional CCUS technologies, ICCU significantly simplifies processes such as desorption, compression, and transportation, demonstrating substantial potential for large-scale application. This review focuses on ICCU-methanation (ICCU-Met) process, first providing a systematic introduction to the process and a thermodynamic analysis of its feasibility. Then, the DFMs used in ICCU-Met are discussed intensively, their performance is compared in terms of CO<sub>2</sub> capture capacity, catalytic activity, and stability. The review also critically examines the scaling-up challenges of ICCU-Met technology in practical

收稿日期: 2025-01-15 网络首发日期: 2025-04-17

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFB4104000); 内蒙古自治区重大创新平台 (基地) 建设科技支撑项目

Supported by: National Key Research and Development Program (2023YFB4104000); Major Innovation Platform (Base) Construction Science and Technology Support Project of Inner Mongolia Autonomous Region

第一作者简介: 马花花 (2000), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为二氧化碳的捕集和利用, 2022207506@tju.edu.cn.

通信作者简介: 曾亮 (1983), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为低碳能源化工, zengl@tju.edu.cn.

applications, including issues such as the effects of real-world flue gas conditions, reactor design, and economic feasibility. Finally, the review summarizes the developmental bottlenecks of this process and proposes potential research directions for the future.

**Key words:** integrated carbon capture and utilization; in-situ methanation; dual-functional materials; process scale-up

碳捕集、利用与封存 (carbon capture utilization and storage, CCUS) 技术作为应对气候变化、减少二氧化碳排放的重要手段,近年来受到学术界和产业界的广泛关注<sup>[1-2]</sup>,其核心流程是在工业生产或能源使用过程中,通过 CO<sub>2</sub> 捕集技术将 CO<sub>2</sub> 从烟气中分离,随后进行压缩、运输等,最后通过 CO<sub>2</sub> 转化技术将 CO<sub>2</sub> 转化为增值化学品或直接贮存。该技术为减少 CO<sub>2</sub> 排放提供了一条可行路径,但由于能源密集型特性和复杂的工艺流程,其在实际应用中面临着一些挑战和限制<sup>[3]</sup>。CCUS 技术涉及多个独立步骤,工艺流程长,系统设计、操作和维护难度较大,同时这种分步骤处理方式会导致该过程碳转化效率降低。其次,该过程能耗过高,从 CO<sub>2</sub> 捕集到压缩,再到运输,每个环节均为高能耗操作,使得整体工艺能效较低,显著增加了运行成本。最后,该过程中 CO<sub>2</sub> 运输和储存步骤可能存在泄漏风险,同时储存地的选择也受到地质条件等因素的限制。

集成二氧化碳捕集与利用 (integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization, ICCU) 技术作为一种新兴解决方案,大幅简化了工艺流程。如图 1 所示,相比于 CCUS 技术多个独立单元的操作,ICCU 技术通过双功能材料 (dual-functional materials, DFM) 实现了 CO<sub>2</sub> 的捕集与原位转化。该过程能够将捕集的 CO<sub>2</sub> 原位转化为增值化学品,省去了复杂的压缩、运输和储存等步骤,提升了能源利用效率,降低了操作难度和整体成本,同时消除了传统 CCUS 技术中因运输和储存带来的安全隐患<sup>[4]</sup>。

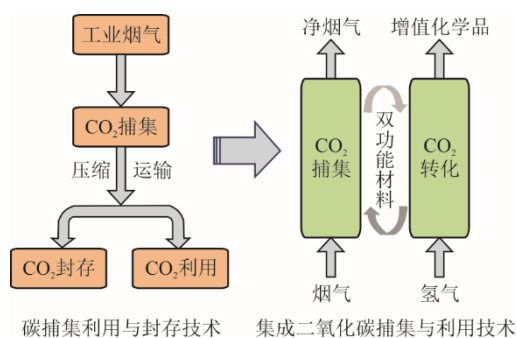


图 1 CCUS 和 ICCU 技术对比

Fig.1 Comparison between CCUS and ICCU technology

ICCU 技术常与甲烷化<sup>[5-7]</sup>、逆水煤气变换<sup>[8-9]</sup>、

干重整<sup>[10-11]</sup>等化学反应集成,以生产增值化学品。其中,甲烷 (CH<sub>4</sub>) 作为碳氢比最低、结构最简单的碳氢化合物,具有原料易得,燃烧产物清洁等优点,广泛应用于交通运输、家庭供暖和发电等领域。然而,传统甲烷生产主要依赖化石燃料的开采和利用,过程中会产生大量 CO<sub>2</sub> 排放,加剧气候变化<sup>[12]</sup>。ICCU-甲烷化 (ICCU-Methanation, ICCU-Met) 技术不仅有效实现了 CO<sub>2</sub> 捕集,同时简化了工艺流程,生成了高附加值的甲烷燃料,为实现全球气候目标提供了新的技术路径<sup>[13-15]</sup>。目前大量研究仍集中于实验室阶段,随着 CCUS 技术需求的增加,ICCU 技术未来有望在多个方面进一步发展应用<sup>[16-17]</sup>。

近年来,已有文献对 ICCU-Met 过程进行了分析和总结,但这些研究主要侧重于 ICCU 过程与不同化学反应的耦合<sup>[4,14,18-20]</sup>,重点关注双功能材料的开发及性能优化,缺乏对 ICCU-Met 技术的综合分析,尤其在热力学可行性、经济性评估及反应器设计等方面探讨较少。本文在前人研究基础上<sup>[7]</sup>,进一步拓展研究视角,系统性地从多个维度分析了 ICCU-Met 技术的可行性及应用潜力。首先,介绍 ICCU-Met 的基本过程与反应热力学,探讨该过程的热力学可行性。随后,从催化组分角度分析近几年 ICCU-Met 过程中双功能材料的研究进展,并讨论材料烧结、活性位点稳定性等问题。同时,阐述 ICCU-Met 过程中的反应机理,分析甲酸盐路径和羧基路径的差异。最后,从过程放大角度出发,结合反应器设计与经济性分析,深入探讨 ICCU-Met 技术过程放大中可能面临的技术挑战与解决思路,为进一步开发 ICCU 技术提供理论与实践指导。

## 1 ICCU-Met 过程概述

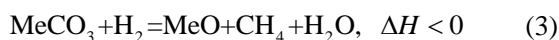
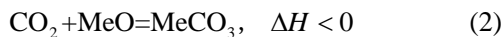
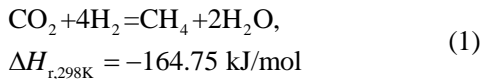
### 1.1 工艺介绍

经报道的 ICCU-Met 技术的工艺方案主要有 3 类<sup>[21]</sup>: 1) 将 CO<sub>2</sub> 捕集与转化分为 2 个独立单元,通过变温解吸释放已捕集的 CO<sub>2</sub>,并在单独的转化单元中完成 CO<sub>2</sub> 的甲烷化反应; 2) 将吸附剂和催化剂整合于同一反应器中,机械混合形成独立的床层或分层排列,通过气流和操作条件的切换,在吸附模式和转化模式间实现 ICCU 系统的高效运行;

3) 使用双功能材料将吸附和转化功能集成于同一单元中, 实现  $\text{CO}_2$  的捕集与转化。

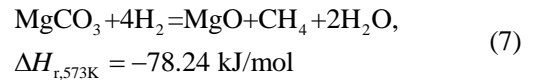
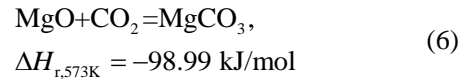
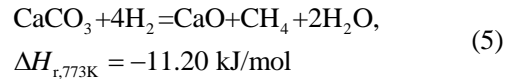
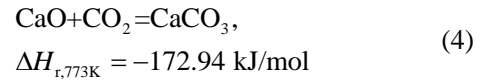
针对上述3个工艺过程, ICCU-Met 技术可采用恒温与变温2种策略。恒温策略工艺简单, 但需高性能材料支撑及捕集-转化温度协同。变温策略则在灵活性和性能匹配方面具有更大优势, 例如借助钙循环  $\text{CO}_2$  捕集技术<sup>[22]</sup>, 通过温度切换在不同反应阶段实现  $\text{CO}_2$  的高效捕集与转化, 协调高温环境下的碳捕集与中温条件下的甲烷化过程。此外, 低温碳捕集-中温转化为甲烷的策略模式也逐渐受到关注, 尤其适用于  $\text{CO}_2$  浓度较低的直接空气捕集场景。

目前研究最广泛的是第3类工艺方案, 该过程的核心是利用DFM来实现  $\text{CO}_2$  的吸附以及原位甲烷化。如式(1)所示,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  反应生成  $\text{CH}_4$  被称为 Sabatier 反应<sup>[23]</sup>, 该过程可以通过化学链这一新的工艺强化策略, 通过DFM的反应-再生循环分解为2个子反应(如式(2)、式(3)所示), 采用反应和分离耦合的方式实现 ICCU-Met 过程<sup>[24-25]</sup>。整个过程主要分为  $\text{CO}_2$  捕集和甲烷化2个阶段。在  $\text{CO}_2$  捕集阶段, 烟气通过DFM床层时  $\text{CO}_2$  被有效吸附, 需要确保  $\text{CO}_2$  的分离效率, 为下一阶段的化学转化奠定基础。在甲烷化阶段, 捕集到的  $\text{CO}_2$  在DFM的催化作用下与引入的  $\text{H}_2$  发生甲烷化反应, 生成  $\text{CH}_4$ , 从而完成  $\text{CO}_2$  的高效转化和资源化利用。



## 1.2 热力学分析

$\text{CO}_2$  吸附作为典型放热过程(式(4)、式(6)), 温度过高会抑制  $\text{CO}_2$  吸附或导致副产物生成, 而温度过低则可能降低反应速率, 影响转化效率。Dziva 等人<sup>[26]</sup>利用 HSC Chemistry 软件计算总结了不同吸附剂在常压下的吸附容量(图2), 研究发现,  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  及  $\text{Li}_2\text{O}$  具有较强吸附能力, 但综合考虑吸附容量和再生能量, 选择  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  作为吸附剂更适合实际应用。Sun 等人<sup>[14]</sup>总结了目前常见固体吸附剂在不同温度范围内的性能, 其中  $\text{CaO}$  具有更大吸附容量(8~15 mmol/g)和更广温度适用范围(300~700  $^\circ\text{C}$ ),  $\text{MgO}$  在 300~500  $^\circ\text{C}$  也具有较大吸附容量, 虽然  $\text{BaO}$ (600  $^\circ\text{C}$ )、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$ ( $<325$   $^\circ\text{C}$ ) 也展现出一定吸附能力, 但吸附容量较小, 适用性有限。故  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  被广泛用作  $\text{CO}_2$  吸附剂。



根据式(5)和式(7),  $\text{CO}_2$  甲烷化反应的加氢过程同样为放热反应, 温度升高会抑制甲烷的生成。

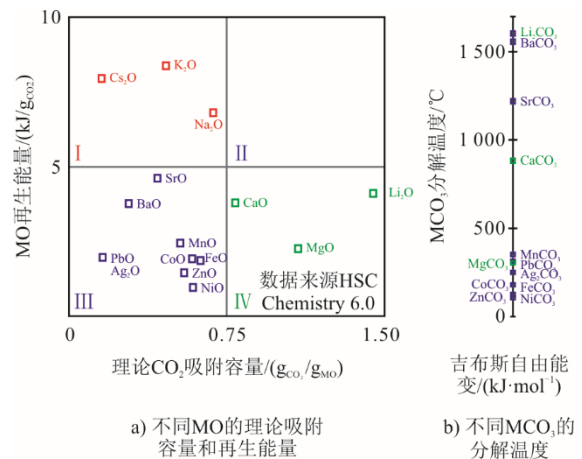


图2 不同材料的吸附性能与热稳定性  
Fig.2 Adsorption performance and thermal stability of different materials

利用 HSC Chemistry 软件探究不同吸附材料在加氢过程的热力学特性, 分析 25~1 000  $^\circ\text{C}$  范围内几种材料加氢生成甲烷过程的吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ ) 变化趋势, 如图3所示。

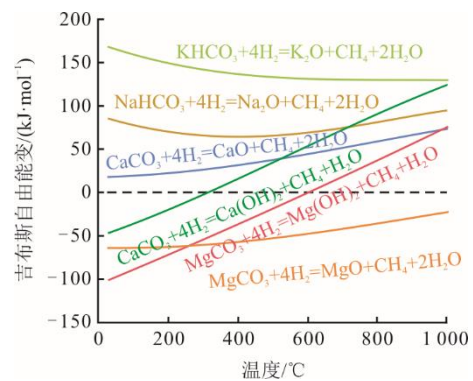


图3 常见吸附剂加氢甲烷化过程的吉布斯自由能变随温度的变化曲线  
Fig.3 Temperature dependence of Gibbs free energy change  $\Delta G$  in methanation for common adsorbents in ICCU

由图3可知, 当  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  加氢反应固体产物为氧化物时,  $\Delta G$  均大于0, 表明

其加氢生成甲烷在热力学上无法自发进行。原因在于其形成的碳酸盐/碳酸氢盐结构稳定性较高,往往在高温条件下才能分解,而生成甲烷的反应为放热反应,倾向于在低温环境下进行,反应温度的不匹配阻碍了 Na、K、Ca 等氧化物用于 ICCU-Met。相比之下,  $\text{MgCO}_3$  的加氢反应  $\Delta G$  在低于  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时均小于 0,且当反应产物为  $\text{MgO}$  时,在整个温度范围内  $\Delta G$  都小于 0,验证其甲烷化反应的热力学可行性。总的来说,  $\text{MgO}$  表现出显著的热力学优势和工艺适应性,是理想的 ICCU-Met 吸附剂材料。

同时,相较于  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  加氢反应的  $\Delta G$  更接近 0,且  $\text{CaCO}_3$  加氢固体产物为  $\text{Ca(OH)}_2$  的反应在低温条件 ( $<300\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下  $\Delta G$  小于 0,表明其用于甲烷化中热力学可行。另外,高压有利于热力学平衡向甲烷生成方向移动,实验研究也表明,提高氢气压力可以使气体产物中甲烷含量增加<sup>[27]</sup>。Shi 等人<sup>[27]</sup>研究了商用  $\text{CaCO}_3$  加氢生成  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  的条件,发现当氢气压力为  $0.10\text{ MPa}$  时,  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  的产率分别为 17.7%、81.4% 和 0.9%,而当氢气压力达到  $6.00\text{ MPa}$  时,  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  的产率分别为 1.2%、20.0% 和 78.8%。这为  $\text{CaO}$  基吸附剂在 ICCU-Met 技术中的应用提供了重要参考。

## 2 双功能材料研究进展

在 ICCU-Met 体系中,催化剂需要与吸附剂密切协同,既要实现高效  $\text{CO}_2$  捕集,又要在较低温度下完成甲烷化反应。因此,催化剂的种类、活性组分的分布以及与吸附剂的协同匹配均是决定 DFM 性能的关键因素。在  $\text{CO}_2$  甲烷化催化剂领域,现有研究已揭示了多种高效催化剂的性能及其应用潜力。Duyar 等人<sup>[28]</sup>研究了 Ru、Rh、Pt、Pd、Ni 和 Co 等不同金属催化剂在甲烷化反应中的性能,发现 Ru 基催化剂在较大温度范围内甲烷产率明显高于其他催化剂,展现出优异的催化活性。然而,鉴于贵金属的高成本,非贵金属催化剂在甲烷化反应中的应用也受到广泛关注<sup>[29]</sup>。其中, Ni 基催化剂在较高温度下(例如  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上)仍能实现稳定的甲烷生成<sup>[28]</sup>,且成本远低于 Ru 基催化剂。这些甲烷化催化剂的研究成果为 ICCU 体系 DFM 的设计提供了重要依据。结合过渡金属和贵金属催化剂的各自优势,选择 Ni 基和 Ru 基作为两类双功能材料进行分类研究,为 DFM 的设计提供不同的选择。

### 2.1 Ni 基 DFM

金属 Ni 凭借高催化活性、优良的选择性和低廉

的成本,已在  $\text{CO}_2$  甲烷化领域取得了显著进展<sup>[30]</sup>,同时, Ni 基 DFM 也被广泛研究和应用<sup>[31-32]</sup>。

Woo 等人<sup>[32]</sup>研究发现,在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下, 10% Ni/CaO 在 ICCU-Met 体系中表现出优异性能,在 5 个循环内  $\text{CO}_2$  捕集量在  $8.70\sim 9.24\text{ mmol/g}$  范围内保持稳定,  $\text{CH}_4$  产率亦稳定在  $8.70\sim 9.24\text{ mmol/g}$ ,且甲烷选择性能能够达到 100%。Zhou 等人<sup>[33]</sup>采用共沉淀法制备了二维层状 Ni-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,并在  $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  用于 ICCU-Met 工艺,研究发现在低于  $250\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下,该材料能够连续且几乎 100% 地捕集  $\text{CO}_2$ ,表现出优异的吸附性能。

表 1 总结了近几年 Ni 基双功能材料的开发进展及相关性能。Ni 基 DFM 在应用过程中面临颗粒聚集、催化剂烧结和活性位点覆盖等问题,导致其性能在循环过程中逐渐下降<sup>[32,34]</sup>。为稳定和提升 Ni 基 DFM 在 ICCU-Met 体系中的性能,许多研究通过掺杂第二金属或金属氧化物作为助剂抑制 Ni 颗粒的聚集和烧结,提高催化剂的热稳定性,同时还通过调控 Ni 的电子结构增强其还原性和活性。此外,引入助剂可提供额外活性位点,优化反应路径并降低活化能,进一步提升反应活性和选择性<sup>[35]</sup>。

首先,助剂可以作为结构助剂通过对 Ni 基 DFM 的结构进行优化以提升稳定性和活性。Ma 等人<sup>[36]</sup>通过掺杂不同的金属为活性金属 Ni 周围提供支撑和隔离作用,避免 Ni 颗粒聚集和烧结,增强 DFM 的热稳定性。研究采用金属氧化物 ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ,  $\text{M}=\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ ) 对 10% Ni/CaO 性能进行了改性,结果发现:未改性的 DFM 在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  循环过程中发生了聚集和烧结现象,经过 20 次循环后,  $\text{CH}_4$  产率从  $8.5\text{ mmol/g}$  下降至  $4.1\text{ mmol/g}$ ;在掺杂  $\text{ZrO}_2$  后反应性能得到了较大程度的提升,  $\text{CH}_4$  产率在 6~20 个循环中平均稳定在  $6.7\text{ mmol/g}$ ,且  $\text{CO}_2$  吸附能力仅略微下降(从  $9.9\text{ mmol/g}$  到  $9.0\text{ mmol/g}$ )。如图 4 所示<sup>[37]</sup>,研究表明  $\text{ZrO}_2$  的掺杂主要是通过形成稳定相  $\text{CaZrO}_3$  固溶体从而有效防止活性金属 Ni 的聚集,阻止材料的烧结,提高热稳定性<sup>[37]</sup>。

另一方面,助剂也可作为电子助剂通过改变 Ni 基 DFM 的氧化还原性提升反应性能。Nobakht 等人<sup>[38]</sup>发现:Co 的掺杂能显著提高 Ni 基催化剂的还原性,Co 助剂通过与 Ni 形成协同效应提升了 Ni 活性中心的电子密度,使 Ni 更易还原为金属态,并降低还原温度,从而显著提高催化剂在  $\text{CO}_2$  甲烷化反应中的活性;当  $\text{Co}_3\text{O}_4$  质量分数为 3% 时,该

材料在 450 °C 能实现 83.1% 的 CO<sub>2</sub> 转化率和 99.5% 的 CH<sub>4</sub> 选择性。Xiang 等人<sup>[39-41]</sup>发现, Mn 的加入对 Ni 还原性也有提高作用, 温度程序还原 (TPR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果表明, Mn 助剂不仅稳定了 Ni 的活性相, 还增加了 Ni 表面活性位点的

电子密度, 从而显著提高了甲烷化反应的选择性和反应速度。DFT 结果表明, Mn 的加入促进了 Ni(111) 表面的电子转移, 使更多电子从 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni (111) 表面转移至 CO<sub>2</sub> 分子, 有效促进了 CO<sub>2</sub> 的活化过程, 提高了整体甲烷化反应的选择性和效率。

表 1 ICCU-Met 过程 Ni 基双功能材料性能及反应条件总结  
Tab.1 Summary of Ni-based DFM performance and reaction conditions in ICCU-Met process

双功能材料	CO <sub>2</sub> 捕集 气体-温度	CO <sub>2</sub> 转化 气体-温度	CO <sub>2</sub> 吸附量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> 转化率/ %	CH <sub>4</sub> 产率/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> 选择性/ %	参考 文献
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> @Ni/CeO <sub>2</sub>	15% CO <sub>2</sub> -560 °C	100% H <sub>2</sub> -560 °C	5.40	96.00	5.00	96.00	[42]
Ni/CaZr(O)	15% CO <sub>2</sub> -600 °C	66.7% H <sub>2</sub> -600 °C	9.00	94.00	6.70	74.00	[36]
(Li-Na-K)NO <sub>3</sub> -MgO-Ni/CeO <sub>2</sub>	65% CO <sub>2</sub> -300 °C	5% H <sub>2</sub> -300 °C	2.74	40.00	1.10	89.00	[43]
1% Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO	15% CO <sub>2</sub> -550 °C	100% H <sub>2</sub> -550 °C	—	62.00	8.00	—	[34]
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaNO <sub>3</sub> -MgO	50% CO <sub>2</sub> -300 °C	100% H <sub>2</sub> -300 °C	2.50	90.00	2.70	95.00	[44]
5% Ni/CaO-P	15% CO <sub>2</sub> -550 °C	100% H <sub>2</sub> -550 °C	7.02	42.47	2.85	94.09	[6]
CeNiYMgCa	10% CO <sub>2</sub> +3% H <sub>2</sub> O-450 °C	40% H <sub>2</sub> -450 °C	11.00	—	10.50	—	[45]
10% Ni-30% Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1% CO <sub>2</sub> +10% O <sub>2</sub> -450 °C	100% H <sub>2</sub> -450 °C	0.39	46.00	15.30	97.00	[46]
10% Ni-8% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -8% CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10% CO <sub>2</sub> -280 °C	10% H <sub>2</sub> -520 °C	0.47	—	0.20	94.10	[47]
Ni-AMS-MgO	65% CO <sub>2</sub> -500 °C	50% H <sub>2</sub> -500 °C	1.86	79.00	1.37	85.00	[48]
Ni <sub>0.1</sub> /Ce <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> Ca	10% CO <sub>2</sub> -450 °C	40% H <sub>2</sub> -450 °C	11.96	92.00	11.06	99.50	[40]
AMS-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	15% CO <sub>2</sub> -300 °C	10% H <sub>2</sub> -300 °C	6.46	76.40	0.85	96.27	[49]
Ni/AlCaO <sub>x</sub>	10% CO <sub>2</sub> -450 °C	30% H <sub>2</sub> -450 °C	1.79	95.00	1.78	90.00	[50]

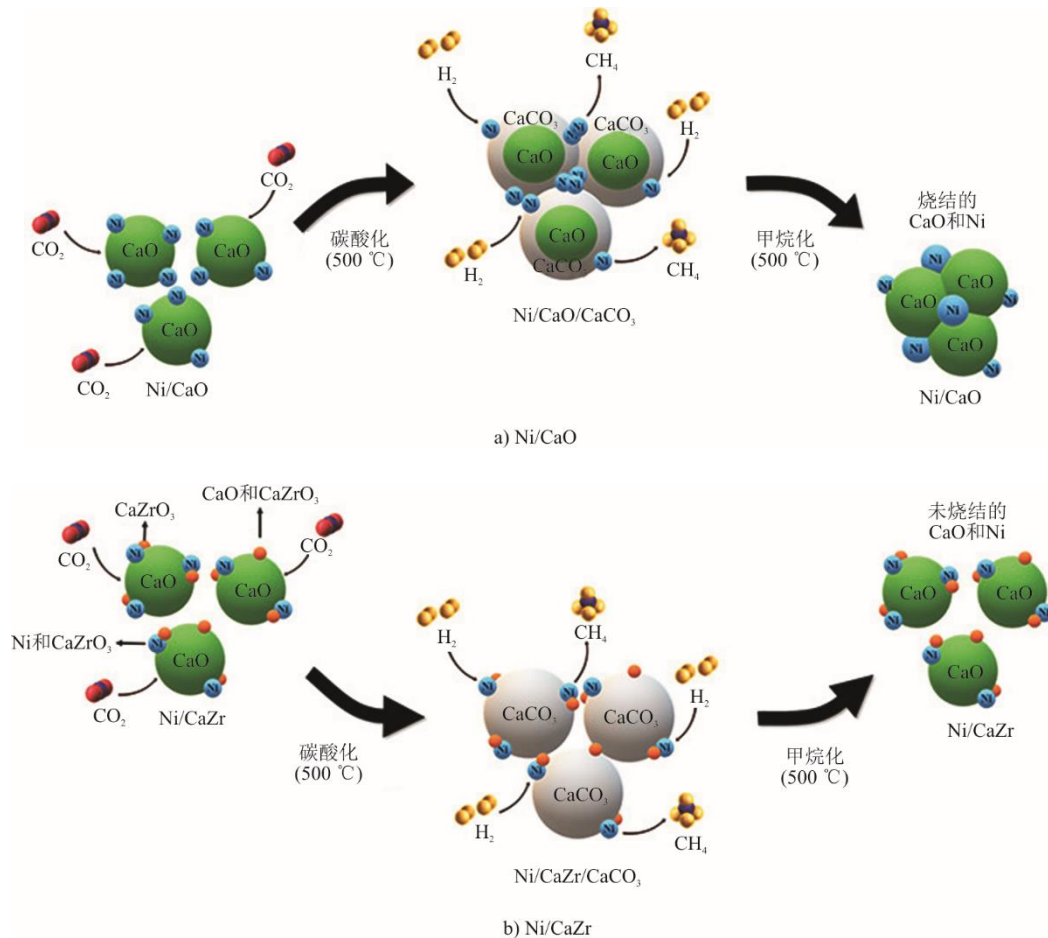


图 4 不同 Ni 基双功能材料在 ICCU-Met 过程反应机理  
Fig.4 Reaction mechanism of different Ni-based bifunctional materials in the ICCU-Met process

此外,某些金属的掺杂还能有效调控材料的表面性质,增加活性位点,从而促进反应物的活化。Zhang 等人<sup>[40]</sup>通过掺杂 Ce 调节了 Ni 的活性晶格表面,通过 TEM 表征发现 Ce 的掺杂促进了高催化活性 Ni (111) 晶体表面的暴露,进一步提高了甲烷产率,在 450 °C 时 CO<sub>2</sub> 转化率达到 83.1%, CH<sub>4</sub> 选择性达到 99.5%。此外, Sun 等人<sup>[41]</sup>掺杂 Co 形成 CoNi 合金结构,以增强两者的相互作用,在甲烷化过程中, Ni 作为高效的 H<sub>2</sub> 活化位点,而 Co 主要负责促进 CO<sub>2</sub> 的解离,通过 Ni 和 Co 之间的协同作用,加速了 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 在表面的活化及后续反应过程。

## 2.2 Ru 基 DFM

金属 Ru 因卓越的低温催化活性及抗积碳能力在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中表现出优异性能。目前, Ru 基 DFM 也广泛应用于 ICCU-Met 过程。Duyar 等人<sup>[51]</sup>深入探索了 Ru 基 DFM 的可行性,发现:将 Ru 负载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上,再加入 CaO 后,复合材料的甲烷产量显著提高;随 CaO 与 Ru 比例的增加,材料的 CO<sub>2</sub> 捕集能力和甲烷化程度显著增强,其中 5% Ru-10% CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 甲烷产率最高 (0.5 mmol/g)。表 2 总结了近几年 Ru 基双功能材料性能及反应条件。

表 2 ICCU-Met 过程 Ru 基双功能材料性能及反应条件总结  
Tab.2 Summary of Ru-based DFM performance and reaction conditions in ICCU-Met process

双功能材料	CO <sub>2</sub> 捕集气体-温度	CO <sub>2</sub> 转化 气体-温度	CO <sub>2</sub> 吸附量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> 转化率/%	CH <sub>4</sub> 产率/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> 选择性/%	参考 文献
Ru/CeO <sub>2</sub> -MgO	35% CO <sub>2</sub> -300 °C	5% H <sub>2</sub> -300 °C	—	55.70	0.33	—	[52]
1% Ru-16% BaO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1% CO <sub>2</sub> -350 °C	4% H <sub>2</sub> -350 °C	0.23	69.00	0.15	99.00	[53]
1% Ru, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,17% NaNO <sub>3</sub> /Mg	10% CO <sub>2</sub> -300 °C	10% H <sub>2</sub> -300 °C	2.62	62.00	1.51	—	[54]
Ru <sub>1</sub> Na <sub>20</sub> Al	10% CO <sub>2</sub> -340 °C	5% H <sub>2</sub> -340 °C	—	—	0.23	84.30	[55]
Ru/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -MgO	10% CO <sub>2</sub> +10% H <sub>2</sub> O-150 °C	90% H <sub>2</sub> -320 °C	1.07~1.15	100.00	1.07~1.12	100.00	[56]
4% Ru-8%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -8% CaO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10% CO <sub>2</sub> -400 °C	10% H <sub>2</sub> -400 °C	0.35	—	0.36	98.00	[57]
5Li-Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10% CO <sub>2</sub> -280 °C	10% H <sub>2</sub> -280 °C	—	—	0.50	100.00	[58]

在提升 Ru 基 DFM 材料 CO<sub>2</sub> 捕集与甲烷化反应性能的研究中,碱金属掺杂被证明是一种有效的改性策略。Cimino 等人<sup>[59]</sup>通过掺杂不同碱金属盐 (Li、Na、K) 对 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的 CO<sub>2</sub> 捕集和甲烷化性能进行了探究。总体而言,碱金属盐的掺杂可以增强 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的碱性位点,从而提高 CO<sub>2</sub> 的吸附和活化能力。其中 Li 掺杂表现出最优效果,不仅提升了 CO<sub>2</sub> 吸附量和甲烷化产率,还显著提高了甲烷选择性 (>99%)。同时,在多次循环实验中, Li-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也表现出优异的稳定性。该团队认为这种改性作用主要归因于 Li 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成了高碱性 Li-Al 复合物 (如 LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>),该复合物通过形成稳定性弱的碳酸盐和双齿碳酸盐促进了 CO<sub>2</sub> 的活化。此外, Li 与 Ru 活性位点间的纳米级协同作用也加速了 CO<sub>2</sub> 的溢流转移,提高了反应效率<sup>[58]</sup>。

不同吸附剂对 Ru 基 DFM 性能的影响也备受关注。Duyar 等人<sup>[28]</sup>对比了 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 CaO 等不同吸附剂对 Ru 基 DFM 在 ICCU-Met 过程中性能的影响,相比于 Ru/CaO,负载于 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 上的 Ru 表现出更高的甲烷化能力,在 320 °C 低温条件下,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 基的 CH<sub>4</sub> 产量约为 CaO 基的 2 倍。同

时, Bermejo-López 等人<sup>[60]</sup>研究发现: Ru/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> DFM 可以在更低的温度下实现与 Ru/CaO DFM 相当的甲烷化性能;400 °C 时,4% Ru-15% CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFM 的最大 CH<sub>4</sub> 产量为 0.414 mmol/g,而在更低的操作温度 310 °C,4% Ru-15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 就能实现 0.38 mmol/g 的 CH<sub>4</sub> 产量;相较于 Ru/CaO, Ru/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> DFM 相对较强的性能主要归因于其所形成的较低的碳酸盐稳定性和较高的钨分散度。

除了吸附剂的选择外,载体对 Ru 基 DFM 性能也有重要影响。Zheng 等人<sup>[61]</sup>研究发现:常用载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形貌 (如粉末、颗粒和球体) 对 Ru/CaO 的性能会产生影响;颗粒状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由于具有较大的比表面积和适当的孔径而表现出最佳的甲烷化性能。除 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外, CeO<sub>2</sub> 也被用作 Ru 基 DFM 的载体, Sun 等人<sup>[62]</sup>研究表明, Ru/CeO<sub>2</sub> 与 MgO 的物理混合物在 300 °C 下具有优异的 CO<sub>2</sub> 捕集和甲烷化性能,其中,当 Ru 负载量为 5% 时表现出最佳性能,其 CH<sub>4</sub> 产量和 CO<sub>2</sub> 转化率分别达到 3.36 mmol/g 和 79%,这一优异性能归因于适当的金属-载体相互作用生成了更多的氧空位。该研究团队还探讨了 CeO<sub>2</sub> 形貌 (如棒状、颗粒状和立方体) 对 CO<sub>2</sub> 捕集和甲

烷化性能的影响,结果显示,棒状  $\text{CeO}_2$  表现出最佳性能,其  $\text{CH}_4$  产量达到  $0.33 \text{ mmol/g}$ ,并具有优异的循环催化稳定性,这与其较高的 Ru 分散性和金属-载体相互作用有关<sup>[52]</sup>。

除了 Ni 基和 Ru 基 DFM 的广泛应用外,其他类型的 DFM 也在  $\text{CO}_2$  捕集与转化中展现出潜力。Hyakutake 等人<sup>[63]</sup>研究表明:K/Ba 改性的  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  通过增强表面碱性,显著提升了  $\text{CO}_2$  的吸附和活化能力,并稳定了  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  的循环,从而延长了活性位点的寿命,其在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  低温下即可实现超过 90% 的  $\text{CO}_2$  转化率和  $\text{CH}_4$  选择性,性能显著优于未改性催化剂。此外,Rh 基 DFM 因其在低温条件下表现出优异的甲烷化活性而受到关注,这使得其在 ICCU-Met 工艺中具有潜在应用价值<sup>[28,64]</sup>。然而,由于 Rh 的价格昂贵,目前的使用范围仍受限于研究阶段。

总体而言,DFM 的开发为 ICCU 工艺的进一步发展提供了更多可能性,但材料的成本、活性和稳定性及在低温下实现优异性能仍是未来研究的关键方向。

### 2.3 DFM 机理探究

ICCU-Met 反应机制不同于传统的  $\text{CO}_2$  甲烷化工艺。在 ICCU-Met 中:在捕集阶段, $\text{CO}_2$  通常会吸附在吸附剂(如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等)表面,或在吸附剂与载体界面形成碳酸盐<sup>[37,55]</sup>;在甲烷化阶段,引入  $\text{H}_2$  后,碳酸盐会通过甲酸盐( $^*\text{HCOO}$ )路径或羰基( $^*\text{CO}$ )路径进行甲烷化。研究表明,2 种路径倾向于发生在不同位点,其中甲酸盐路径主要依赖吸附组分的碱性位点,而羰基路径更多涉及催化组分的金属活性位点<sup>[42,65]</sup>。

Jo 等人<sup>[37]</sup>利用 Ni/CaO DFM 探究了 ICCU-Met 过程的机理,如图 5 所示。

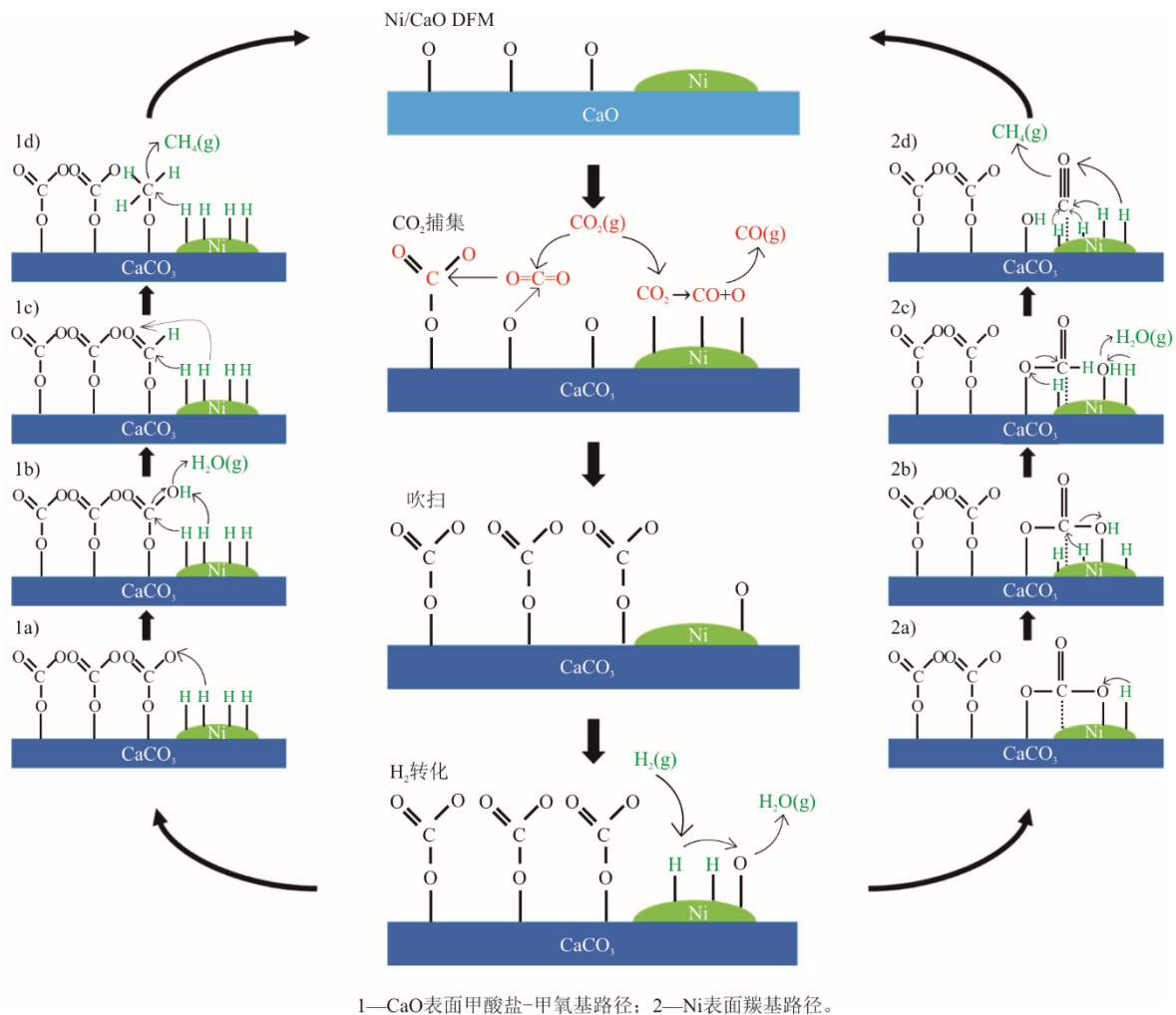


图 5 Ni/CaO 基 DFM 上 2 种 ICCU-Met 机理过程

Fig.5 Two ICCU-Met mechanism processes of Ni/CaO-based DFM

在  $\text{CO}_2$  吸附阶段, $\text{CaO}$  通过与  $\text{CO}_2$  发生化学吸附反应生成碳酸盐,此过程主要依赖  $\text{CaO}$  表面的

Lewis 碱性位点提供氧离子 ( $\text{O}^{2-}$ ),捕集  $\text{CO}_2$  中的 Lewis 酸中心碳原子。在甲烷化阶段,引入  $\text{H}_2$  后,

氢分子在 Ni 表面解离，碳酸盐分别通过 2 种途径转化为  $\text{CH}_4$ ：

1) 在 CaO 表面通过甲酸盐 ( $^*\text{HCOO}$ ) 和甲氧基 ( $^*\text{CH}_3\text{O}$ ) 中间体转化。吸附剂表面的单齿碳酸盐被活性氢原子氢化形成碳酸氢盐 ( $^*\text{HCO}_3$ , 1a)，碳酸氢盐迅速脱水生成甲酸盐 (1b)，而后继续氢化形成甲氧基物种 (1c)， $\text{CH}_4$  由甲酸盐和甲氧基中间体的连续氢化产生 (1d)。

2) 在 Ni 表面通过羰基 ( $^*\text{CO}$ ) 中间体转化。吸附剂表面的碳酸盐物种通过溢流部分迁移至相邻活性金属表面，随后与解离的氢原子结合生成碳酸氢盐 (2a)，该中间体会在金属表面进一步氢化脱水生成甲酸盐物种 (2b)，随后脱水生成羰基中间体 (2c)，中间体能稳定在金属表面并进一步氢化形成甲烷 (2d)。随甲烷化过程的进行，颗粒中未反应的  $\text{CaCO}_3$  半径逐渐减小，最终  $\text{CaCO}_3$  完全再生为 CaO。

关于羰基路径，部分研究人员也提出了不同的反应机制。Li 等人<sup>[50]</sup>研究发现，由于传质阻力的存在，部分吸附的碳酸盐物种并不会迁移至活性金属表面，而是会在溢流的氢原子作用下形成甲酸盐，随后载体上的甲酸盐进一步分解成 CO 并吸附于催化剂的活性位点形成表面羰基，紧接着，催化位点上的表面羰基被进一步氢化形成  $\text{CH}_x$ ，最后释放出  $\text{CH}_4$ 。有研究人员提出吸附的碳酸盐、碳酸氢盐、甲酸盐等也会直接解吸形成  $\text{CO}_2$ ，并迁移至催化组分表面形成羰基，而后逐步氢化成  $\text{CH}_4$ <sup>[52]</sup>。此外，Lv 等人<sup>[42]</sup>和 Fan 等人<sup>[66]</sup>在进行 ICCU-Met 过程时发现，在吸附剂表面也会发生甲酸盐分解形成羰基，羰基进一步氢化成甲烷的过程。

总的来说，ICCU-Met 过程依靠吸附剂与催化组分的协同作用实现了高效  $\text{CO}_2$  捕集与转化，但鉴于目前部分甲烷化反应及其他关于碳物种吸附的过程中存在界面吸附现象<sup>[67-68]</sup>，可能存在吸附剂与催化剂界面吸附等其他尚未观察到的反应路径，有待未来进一步深入研究和探索。

### 3 过程设计与放大

ICCU-Met 工艺作为一种高效  $\text{CO}_2$  捕集与资源化利用技术，目前主要处于实验室研究阶段，技术成熟度较低。要实现其工业化应用，仍需解决一系列关键问题，如复杂烟气成分对 DFM 性能的影响，反应器设计对整体工艺效率的优化，以及技术经济性分析等方面。这些因素在很大程度上决定

了 ICCU 工艺在实际工业环境的可行性和竞争力。

#### 3.1 烟气组分的影响

工业烟气中  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的含量相对较高，这些组分对 DFM 的稳定性和反应性能具有重要影响。Bermejo-López 等人<sup>[69]</sup>探究了  $\text{O}_2$  对 Ru 基 DFM 的影响，发现吸附阶段 Ru 会被氧化成  $\text{RuO}_x$ ，虽然形成的  $\text{RuO}_x$  可以在加氢阶段还原为金属 Ru，但由于  $\text{RuO}_x$  位点的还原过程和  $\text{CO}_2$  加氢过程同时发生，两者之间存在竞争，导致  $\text{CH}_4$  产率有所下降。该问题通常通过提高氢气浓度或延长加氢时间来改善，但这会增加  $\text{H}_2$  的消耗。Ni 基 DFM 在  $\text{CO}_2$  吸附阶段也容易发生氧化，即使在甲烷化阶段引入氢气也难以将 NiO 还原为金属 Ni。针对这一问题，通常引入贵金属来促进 NiO 的还原。Arellano-Treviño 等人<sup>[70]</sup>研究发现，在催化剂体系中引入 Pt 和 Ru 可以有效促进 NiO 向金属 Ni 的还原，使 NiO 的还原程度从未掺杂时的 8% 大幅提升至 70%，同时  $\text{CH}_4$  的生成量也提高至 0.38 mmol/g。

$\text{H}_2\text{O}$  的作用效果与吸附剂的类型和催化剂的组成密切相关，在不同的催化体系中， $\text{H}_2\text{O}$  可能表现出抑制或促进的作用。Zheng 等人<sup>[61]</sup>发现，当存在  $\text{H}_2\text{O}$  时，Ru/CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  双功能材料的  $\text{CO}_2$  吸附量和甲烷产量均有所下降，但当使用  $\text{Na}_2\text{O}$  作为吸附剂时，水蒸气的存在会促进  $\text{NaHCO}_3$  的形成，从而增加  $\text{CO}_2$  的吸附量和甲烷产量<sup>[71]</sup>。此外，水蒸气的存在会通过覆盖表面活性位点、羟基化反应和结构劣化等机制导致催化剂失活。为减轻这一影响，可通过引入抗水助剂（如  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ ）或增强金属载体亲水性来改善<sup>[70]</sup>。除了烟气中的  $\text{H}_2\text{O}$  外，甲烷化阶段产生的水也会对反应产生一定的影响。Martins 等人<sup>[72]</sup>配置了 2 个并联反应器循环装置，并填充了水滑石吸附剂和 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  甲烷化催化剂的交替层，研究发现，甲烷化反应过程中原位产生的蒸汽改善了吸附剂的再生，同时也有助于  $\text{CO}_2$  的转化。

另一方面，尽管经过净化装置处理，烟气中还会残留微量的  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$ （体积浓度  $<0.1\%$ ），对双功能材料产生不利影响。由于  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$  具有更强的酸性，它们比  $\text{CO}_2$  更容易被 DFM 吸附，从而与  $\text{CO}_2$  竞争吸附位点。研究表明，当  $\text{CO}_2$  气流中含有  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$  时，大多数吸附剂的碳捕集能力都会显著下降<sup>[40,73]</sup>。Zhang 等人<sup>[40]</sup>在反应体系中 2 次添加体积分数为 0.05% 的 NO 后， $\text{CO}_2$  吸附量从 13.0 mmol/g 降到了 8.5 mmol/g。但 NO 导致的失活

可以在氢气气氛下实现有效再生, Porta 等人<sup>[53]</sup>使用 Ru-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFM 参与反应, 反应气体中 0.05% 的 NO<sub>x</sub> 占据了吸附位点, 但在等温甲烷化 (350 °C) 过程中, NO<sub>x</sub> 能够分解成 NH<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>, 从而实现 DFM 的再生。Bermejo-López 等人<sup>[69]</sup>研究发现, 在体积分数为 0.2% 的 NO 氛围下, CH<sub>4</sub> 产量仅下降了约 6%, 且对 CH<sub>4</sub> 的选择性大于 99.4%, 表明了 DFM 在 NO<sub>x</sub> 存在下的适应性。

与 NO<sub>x</sub> 不同, SO<sub>x</sub> 不仅会与吸附剂发生反应形成不可逆的热稳定盐, 还会毒化催化组分。Ridha 等人<sup>[74]</sup>发现, 在吸附阶段形成的 CaSO<sub>4</sub> 会导致吸附剂出现不可逆的损失。CaSO<sub>4</sub> 的累积不仅会消耗吸附剂, 还会在颗粒表面形成一层固体层, 显著增加扩散阻力, 从而阻碍 CO<sub>2</sub> 与 CaO 的快速反应, 严重削弱吸附剂的捕集效率和反应性能。同样, MgO 吸附剂所生成的 MgSO<sub>4</sub> 也极其稳定, 在 530 °C 下仍难以完全再生<sup>[75]</sup>。Cimino 等人<sup>[76]</sup>和 Kuzmenko 等人<sup>[77]</sup>研究发现, SO<sub>2</sub> 会与 Ru 活性位点结合生成硫化物 (如 RuS<sub>2</sub>), 从而直接抑制催化反应中 H<sub>2</sub> 的活化能力。为应对 SO<sub>x</sub> 造成的失活问题, 可以通过在高温下引入 H<sub>2</sub> 来去除 Ru 位点上的硫化物, 以恢复催化活性。此外, 选择合适的载体并增强其表面氧化物的还原性, 也可以有效促进 Ru 的再生, 从而减缓 SO<sub>2</sub> 毒化对催化剂性能的影响。另一方面, 原料气的脱硫处理是降低 SO<sub>x</sub> 对双功能载体毒化作用的重要手段。在捕集 CO<sub>2</sub> 之前先去除 SO<sub>2</sub>, Gao 等人<sup>[78]</sup>设计的双固定床系统集成了等温条件下脱硫与 ICCU 过程, 在含有 0.1% SO<sub>2</sub>、20% CO<sub>2</sub> 的模拟烟气中, 400 °C 等温循环了 20 次, 有效实现了 SO<sub>2</sub> 的完全去除, 同时 CO<sub>2</sub> 转化率高达 93.6%。

### 3.2 反应器设计

反应器设计对 ICCU-Met 技术的发展至关重要, 不仅能够决定反应过程的速率、产物分布, 还会直接影响能量利用效率和设备的运行稳定性。然而, 目前的研究重点仍主要集中于双功能材料的设计、反应机理的解析等方面, 在反应器设计和优化方面的研究相对薄弱<sup>[13,20,25,79-80]</sup>。ICCU-Met 技术主要处于使用单个固定床的实验室小试阶段, 在固定床反应器中, DFM 在床层中保持静止, 参与反应的烟气或 H<sub>2</sub> 进入反应器与固体颗粒发生反应, 通过定期切换引入的气体, CO<sub>2</sub> 捕集与原位转化可以在同一固定床上依次实现。其中, 哥伦比亚大学的 Farrauto 团队尝试了在固定床中进行超过 100 次 (长

达 450 h) 的循环测试, 验证了 DFM (1% Ru, 10% Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 在直接空气捕集转化过程中的性能, 为 ICCU 中试试验提供了基础数据支撑<sup>[81]</sup>。

然而, 单个固定床反应器无法实现连续的 CO<sub>2</sub> 捕集和转化, 反应效率较低。在此基础上, 波尔图大学 Madeira 团队提出, 要使 ICCU-Met 工艺连续运行, 至少应该同时运行 2 个反应器, 并使用商用 Ni 基催化剂和 K 改性水滑石吸附剂在双固定床中进行连续运行实验。在该模式下, CO<sub>2</sub> 转化率高达 99%, 虽然经过 N<sub>2</sub> 吹扫后获得的 CH<sub>4</sub> 纯度最高仅为 37%, 但是为后续研究提供了新的思路<sup>[82]</sup>。该团队在 2023 年使用 Ru 基催化剂和 K 改性水滑石吸附剂在并联的双固定床反应器中再次进行了连续运行实验, 双功能材料在超过 150 h 的运行时间内性能稳定, 最终得到的 CH<sub>4</sub> 纯度最高达到 71.6%, 产率最高为 1.32 mol/(kg·h)<sup>[72]</sup>。

双固定床反应器系统操作原理如图 6 所示<sup>[72]</sup>, 其中一个反应器用于捕集 CO<sub>2</sub>, 另一个反应器用于还原捕集的 CO<sub>2</sub> 并再生吸附剂, 以用于后续的 CO<sub>2</sub> 捕集 (模式 A)。当 CO<sub>2</sub> 吸附剂的吸附能力在规定时间内达到饱和时, 2 个反应器的功能相互转换。第 1 个反应器用于还原 CO<sub>2</sub>, 第 2 个反应器用于捕集 CO<sub>2</sub> (模式 B)。通过同步切换 2 个反应器的气体流入和流出方向, 可以持续地从烟气中去除 CO<sub>2</sub> 实现 CH<sub>4</sub> 生产。在实际烟气中, 还存在 O<sub>2</sub>、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> 等可能对 DFM 产生不良影响的气体, 这也是反应器的设计和保证材料稳定性需要仔细考虑的内容。为此, Li 等人<sup>[46]</sup>使用 Ni-Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFM 在双固定床反应器中首次进行了有 O<sub>2</sub> 存在条件下的连续实验, 主要测试了材料的性能。华东理工大学胡军课题组使用 ZnO-CaO 脱硫剂、AMS-MgO 吸附剂以及 Ni-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 甲烷化催化剂在双固定床反应器中首次成功演示了在含有 0.1% SO<sub>2</sub> 的模拟烟气中脱硫、碳捕集与转化一体化的操作, 在 400 °C 等温循环 20 次后, 实现了完全的脱硫脱碳, CO<sub>2</sub> 转化率高达 93.6%, 为该工艺的实际应用奠定了基础<sup>[78]</sup>。

虽然双固定床可实现 ICCU-Met 工艺的连续运行, 但考虑能源密集型行业排放的大量烟气, 固定床切换模式向工业规模放大面临挑战: 1) 为填充更多的 DFM, 固定床反应器将非常庞大; 2) 固定床的有效传质传热需要着重优化, 气体和温度分布不均匀也会导致副反应的发生; 3) 在气体切换过程中也会不可避免地受到残余气体的影响。

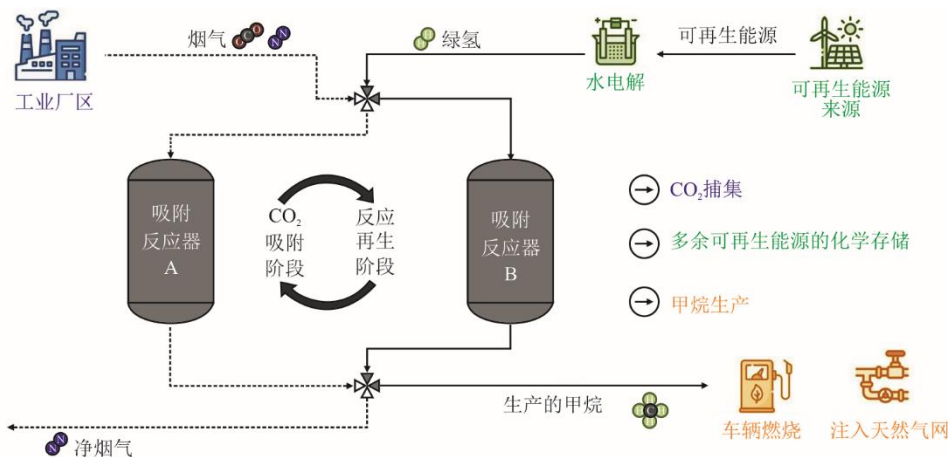


图 6 双固定床反应器系统示意

Fig.6 Schematic diagram of dual-fixed bed reactor system

与固定床相比,流化床反应器具有更高的传热系数和更大的传热面积,从而可缩短反应时间,提高反应效率。Kosaka 等人<sup>[83]</sup>尝试在 2 个鼓泡流化床之间实现 DFM (Na/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的连续循环稳态操作,以 2% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 为模拟烟气,成功地连续合成了 CH<sub>4</sub>,实现了高 CO<sub>2</sub> 捕集效率 (>88%) 和高 H<sub>2</sub> 转化率 (>85%),主要生成 CH<sub>4</sub> (选择性>99%),证明了双流化床反应器系统在 ICCU-Met 工艺中的可行性。那不勒斯费德里科第二大学 Scala 团队使用 Li-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFM 在双鼓泡流化床反应器中研究了材料在 200~400 °C 的特定温度范围内的性能变化,在甲烷化性能最佳的条件下,还测试了 Na-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFM 的性能,结果发现,在双流化床反应器中,DFM 的性能具有很高的重复性,但是甲烷产率方面受到反应动力学的限制<sup>[84]</sup>。

在双流化床反应器系统(图 7)中<sup>[83]</sup>,低浓度 CO<sub>2</sub> 和纯 H<sub>2</sub> 以恒定流速分别进入 CO<sub>2</sub> 捕集反应器和 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应器。该过程无需切换气体,而是通过在 2 个相互连接的流化床反应器间循环 DFM 颗粒来实现稳态运行,吸附剂在捕集反应器中与 CO<sub>2</sub> 发生碳酸化反应。然后,固体粉末被输送到甲烷化反应器,与 H<sub>2</sub> 反应生产 CH<sub>4</sub>,同时再生吸附剂返回捕集反应器,从而实现连续的 CO<sub>2</sub> 捕集和转化。

除实验研究外,胡军课题组<sup>[84]</sup>和陈良勇<sup>[85]</sup>等使用 Aspen Plus 软件对基于双流化床反应器的 ICCU-Met 过程进行了模拟分析和技术经济可行性研究,为该过程的进一步放大提供了基础数据支持。

需注意,流化床的应用对双功能材料和反应器设计提出了更高要求。双功能材料颗粒需具备足够的机械强度以承受流化过程中的破碎和磨损,这通常需通

过造粒和成型处理实现,但会导致一定的 ICCU-Met 反应活性损失。因此,在反应器设计时需仔细优化捕集和转化步骤的流化状态以确保反应过程稳定性并进一步提升 ICCU-Met 的转化率和整体效率。

钙循环 (calcium looping, CaL) 技术用于碳捕集过程已发展到中试阶段,在反应器设计与过程放大方面已取得显著进展,相关经验可为基于高温固体循环运行模式的 ICCU-Met 技术研究提供重要借鉴,满足连续碳捕集与甲烷化过程需求。国内外关于 CaL 系统的中试规模研究发展迅速,汇总见表 3。

鼓泡流化床是 CaL 系统的最初选择<sup>[86]</sup>,因为其促进了碳酸化反应器和再生反应器之间的连续固体循环。为满足大型电厂 CaL 系统对更高气速、更大固体循环量以及固体补充流量的需求,引入了循环流化床反应器<sup>[87-88]</sup>。此外,欧盟 CLEANKER 项目开发了基于气流床碳酸化反应器的 CaL 系统在水泥厂的集成应用,目前已完成中试测试,为进一步商业化推广奠定了基础<sup>[89-90]</sup>。

在上述 3 种反应器系统中,通过建立碳酸化反应器和再生反应器之间的高温固体连续循环,不仅可实现能源效率的最大化,还能有效地将碳酸化反应器的温度控制在最佳范围(约 650 °C)。这一设计不仅有助于促进能量回收,还能避免中等温度下碳酸化转化率较低的现象,从而进一步提升系统的整体性能。近期,西班牙碳科学与技术研究所 (CSIC-INCAR) 提出并示范了一种气固逆流移动床碳酸化反应器,用于解决在分散型 CO<sub>2</sub> 排放源中解耦钙循环的应用。该反应器可集成预热和冷却步骤,在 600~700 °C 的最佳温度下自热生成碳酸化反应区域,达到极高热效率并减少反应器占地面积<sup>[91-92]</sup>。

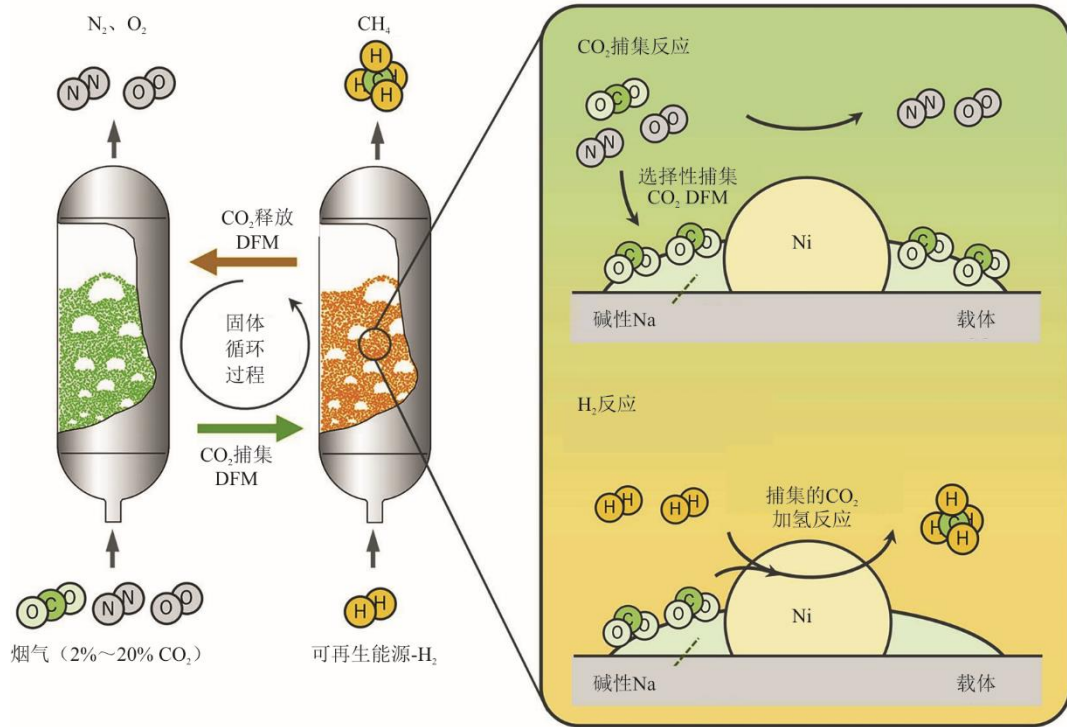


图 7 双流化床反应器系统示意

Fig.7 Schematic diagram of dual-fluidized bed reactor system

表 3 国、内外钙循环捕集 CO<sub>2</sub> 技术中试规模装置汇总

Tab.3 Summary of domestic and foreign pilot scale apparatus for calcium looping CO<sub>2</sub> capture technology

研究机构	规模/ kW	碳酸化反应器				再生反应器				最大 CO <sub>2</sub> 捕集 率/%	参考 文献
		类型	内径/m	高度/m	温度/°C	类型	内径/m	高度/m	温度/°C		
意大利 CLEANKER	—	气流床	0.250~0.350	105.00	600~700	—	—	—	900~920	>99.0	[89]
中国台湾工业 技术研究院	1 900	鼓泡流化床	3.300	4.20	650	回转窑	0.900	5.00	500~1 000	—	[93]
西班牙碳科学与 技术研究所	1 700	循环流化床	0.650	15.00	600~715	循环流化床	0.750	15.00	820~950	90.0	[93]
达姆施塔特 工业大学	1 000	循环流化床	0.590	8.66	650~670	循环流化床	0.400	11.35	<1 000	92.0	[93]
斯图加特大学	200	循环流化床	0.033	6.00	590~680	循环流化床	0.021	10.00	875~930	97.0	[93]
俄亥俄州立大学	120	气流床	—	—	450~650	回转窑	—	—	850~1 300	>90.0	[93]
加拿大 CANMET 能源技术中心	75	鼓泡流化床	0.100	2.00~5.00	580~720	循环流化床	0.100	4.50~5.00	850~950	97.0	[93]
克兰菲尔德大学	25	气流床	0.100	4.30	600~650	鼓泡流化床	0.165	1.20	900~950	80.0	[93]
清华大学	10	鼓泡流化床	0.149	1.00	630	鼓泡流化床	0.117	1.00	850	95.0	[93]
浙江大学	—	鼓泡流化床	3.750	0.12	700	鼓泡流化床	3.750	0.12	900	82.5	[93]
西班牙碳科学与 技术研究所	—	移动床	0.150	3.00	550~700	—	—	—	—	>99.0	[91-92]

与 CaL 二氧化碳捕集工艺不同, ICCU-Met 反应器的设计需要充分考虑催化辅助脱碳的动力学与吸附剂再生机制的协同作用。该过程会提高反应速率并降低操作温度, 因此应关注脱碳与转化动力学的相互作用。但就反应器型式的选择与设计方面, ICCU-Met 技术与 CaL 技术仍具有相似性:

1) 二者均涉及气固非均相反应的传质传热过程;

2) 二者均涉及吸热-放热过程协同以及能量耦合过程。因此, CaL 反应器的研发历程可为 ICCU-Met 反应器的设计与放大提供重要启发。基于 CaL 系统反应器的开发经验, 比较各种型式反应器的优势与不足, 开发适配 ICCU-Met 技术的反应器值得进行进一步探索, 从而实现整体过程的高效与低能耗。

### 3.3 技术经济性分析

ICCU-Met 技术不仅在技术层面具有显著优势,其经济性更是推动该技术实现大规模应用的关键因素。Lv 等人<sup>[94]</sup>基于 1 000 MW 燃煤电厂,利用 CaO 吸附剂及甲烷化催化剂对比了 CCU 技术和 ICCU 技术。前者主要采用流化床进行 CO<sub>2</sub> 的捕集与分离,其中碳酸化反应器温度 650 °C,再生反应器温度 950 °C,甲烷化反应器温度 350 °C。ICCU 技术采用固定床切换气形式进行碳捕集及原位甲烷化过程,反应器温度恒定在 600 °C。这 2 种技术均采用常压反应器。ICCU 技术在能量消耗、资源利用等方面均优于传统 CCU 技术<sup>[94]</sup>。如图 8 所示<sup>[94]</sup>,ICCU 技术的 CH<sub>4</sub> 成本为 837.1 欧元/t,明显低于 CCU 技术的 962.86 欧元/t。当考虑废热回收和碳税等因素时,ICCU 技术的生产成本可进一步降低至 443.26 欧元/t,接近天然气的市场价格。此外,ICCU 技术的 CO<sub>2</sub> 减排成本为 336.79 欧元/t,远低于 CCU 技术的 551.1 欧元/t。未来,随氢气价格下降,ICCU 系统在甲烷生产成本方面的优势将更加显著。

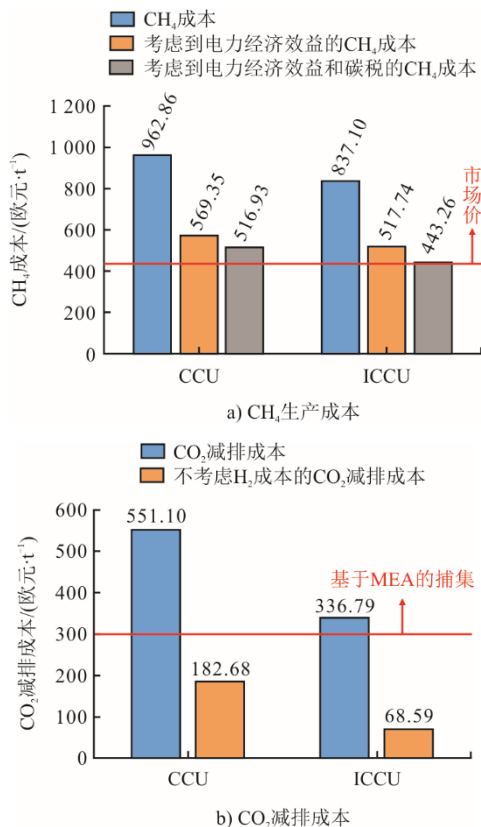


图 8 ICCU 和 CCU 技术经济性分析

Fig.8 Economic analysis for ICCU and CCU technology

同样作为 CO<sub>2</sub> 捕集与甲烷化反应集成的技术,直接空气捕集 (direct air capture, DAC)-甲烷化技

术的经济性也备受关注。Tregambi 等人<sup>[95]</sup>利用 CaL 循环从空气中捕获 CO<sub>2</sub>,并与水电解产生的 H<sub>2</sub> 反应生成 CH<sub>4</sub>。该工艺使用 CaO 和 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为吸附剂和催化剂,将空气预热后进行 CO<sub>2</sub> 吸附、解吸以及甲烷化过程。研究表明,该工艺的综合能耗约 355 GJ/t,尽管通过能量回收可达 16% 的回收率,但直接空气捕获的高能耗仍然是技术发展的主要瓶颈。该团队进一步对位于阿布扎比的工厂进行技术经济评估,并对比了该技术与点源碳捕集系统,结果显示: DAC-甲烷化的 CO<sub>2</sub> 减排成本高达 1 040 欧元/t,比点源碳捕集系统高 1 个数量级,主要原因是大气中 CO<sub>2</sub> 浓度远低于工业排放气体中的浓度; DAC-甲烷化的 CH<sub>4</sub> 生产成本高达 4 900~8 200 欧元/t,而点源碳捕集系统成本仅 3 100~3 900 欧元/t<sup>[96]</sup>。另一方面,氢气作为碳捕集与原位甲烷化工艺中不可或缺的关键原料,其来源与成本直接决定了整体工艺的经济可行性。Zhang 等人<sup>[97]</sup>设计了一种工业规模的氢驱动钙循环工艺,通过 Aspen Plus 模拟与优化,以焦炉气和绿氢为典型氢源,综合评估了整体经济性,结果显示:以焦炉气为氢源时,CH<sub>4</sub> 成本可降至约 279 美元/t,远远低于以绿氢为氢源的 2 760 美元/t; CH<sub>4</sub> 产量达到 1.07×10<sup>5</sup> t/a,是以绿氢为氢源的 3.84 倍;但以焦炉气为氢源时的 CO<sub>2</sub> 捕集能耗 (124.51 GJ/t) 高于绿氢 (33.96 GJ/t)。Xie 等人<sup>[84]</sup>对比了 ICCU 技术用于制备合成气、甲烷、甲醇和烯烃的经济性,结果显示,氢气的成本在所有过程的总成本中所占比例均高于 50%,对于 ICCU 过程的工业化具有重要影响。此外,氢气的来源对过程的整体碳捕集效率具有显著影响,灰氢虽然制备成本低,但是制备过程导致的碳排放 (每 kg H<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 排放为 19.78 kg) 会显著降低 ICCU 过程的碳捕集利用效率,甚至会增加碳排放。当氢气生产由风能和太阳能等可再生能源提供动力时,ICCU-Met 在节能和减少二氧化碳碳排放方面最具竞争力。因此,针对不同的场景合理用氢,以及结合不同的制氢方式成为提升碳捕集与原位甲烷化工艺经济性和环境可持续性的关键策略。

## 4 挑战与未来展望

ICCU-Met 技术是具有巨大潜力的 CO<sub>2</sub> 减排技术,已成为研究热点。但从双功能材料的优化设计、反应器设计及能量综合利用角度、过程开发等方面

看, ICCU-Met 技术还需进一步发展。

双功能材料的合理设计是影响 ICCU-Met 技术可行性的重要因素之一。由热力学分析可知, 低温更有利于甲烷的生成, 未来对 ICCU-Met 过程的研究可聚焦于基于 MgO 等中低温吸附剂材料, 开发低温活性高且价格低廉的材料尤为重要。另一方面, 采用温度切换策略, 在较高温度下使用 CaO 等高吸附容量材料吸附 CO<sub>2</sub>, 而后低温甲烷化, 或利用高温条件初步生成合成气, 而后在低温下发生甲烷化反应制备甲烷。变温操作能有效耦合吸附和转化过程, 从而优化 ICCU-Met 工艺整体性能。双功能材料的设计还需从结构入手重点关注吸附剂与催化剂之间的协同作用, 调节催化剂的晶面暴露程度和位置, 可以优化反应路径, 提高催化效果。针对工业化应用, 开发机械强度高、适应复杂成分环境的颗粒化 DFM 也尤为关键, 通过表面涂覆耐磨涂层或采用复合材料技术, 有效提升颗粒在苛刻环境下的稳定性, 确保其在长期使用中的高效表现。

与 CaL 工艺不同, ICCU 反应器的设计需要充分考虑催化辅助脱碳的影响。该过程会提高反应速率并降低操作温度, 因此应关注脱碳与转化动力学的相互作用。同时需评估固定床与流化床反应器的适用性, 并通过计算流体动力学 (CFD) 优化反应器结构和流场。此外, 可进一步关注捕集与再生过程的热量利用, 如将余热用于预热反应气体或驱动分解反应, 从而构建更高效的热整合系统, 最大化能量利用效率。同时, 需进一步研究间歇与连续再生模式下的热量管理策略。优化热回收、分析经济成本并结合可再生能源, 有助于提高技术经济性。

最后, ICCU-Met 工艺的实际应用前提是实现氢气的大规模且经济高效的供应。尽管目前电解水制氢技术已相对成熟, 但提升能效、安全性、耐久性和成本效益仍是实现 ICCU-Met 过程商业化的关键挑战。未来可通过钙循环热化学储能技术耦合可再生能源制氢技术实现能量的利用和绿氢的生产。通过太阳能驱动钙循环过程不仅能为煅烧反应提供高温热能, 还能通过储热为电解水制氢过程提供热能辅助, 提升系统整体能效, 降低氢气制备成本, 为 ICCU-Met 过程实际应用提供经济可靠的氢源。

综上, ICCU-Met 技术作为集成碳捕集与利用的一项技术, 具备减排与资源化优势, 但其未来发展仍需降低能耗、材料开发、设备设计及氢气供应等方面持续突破, 从而为碳中和目标提供支撑。

## [参考文献]

- [1] MERTENS J, BREYER C, ARNING K, et al. Carbon capture and utilization: more than hiding CO<sub>2</sub> for some time[J]. *Joule*, 2023, 7(3): 442-449.
- [2] 张九天, 张璐. 面向碳中和目标的碳捕集、利用与封存发展初步探讨[J]. *热力发电*, 2021, 50(1): 1-6.  
ZHANG Jiutian, ZHANG Lu. Preliminary discussion on development of carbon capture, utilization and storage for carbon neutralization[J]. *Thermal Power Generation*, 2021, 50(1): 1-6.
- [3] JIN B, WEI K, OUYANG T, et al. Chemical looping CO<sub>2</sub> capture and in-situ conversion: fundamentals, process configurations, bifunctional materials, and reaction mechanisms[J]. *Applications in Energy and Combustion Science*, 2023, 16: 100218
- [4] 胡登, 王星博, 陈新庆, 等. 二氧化碳捕集-转化一体化技术研究进展[J]. *科学通报*, 2024, 69(8): 1012-24.  
HU Deng, WANG Xingbo, CHEN Xinqing, et al. Research status and prospects on integrated carbon capture and conversion[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 69(8): 1012-1024.
- [5] ZHOU J, ZHANG W, DANG C, et al. Effect of porous structure on Ni-CaO bifunctional catalysts for the integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130833.
- [6] SUN H, JIN X, LIU T, et al. Porous hollow Ni/CaO dual functional materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, 13: 100259.
- [7] 郭真良, 卞晓律, 杜宇搏, 等. 集成二氧化碳捕集与甲烷化转化研究进展[J]. *燃料化学学报*, 2023, 51(3): 293-303.  
GUO Zhenliang, BIAN Xiaoli, DU Yubo, et al. Recent advances in integrated carbon dioxide capture and methanation technology[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(3): 293-303.
- [8] CHU J, LIANG C, XUE W, et al. Revealing the effect of synthetic method on integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion performance of Ni-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> bifunctional materials[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346: 127534.
- [9] WANG Y, SUN S, ZHU Y, et al. Pivotal copper bimetallic oxide in hierarchical calcium magnesium materials for low-temperature carbon capture and utilization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156264.
- [10] GAO C, ZHU L, LV Z, et al. Unravelling the effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> in flue gas on integrated carbon capture and dry reforming of methane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 334: 126114.
- [11] ZHU L, LV Z, HUANG X, et al. Development of dual-functional materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization by dry reforming of CH<sub>4</sub>[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 248: 107838.
- [12] 赵传文, 黄浦, 郭亚飞. 二氧化碳捕集-加氢转化一体化技术研究进展与展望[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(4): 1-20.  
ZHAO Chuanwen, HUANG Pu, GUO Yafei. Advances and prospects of integrated carbon dioxide capture-hydrogenation conversion[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(4): 1-20.
- [13] CHEN J, XU Y, LIAO P, et al. Recent progress in integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion process using dual function materials: a state-of-the-art review[J].

- Carbon Capture Science & Technology, 2022, 4: 100052.
- [14] SUN S, SUN H, WILLIAMS P T, et al. Recent advances in integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization: a review[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(18): 4546-4559.
- [15] 徐冬, 孙楠楠, 张九天, 等. 通过耦合碳捕集、利用与封存实现低碳制氢的潜力分析[J]. 热力发电, 2021, 50(10): 53-61.  
XU Dong, SUN Nannan, ZHANG Jiutian, et al. Potential analysis of carbon dioxide capture, utilization and storage equipped low carbon hydrogen production[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(10): 53-61.
- [16] SCHOLLENBERGER D, BAJOHR S, GRUBER M, et al. Scale-up of innovative honeycomb reactors for power-to-gas applications: the project store & go[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2018, 90(5): 696-702.
- [17] SABRI M A, AL JITAN S, BAHAMON D, et al. Current and future perspectives on catalytic-based integrated carbon capture and utilization[J]. Science of the Total Environment, 2021, 790: 148081.
- [18] LU B, FAN Y, ZHI X, et al. Material design and prospect of dual-functional materials for integrated carbon dioxide capture and conversion[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2024, 12: 100207.
- [19] LV Z, CHEN S, HUANG X, et al. Recent progress and perspective on integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2023, 40: 100771.
- [20] SHAO B, ZHANG Y, SUN Z, et al. CO<sub>2</sub> capture and in-situ conversion: recent progresses and perspectives[J]. Green Chemical Engineering, 2022, 3(3): 189-198.
- [21] ZHANG Y, ZHAO S, LI L, et al. Integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization: a review of the synergistic effects of dual function materials[J]. Catalysis Science & Technology, 2024, 14(4): 790-819.
- [22] 代金雨, 罗聪, 李小娜, 等. 钙循环热化学储能及其耦合 CO<sub>2</sub> 捕集技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(10): 1-18.  
DAI Jinyu, LUO Cong, LI Xiaoshan, et al. Recent advances on calcium looping thermochemical energy storage and its coupling for CO<sub>2</sub> capture[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(10): 1-18.
- [23] MOIOLI E, GALLANDAT N, ZÜTTEL A. Model based determination of the optimal reactor concept for sabatier reaction in small-scale applications over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121954.
- [24] ZENG L, CHENG Z, FAN J A, et al. Metal oxide redox chemistry for chemical looping processes[J]. Nature Reviews Chemistry, 2018, 2(11): 349-364.
- [25] JIN B, WEI K, OUYANG T, et al. Chemical looping CO<sub>2</sub> capture and in-situ conversion: fundamentals, process configurations, bifunctional materials, and reaction mechanisms[J]. Applications in Energy and Combustion Science, 2023, 16: 100218.
- [26] DZIVA G, WEITZEL J, CUI P, et al. Low-carbon, hydrogen-rich syngas from sorption-enhanced gasification: a review[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2025, 14: 100372.
- [27] SHI S, YU J, PAN Y, et al. Hydrogenation of calcium carbonate to carbon monoxide and methane[J]. Fuel, 2023, 354: 129385.
- [28] DUYAR M S, WANG S, ARELLANO-TREVIÑO M A, et al. CO<sub>2</sub> utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: an update[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2016, 15: 65-71.
- [29] CUI Y, HE S, YANG J, et al. Research progress of non-noble metal catalysts for carbon dioxide methanation[J]. Molecules 2024, 29(2): 374
- [30] 张晓俐, 古芳娜, 苏发兵, 等. CO<sub>2</sub> 甲烷化镍基催化剂研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(4): 1-17.  
ZHANG Xiaoli, GU Fangna, SU Fabing, et al. Research progress of nickel-based catalysts for carbon dioxide methanation[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(4): 1-17.
- [31] BERMEJO-LÓPEZ A, PEREDA-AYO B, GONZÁLEZ-MARCOS J A, et al. Ni loading effects on dual function materials for capture and in-situ conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> using CaO or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2019, 34: 576-587.
- [32] WOO J H, JO S, KIM J E, et al. Effect of the Ni-to-CaO ratio on integrated CO<sub>2</sub> capture and direct methanation[J]. Catalysts, 2023, 13(8): 1174.
- [33] ZHOU Z, SUN N, WANG B, et al. 2D-Layered Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets for integrated capture and methanation of CO<sub>2</sub>[J]. ChemSusChem, 2020, 13(2): 360-368.
- [34] SUN H, WANG Y, XU S, et al. Understanding the interaction between active sites and sorbents during the integrated carbon capture and utilization process[J]. Fuel, 2021, 286: 119308.
- [35] TSIOTSIAS A I, CHARISIOU N D, YENTEKAKIS I V, et al. Bimetallic Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: a review[J]. 2021, 11(1): 28.
- [36] MA X, LI X, CUI H, et al. Metal oxide-doped Ni/CaO dual-function materials for integrated CO capture and conversion: performance and mechanism[J]. AIChE Journal, 2023, 69(1): e17520.
- [37] JO S, WOO J H, NGUYEN T, et al. Zr-modified Ni/CaO dual function materials (DFMs) for direct methanation in an integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization process[J]. Energy & Fuels, 2023, 37(24): 19680-19694.
- [38] NOBAKHT A R, REZAEI M, ALAVI S M, et al. Synthesis and evaluation of the cobalt-promoted NiO/CaO-d<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction: effect of different promoters[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2023, 75: 102577.
- [39] XIANG S X, WANG J P, GAO S, et al. Mn-enhanced performance of the Ni-CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual function material for CO<sub>2</sub> capture and in situ methanation[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 357: 130152.
- [40] ZHANG Y, LI L, ZHAO S, et al. Effects of Ni loading and Ce doping on a CaO-based dual function material for integrated carbon capture and in situ methanation[J]. Catalysis Science & Technology, 2024, 14(5): 1255-1265.
- [41] SUN Z, SHAO B, ZHANG Y, et al. Integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation from the intermediate-temperature flue gas on dual functional hybrids of AMS/CaMgO||Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122680.
- [42] LV Z, RUAN J, TU W, et al. Integrated CO<sub>2</sub> capture and in-situ methanation by efficient dual functional Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>@Ni/CeO<sub>2</sub>[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309: 123044.
- [43] HUANG P, GUO Y, WANG G, et al. Insights into nickel-based dual function materials for CO<sub>2</sub> sorption

- and methanation: effect of reduction temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(24): 20185-20196.
- [44] LIU W, CAI Y, LUO M, et al. Potential application of alkaline metal nitrate-promoted magnesium-based materials in the integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(7): 2882-2893.
- [45] LI L, ZHANG Y, WANG X, et al. Directional induction of hydrogen spillover enhancing H<sub>2</sub>O resistance of Ca-Ni-based dual-function materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and in-situ methanation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159691.
- [46] LI L, WU Z, MIYAZAKI S, et al. Continuous CO<sub>2</sub> capture and methanation over Ni-Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual functional materials[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(4): 2213-2219.
- [47] BERMEJO-LÓPEZ A, PEREDA-AYO B, ONRUBIA-CALVO J A, et al. Boosting dual function material Ni-Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation to CH<sub>4</sub>: joint presence of Na/Ca and Ru incorporation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109401.
- [48] HUANG P, CHU J, ZHANG Z, et al. Optimizing alkali metal salt-induced structural assembly of Ni-MgO dual function materials for enhanced CO<sub>2</sub> capture and methanation performance[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 294: 120120.
- [49] HUANG P, CHU J, FU J, et al. Influence of reduction conditions on the structure-activity relationships of NaNO<sub>3</sub>-promoted Ni/MgO dual function materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143431.
- [50] LI L, ZHANG Y, FENG J, et al. Ni-Ca-Al Synergistic effect in dual-function materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(2): 925-937.
- [51] DUYAR M S, TREVIÑO M A A, FARRAUTO R J. Dual function materials for CO<sub>2</sub> capture and conversion using renewable H<sub>2</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168/169: 370-376.
- [52] SUN S, SUN H, GUAN S, et al. Integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation on Ru/CeO<sub>2</sub>-MgO combined materials: morphology effect from CeO<sub>2</sub> support[J]. *Fuel*, 2022, 317: 123420.
- [53] PORTA A, VISCONTI C G, CASTOLDI L, et al. Ru-Ba synergistic effect in dual functioning materials for cyclic CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119654.
- [54] PARK S J, BUKHOVKO M P, JONES C W. Integrated capture and conversion of CO<sub>2</sub> into methane using NaNO<sub>3</sub>/MgO+Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalytic sorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130369.
- [55] CHEN L, LIU D, WEI G. Performance of Na-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual function material for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation with the presence of coal ashes[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 299: 117811.
- [56] JO S, SON H D, KIM T-Y, et al. Ru/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgO catalytic sorbent for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation at low temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143772.
- [57] BERMEJO-LÓPEZ A, PEREDA-AYO B, ONRUBIA-CALVO J A, et al. Tuning basicity of dual function materials widens operation temperature window for efficient CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation to CH<sub>4</sub>[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2022, 58: 101922.
- [58] CIMINO S, BOCCIA F, LISI L. Effect of alkali promoters (Li, Na, K) on the performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to methane[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 37: 195-203.
- [59] CIMINO S, RUSSO R, LISI L. Insights into the cyclic CO<sub>2</sub> capture and catalytic methanation over highly performing Li-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual function materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131275.
- [60] BERMEJO-LÓPEZ A, PEREDA-AYO B, GONZÁLEZ-MARCOS J A, et al. Mechanism of the CO<sub>2</sub> storage and in situ hydrogenation to CH<sub>4</sub>. temperature and adsorbent loading effects over Ru-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117845.
- [61] ZHENG Q, FARRAUTO R, CHAU NGUYEN A. Adsorption and methanation of flue gas CO<sub>2</sub> with dual functional catalytic materials: a parametric study[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(24): 6768-6776.
- [62] SUN H, ZHANG Y, GUAN S, et al. Direct and highly selective conversion of captured CO<sub>2</sub> into methane through integrated carbon capture and utilization over dual functional materials[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 38: 262-272.
- [63] HYAKUTAKE T, VAN BEEK W, URAKAWA A. Unravelling the nature, evolution and spatial gradients of active species and active sites in the catalyst bed of unpromoted and K/Ba-promoted Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during CO<sub>2</sub> capture-reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(18): 6878-6885.
- [64] KARELOVIC A, RUIZ P. Mechanistic study of low temperature CO<sub>2</sub> methanation over Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301: 141-153.
- [65] FENG J, ZHANG Y, LI L, et al. A novel NiCa-based dual-functional material with high absorption capacity and stability for integrated direct air CO<sub>2</sub> capture and in-situ methanation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354: 128989.
- [66] FAN L, CHEN L, LIU D, et al. Synthetic natural gas production via pressurized integrated carbon capture and in-situ methanation of Ni-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual function material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2025, 326: 119510.
- [67] LU B, WU F, LI X, et al. Reconstruction of interface oxygen vacancy for boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation by Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts with thermal treatment[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, 10: 100173.
- [68] LI A, YAO D, YANG Y, et al. Active Cu<sup>0</sup>-Cu<sup>+</sup> sites for the hydrogenation of carbon-oxygen bonds over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(2): 1315-1325.
- [69] BERMEJO-LÓPEZ A, PEREDA-AYO B, ONRUBIA-CALVO J A, et al. How the presence of O<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> influences the alternate cycles of CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation to CH<sub>4</sub> on Ru-Na-Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual function material[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 67: 102343.
- [70] ARELLANO-TREVIÑO M A, KANANI N, JEONG-POTTER C W, et al. Bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation at simulated flue gas conditions[J].

- Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121953.
- [71] JEONG-POTTER C, ABDALLAH M, SANDERSON C, et al. Dual function materials (Ru+Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for direct air capture of CO<sub>2</sub> and in situ catalytic methanation: the impact of realistic ambient conditions[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2022, 307: 120990.
- [72] MARTINS J A, MARTINS V F D, MIGUEL C V, et al. A cyclic sorption-reaction process for continuous synthetic methane production from flue gas and green hydrogen[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146375.
- [73] JIN B, WANG R, FU D, et al. Chemical looping CO<sub>2</sub> capture and in-situ conversion as a promising platform for green and low-carbon industry transition: review and perspective[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2024, 10: 100169.
- [74] RIDHA F N, MANOVIC V, MACCHI A, et al. The effect of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> capture by CaO-based pellets prepared with a kaolin derived Al(OH)<sub>3</sub> binder[J]. Applied Energy, 2012, 92: 415-420.
- [75] LEE S J, JUNG S Y, LEE S C, et al. SO<sub>2</sub> Removal and regeneration of MgO-based sorbents promoted with titanium oxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(5): 2691-2696.
- [76] CIMINO S, CEPOLLARO E M, LISI L. Sulfur tolerance and self-regeneration mechanism of Na-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual function material during the cyclic CO<sub>2</sub> capture and catalytic methanation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 317: 121705.
- [77] KUZMENKO D, NACHTEGAAL M, COPÉRET C, et al. Molecular-level understanding of support effects on the regenerability of Ru-based catalysts in the sulfur-poisoned methanation reaction[J]. Journal of Catalysis, 2019, 375: 74-80.
- [78] GAO Z, JIANG Y, SUN Z, et al. Integrations of desulfurization, carbon capture, and methanation at an isothermal intermediate temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147006.
- [79] OMODOLOR I S, OTOR H O, ANDONEGUI J A, et al. Dual-function materials for CO<sub>2</sub> capture and conversion: a review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(40): 17612-17631.
- [80] 张智鹤, 温彦博, 仇景鹏, 等. 燃煤电厂烟气 CO<sub>2</sub> 捕集-甲烷化利用工艺流程模拟研究[J]. 热力发电, 2021, 50(1): 87-93.  
ZHANG Zhihe, WEN Yanbo, ZHANG Jingpeng, et al. Simulation study on the process of carbon dioxide capture and methanation utilization of flue gas in coal-fired power plants[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(1): 87-93.
- [81] ABDALLAH M, LIN Y, FARRAUTO R. Laboratory aging of a dual function material (DFM) washcoated monolith for varying ambient direct air capture of CO<sub>2</sub> and in situ catalytic conversion to CH<sub>4</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 339: 123105.
- [82] MIGUEL C V, SORIA M A, MENDES A, et al. A sorptive reactor for CO<sub>2</sub> capture and conversion to renewable methane[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 590-602.
- [83] KOSAKA F, SASAYAMA T, LIU Y, et al. Direct and continuous conversion of flue gas CO<sub>2</sub> into green fuels using dual function materials in a circulating fluidized bed system[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138055.
- [84] XIE Z, TAN Z, WANG K, et al. Which will be a promising route among integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion to valuable chemicals[J]. Energy Conversion and Management, 2025, 323: 119269.
- [85] CHEN L Y, CHEN Y, WEI G, et al. Conceptual design and assessment of integrated capture and methanation of CO<sub>2</sub> from flue gas using chemical-looping scheme of dual function materials[J]. Energy Conversion and Management, 2024, 299: 117847.
- [86] SHIMIZU T, HIRAMA T, HOSODA H, et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes[J]. Chemical Engineering Research and Design, 1999, 77(1): 62-68.
- [87] RODRÍGUEZ N, ALONSO M, ABANADES J C. Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO<sub>2</sub> with CaO[J]. AIChE Journal, 2011, 57(5): 1356-1366.
- [88] ABANADES J C, ARIAS B, LYNGFELT A, et al. Emerging CO<sub>2</sub> capture systems[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 40: 126-166.
- [89] FANTINI M, SPINELLI M, MAGLI F, et al. Calcium looping technology demonstration in industrial environment: the CLEANKER project and status of the CLEANKER pilot plant[J]. E3S Web of Conferences, 2020, 197: 08006.
- [90] SPINELLI M, FANTINI M, CONSONNI S. CLEANKER project overview[C]. 9th High Temperature Solid Looping Cycles Network (HTSLCN) Meeting, Piacenza, 2023.
- [91] CARLOS ABANADES J, CRIADO Y A, GARCÍA R. Countercurrent moving bed carbonator for CO<sub>2</sub> capture in decoupled calcium looping systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 141956.
- [92] CRIADO Y A, GARCÍA R, CARLOS ABANADES J. Demonstration of CO<sub>2</sub> capture with CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> in a countercurrent moving bed carbonator pilot[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 494: 152945.
- [93] 王长清, 谭煜幺, 林明玮, 等. 钙循环捕集 CO<sub>2</sub> 小试和中试台架研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(8): 170-184.  
WANG Changqing, TAN Yuyao, Linmingwei, et al. Review of bench and pilot-scale testing for calcium looping capture of carbon dioxide[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(8): 170-184.
- [94] LV Z, DU H, XU S, et al. Techno-economic analysis on CO<sub>2</sub> mitigation by integrated carbon capture and methanation[J]. Applied Energy, 2024, 355: 122242.
- [95] TREGAMBI C, BARESCHINO P, HANAK D P, et al. Modelling of an integrated process for atmospheric carbon dioxide capture and methanation[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 356: 131827.
- [96] TREGAMBI C, BARESCHINO P, HANAK D P, et al. Techno-economic assessment of a synthetic methane production process by hydrogenation of carbon dioxide from direct air capture[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(96): 37594-37606.
- [97] ZHANG D, LI H, WU Q, et al. Techno-economic analysis of hydrogen-driven calcium looping process for flue gas decarbonization[J]. Carbon Future, 2024, 1(4): 9200023.

(责任编辑 李园)