

MgO 吸附剂捕集 CO₂ 的研究进展徐运飞¹, 李英杰¹, 王 涛², 雷文涛²

(1. 山东大学 能源与动力工程学院, 山东 济南 250061; 2. 山东纳鑫电力科技有限公司, 山东 济南 250101)

摘要:煤大规模燃烧产生的 CO₂ 加剧了温室效应, CO₂ 捕集、利用和储存 (CCUS) 是一种可实现燃煤电站大规模碳减排的关键技术。固体材料吸附 CO₂ 技术被认为是具有良好应用前景的碳捕集技术。在众多固体 CO₂ 吸附剂中, MgO 因具有较高吸附容量、较低成本、较低再生能耗和广泛可用性被认为是理想的 CO₂ 吸附材料。综述了常规 MgO 的 CO₂ 吸附性能, 针对 MgO 吸附 CO₂ 存在的问题, 重点介绍了提高 MgO 吸附 CO₂ 性能的方法, 主要包括优化结构和添加碱金属熔融盐等可行方法。最后综合分析了 MgO 吸附剂用于工业 CO₂ 捕集的优势及面临的挑战, 从 MgO 的制备工艺、规模化成型及捕集 CO₂ 系统设计优化等方面对今后的研究方向进行了展望。

关键词: 燃煤; MgO 吸附剂; CO₂ 捕集; 改性; 循环稳定性

中图分类号: X511 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2021)01-0125-10

Research progress on MgO sorbents for CO₂ captureXU Yunfei¹, LI Yingjie¹, WANG Tao², LEI Wentao²

(1. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Shandong Naxin Electric Power Technology Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: Due to CO₂ produced by large-scale coal combustion aggravates the greenhouse effect, CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) is a key technology to achieve large-scale carbon emission reduction at coal-fired power station. CO₂ adsorption by solid materials is considered as a promising carbon capture technology. Among many solid CO₂ adsorbents, MgO is considered as an ideal CO₂ adsorption material because of its high adsorption capacity, low cost, low regeneration energy consumption and wide availability. In this paper, the CO₂ adsorption performance of conventional MgO adsorbents was reviewed. According to the existing problems of CO₂ adsorption by MgO, the methods to improve the CO₂ adsorption performance by MgO were introduced, including the feasible methods such as optimizing the structure and adding alkali metal molten salt. Finally, the advantages and challenges of MgO adsorbents for industrial CO₂ capture were comprehensively analyzed. In addition, the research direction from the aspects of the fabrication strategy of MgO, large-scale molding of MgO pellets and CO₂ capture system design optimization using MgO in the future were prospected.

Key words: fired coal; MgO adsorbents; CO₂ capture; modification; cyclic stability

0 引言

随着工业化的推进, 化石燃料大量开发利用, CO₂ 等温室气体大量排放造成的全球气候变化是 21 世纪以来人类面临的严峻挑战之一, 世界各国对控制和减少碳排放已达成共识^[1]。煤炭是我国能源消耗的主体, 煤气化或煤燃烧发电技术的飞速发展

已成为社会发展不可缺少的推动力, 但能源消耗与 CO₂ 排放等环境问题日益突出。因此将煤气化或燃烧发电系统与 CCUS 技术结合, 可在获得高效率的同时有效减少 CO₂ 排放, 为煤发电技术提供新的发展方向^[2]。CCUS 技术主要是指将 CO₂ 从化石燃料、工业流程或火电厂的排放废气中分离出, 运输到特定地点加以利用或封存, 以实现被捕集 CO₂ 与大

收稿日期: 2020-11-14; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.A20111401

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51876105); 山东省重点研发计划重大科技创新工程资助项目(2019JZZY020118)

作者简介: 徐运飞(1997—), 女, 山东聊城人, 硕士研究生, 研究方向为 CO₂ 捕集、热化学储热。E-mail: 1638429419@qq.com。

通讯作者: 李英杰, 教授, 博士生导师, 研究方向为 CO₂ 捕集及污染物脱除、生物质制氢、储能等。E-mail: liyj@sdu.edu.cn

引用格式: 徐运飞, 李英杰, 王涛, 等. MgO 吸附剂捕集 CO₂ 的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 125-134.

XU Yunfei, LI Yingjie, WANG Tao, et al. Research progress on MgO sorbents for CO₂ capture[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 125-134.



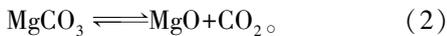
移动阅读

气的长期隔离^[3]。

利用固体吸附剂捕集 CO₂ 是 CCUS 技术中常用的方法。固体吸附剂主要分为:低温固体吸附剂(如固体胺、沸石等^[4])、中温固体吸附剂(如类水滑石衍生物(LDH)、MgO 等^[5])、高温固体吸附剂(如 CaO 基材料等^[6])。MgO 具有理论 CO₂ 吸附能力高、无毒性、成本低、工作温度范围宽和再生温度相对较低等优点,因而具有较大工业应用潜力。MgO 可在 200~400 °C 内捕集 CO₂, 在 450~500 °C 再生^[7-8]。本文对 MgO 吸附剂捕集 CO₂ 研究进行了总结,介绍了 MgO 吸附 CO₂ 的性能变化,分析总结了提高 MgO 吸附剂捕集 CO₂ 性能的方法,并对 MgO 捕集 CO₂ 技术进行了总结及展望。

1 MgO 基材料吸附 CO₂ 特性

MgO 捕集 CO₂ 反应主要以化学吸附为主,CO₂ 与 MgO 在 200~400 °C 下发生化学反应,生成 MgCO₃。MgCO₃ 在 450~500 °C 下逆向脱附再生成 MgO 和 CO₂。具体吸附再生反应式如下:



MgO 的理论 CO₂ 吸附容量达 24.8 mmol/g, 但纯 MgO 的实际 CO₂ 吸附量很低(0.5 mmol/g), 因此限制了其大规模工业应用^[8]。MgO 吸附 CO₂ 性能大小主要取决于 MgO 表面氧离子的配位状态,通常位于晶格边缘、角落处的氧离子有较高碱性,为吸附 CO₂ 的活性位点^[9]。MgO 较低的 CO₂ 吸附量一方面是由于常规 MgO 比表面积较小,表面碱性位密度较低,碱性位点暴露少^[10]。另一方面,MgO 吸附 CO₂ 后表面形成的碳酸盐钝化层覆盖邻近碱性位点,阻碍了 CO₂ 进一步被 MgO 吸附^[11]。由于 MgO 的强晶格焓和来自碳酸盐产物层的扩散阻力产生的高反应势垒,使得碳酸化反应缓慢,从而使 CO₂ 吸收量非常低^[12]。因此有必要提高常规 MgO 对 CO₂ 的吸附能力。

用于工业捕集 CO₂ 的固体吸附材料,需研究其吸附 CO₂ 性能,另外再生能耗也是制约其大规模应用的重要因素,较高的再生温度要求输入更高热量以及更多昂贵设备与过程匹配,使成本增加^[13]。MgO 因其再生能耗低、材料成本低等优点,是工业 CO₂ 捕集中极具潜力的吸附剂材料。Kumar 等^[13] 总结比较了不同固体吸附剂的 CO₂ 吸附性能,讨论了常用固体吸附剂(如锂基吸附剂 Li₄SiO₄, 钙基吸附剂 CaO、MgO 等)的循环吸附 CO₂ 性能。不同

于锂基、钙基等较高再生温度(800 °C 以上),MgO 再生通常在 450 °C 时即可发生。过高的再生温度导致吸附材料严重烧结,使吸附材料活性降低,循环稳定性差。Hwang 等^[14] 研究了压力 0.1~3.0 MPa 内碱金属硝酸盐改性下 MgO 的 CO₂ 吸附解吸特性,并利用程序升温解吸(TPD)研究了再生过程中气体组成对 MgO 再生性能的影响,结果表明,再生温度升高会导致能耗增加。在纯 N₂ 条件下,最佳再生温度约为 430 °C, MgO 吸附 CO₂ 量能达 15.4 mmol/g。MgO 再生过程采用 100% CO₂ 作为再生气氛时,所需再生温度升到 620 °C。

在工业 CO₂ 捕集过程中,由于 MgO 粉末粒径分布不均或因磨损和破碎而产生的小粒径粉末颗粒,在应用于流化床反应器时极易逸出反应器,造成吸附剂材料的浪费及设备的损坏;此外造粒后的 MgO 吸附剂在循环工作后由于碰撞等原因会造成颗粒破碎^[15],因此有必要研究吸附性能及机械性能高的 MgO 造粒工艺。张钰伟等^[16] 采用湿式混合法制备了 NaNO₃/NaNO₂ 掺杂的 MgO 吸附剂,并对其进行了挤压-滚圆造粒,发现该成型球粒 MgO 的 CO₂ 吸附性能较优异,吸附温度为 340 °C、100% CO₂ 时,CO₂ 吸附量最大达 15 mmol/g,经 10 次循环后仍保持较高的 CO₂ 吸附量(8.18 mmol/g)。陈林等^[17] 以 CMC(羧甲基纤维素钠)为黏结剂制备了柱状 MgO 颗粒吸附剂,结果表明,煅烧温度为 500 °C、CMC 添加量为 20% 时,MgO 颗粒具有最高比表面积和机械强度,50 °C、常压下的 CO₂ 吸附量可达 0.57 mmol/g。Jin 等^[18] 制备了掺杂 LiNO₃/KNO₃/Na₂CO₃ 的 MgO 混合溶液,并采用油包水法合成了粒径几百微米的 MgO 球形颗粒,研究了造粒后的 MgO 吸附 CO₂ 性能,结果显示,在 300 °C、纯 CO₂ 吸附条件下,10 次循环后 MgO 球粒具有稳定 CO₂ 吸附量,为 5.2 mmol/g。

在流化床系统中,除了要提高造粒后 MgO 吸附剂的 CO₂ 吸附性能,还需提高造粒材料的机械强度,以更适合工业应用。Hu 等^[19] 利用挤出-滚圆法对 NaNO₃ 或 Na₂CO₃ 掺杂的复合 MgO 吸附剂进行造粒,研究了造粒后 MgO 颗粒的机械强度(如抗压强度、颗粒磨损度)和 CO₂ 吸附性能,研究结果表明,造粒后 MgO 颗粒具有良好的机械性能:较高抗压强度(颗粒抗压峰值大于 3 MPa)以及较低磨损消耗(质量损失平均值小于 4%)。此外由于加入碱金属盐掺杂剂,其造粒后 MgO 颗粒具有较大的比表面积,因此在循环吸附/再生过程中,造粒后 MgO 比粉末 MgO 具有更稳定 CO₂ 吸附性能,但造粒后 MgO 反

应速率比粉末低。

MgO 吸附剂可用于燃烧前 CO₂ 捕集,如整体煤气化联合循环发电系统(IGCC)。图 1 为 MgO 吸附剂用于 IGCC 电厂示意,该电厂的合成气温度为 250~450 °C,常用 MgO 吸附剂将合成气中的 CO₂ 与 H₂ 分离,剩下高浓度 H₂ 用于燃烧或燃料电池发电^[20]。MgO 吸附剂除了用于合成气 CO₂ 分离,还用于吸附增强水煤气变换反应(SEWGS)来提升 H₂ 产量^[21]。通过 MgO 对 CO₂ 的吸附,打破反应平衡,使反应向正向进行的程度加大,从而 H₂ 产量增加。图 2 为 MgO 用于 SEWGS 反应提升 H₂ 产量的示意^[22]。Abbasi 等^[23] 在高压填充床装置中模拟了 MgO 吸附剂在预燃烧合成气环境中的 CO₂ 吸附性能,结果表明,MgO 吸附剂在水煤气转化(WGS)反应中的 CO₂ 吸附量达 2.9 mmol/g,这可使 WGS 反应转化率增至 40%,可认为通过 MgO 吸收 CO₂ 显著提升了 H₂ 产量。Hu 等^[24] 利用硝酸盐和碳酸盐掺杂的复合 MgO 吸附剂对 WGS 反应中产生的 CO₂ 进行原位脱除,掺杂碱金属的 MgO 吸附剂具有优异的 CO₂ 吸附性能,该吸附剂用于 SEWGS 反应过程中可产生纯度约 99.5% 的 H₂(反应条件为 300 °C、1.216 MPa、水蒸气与碳比值为 1.5)。

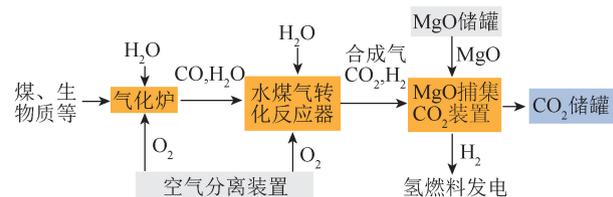


图 1 IGCC 发电厂的 MgO 捕集 CO₂ 示意^[20]

Fig.1 Schematic diagram of CO₂ capture by MgO in IGCC power plant^[20]

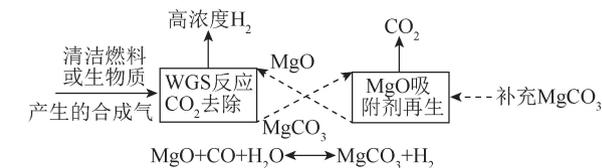


图 2 MgO 用于 SEWGS 反应提升 H₂ 产量的示意^[22]

Fig.2 Schematic diagram of MgO used in SEWGS reaction to increase H₂ production^[22]

MgO 吸附剂除了用于燃煤电站捕集 CO₂,还可用于净化环境吸附 CO₂。Halawy 等^[25] 为监测实验室内 CO₂ 污染水平,利用声化学法制备的纳米 MgO 吸附剂对学校有机化学实验室内的 CO₂ 进行吸附。将制备的纳米 MgO 暴露于 17~19 °C 室内环境中,采用热重分析仪对吸附过程实时监测,结果表明,56 d 后,MgO 吸附环境 CO₂ 量为 7.9 mmol/g,并在

500 °C、纯 N₂ 下对此时的 MgO 样品煅烧后,通入纯 CO₂ 流,发现 MgO 材料仍有较高 CO₂ 吸附性能。

2 微观结构优化 MgO 的 CO₂ 吸附性能

优化 MgO 微观结构,可显著提高其比表面积,获得发达的孔隙结构,使 MgO 表面具有丰富且暴露的碱性吸附位点。常用的通过优化 MgO 微观结构提高 CO₂ 吸附性能的方法有:从不同前驱体制备获得 MgO;将 MgO 负载在多孔载体上;添加金属氧化物制备 MgO 复合材料。

2.1 源于多类型前驱体 MgO

与纯 MgO 较低的 CO₂ 吸附容量相比,从天然含镁矿物(如菱镁矿、水菱镁矿、水镁石)制得 MgO 的 CO₂ 吸附性能更高。Guo 等^[26] 研究了通过煅烧含镁矿物制得 MgO 的 CO₂ 吸附性能,发现 200 °C 时,由水菱镁矿和水镁石分别煅烧制得的 MgO 吸附剂的 CO₂ 吸附量较高(分别为 1.73 mmol/g 和 1.67 mmol/g),且 10 次循环后吸附量仅分别降低了 5.65% 和 5.33%,这主要是由于天然含镁矿物煅烧后具有较发达孔隙结构,降低了 CO₂ 在产物层的扩散阻力,提升了 CO₂ 吸附容量。除了天然含镁矿物外,成本低廉的 MgO 基工业废弃物也被用作 MgO 前驱体来捕集 CO₂。菱镁矿渣是菱镁矿冶炼过程中通过硅热还原法获得金属镁的一种废料。Yang 等^[27] 通过煅烧菱镁矿渣得到 MgO 吸附剂,研究了湿烟气中 MgO 对 CO₂ 的捕集能力,结果表明:通过煅烧废渣得到的 MgO 最大 CO₂ 吸附量为 3.01 mmol/g,8 次循环后降至 2.18 mmol/g,其吸附性能明显优于菱镁矿(CO₂ 吸附量为 1.82 mmol/g)。因此利用菱镁矿渣捕集 CO₂ 不仅可减少温室气体 CO₂ 排放,还可综合利用工业废渣。

Alkadhem 等^[28] 以硝酸镁和氢氧化铵为原料,采用溶胶-凝胶法制备了多孔 MgO,其比表面积高达 350 m²/g,CO₂ 吸附量为 0.68 mmol/g(常压,30 °C)。多孔 MgO 与 APEST(3-氨基丙基-三乙氧基硅烷)功能化后的 CO₂ 吸附量增至 1.47 mmol/g。胺官能化 MgO 吸附剂表现出高 CO₂ 捕集性能和理想的吸附选择性,但其热稳定性和机械性能需进一步提高。Tan 等^[29] 研究表明,在不同温度和气氛下煅烧草酸镁制得 MgO 的 CO₂ 吸附性能不同,研究认为草酸镁在较高或较低温度下煅烧都不利于 MgO 吸附 CO₂,草酸镁在较低温度下煅烧很难完全分解形成多孔结构,因此制备的 MgO 可用于 CO₂ 吸附的碱性活性位点有限;而在较高温度下煅烧草酸镁将导致 MgO 晶体烧结、孔隙结构堵塞和碱性活性位点

损失。草酸镁在 500 °C、CO₂ 气氛下煅烧时,制得的 MgO 具有最大 CO₂ 吸附量,为 5.09 mmol/g。Guo 等^[30] 以六水氯化镁为前驱体,采用不同合成方法制备 MgO,研究该 MgO 微观结构与 CO₂ 吸附性能之间的关系,结果表明,用固态化学反应法制备的 MgO 材料具有发达的孔隙结构(比表面积和比孔容分别为 100.03 m²/g 和 0.67 cm³/g)、较好表面形态(具有较低的层扩散阻力的片状结构)和较高 CO₂ 吸附能力(2.39 mmol/g),这是由于固态化学反应法

表 1 多种前驱体制备 MgO 的 CO₂ 吸附性能Table 1 CO₂ adsorption properties of MgO prepared by different precursors

前驱体类型	吸附条件	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量/(mmol·g ⁻¹)	文献来源
氢氧化镁	50 °C、100% CO ₂	211.3	0.331	1.02	[32]
碱式碳酸镁	50 °C、100% CO ₂	135.3	0.246	1.38	[32]
四水合乙酸镁	50 °C、100% CO ₂	252.0	0.763	1.72	[33]
乙醇镁	200 °C、10% CO ₂	187.9	0.710	3.54	[31]
草酸镁二水合物	200 °C、10% CO ₂	104.8	0.420	4.41	[31]

2.2 MgO 负载多孔载体

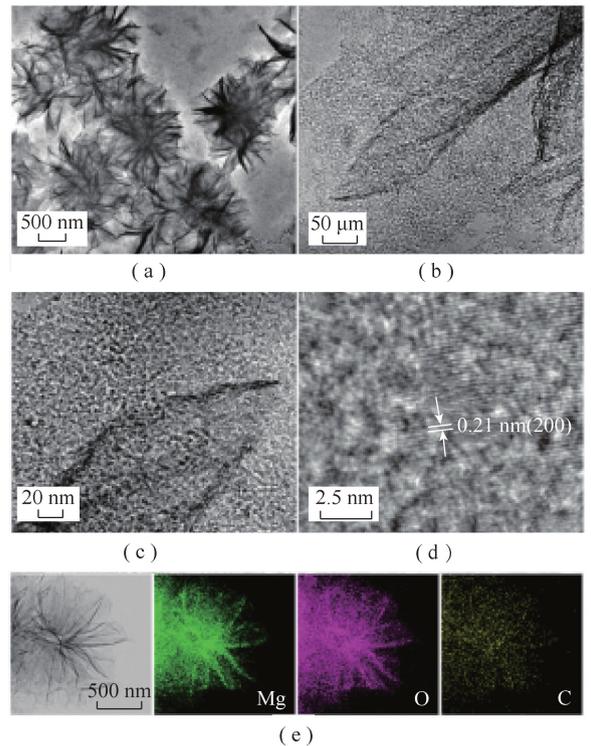
常用的多孔载体材料通常具有发达孔隙和较大比表面积,可使 MgO 较好地分散,使 MgO 表面暴露更多的碱性吸附位点。Burri 等^[34] 通过浸渍法将 MgO 负载在介孔碳上,结果表明,MgO 负载量为 10% 时,在 25 °C、常压条件下,MgO/介孔碳复合材料的 CO₂ 吸附量达 1.68 mmol/g。Chen 等^[35] 通过固相分散法将 MgO 负载在多孔活性炭上,制备的多孔复合材料 MgO/C 具有大比表面积(1 450 m²/g)和优异的 CO₂ 吸附容量(3.1 mmol/g)。Guo 等^[36] 研究了将 MgO 负载在蔗渣、咖啡渣、稻壳和锯末等生物质废料上的 CO₂ 吸附性能,结果表明,稻壳灰负载的样品具有最高的 CO₂ 吸附能力,MgO 负载量为 20% 时,在 10% CO₂、200 °C 吸附条件下,CO₂ 吸附量为 4.56 mmol/g,且 10 次循环后的吸附量仅下降 7.68%。该研究为制备高性能 MgO 吸附剂节约了成本,实现了废弃资源的价值化。

Li 等^[37] 通过含镁金属-有机络合物的简单热解,制备了具有分级结构的 MgO/C 多孔纳米复合材料,在 27 °C 和 0.1 MPa CO₂ 下的 CO₂ 吸附能力为 0.67 mmol/g。图 3 为利用透射电子显微镜(TEM,图 3(a)~(c))、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM,图 3(d)) 和能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDX,图 3(e)) 得到的 MgO/C 复合材料的微观结构图像。发现该复合材料具有由超薄纳米片结构单元构成的花瓣形分级结构,此结构单元上具有高度分散的超细 MgO 纳米粒子,使其具有较大比表面积、较高比孔容和较小的 MgO 纳米晶体,因此可提供更多的活

赋予 MgO 丰富的表面碱性活性位,强化了 CO₂ 吸附。

表 1 为通过多种前驱体类型制备 MgO 的 CO₂ 吸附性能。通过不同前驱体制备 MgO 的 CO₂ 吸附性能均有所提高。Guo 等^[31] 研究认为,通过前驱体改性方法能提高 MgO 的 CO₂ 吸附性能,主要是因为前驱体在煅烧制备 MgO 过程中会释放气相产物,在吸附剂内部形成疏松多孔结构,从而有效改善 MgO 吸附剂微观结构、表观形貌以及活性位点。

性吸附位点,促进 CO₂ 气体扩散,增加 CO₂ 吸附量。

图 3 MgO/C 复合材料的微观结构^[37]Fig.3 Microstructure of MgO/C composites^[37]

Lugai 等^[38] 制备了一种 MgO/C 纳米纤维-陶瓷多孔复合材料,先将碳纳米纤维涂覆在宏观陶瓷载体上,再将 MgO 纳米粒子高度分散在多孔复合材料上。多孔陶瓷提供了一种高比表面积的负载基底,碳纳米纤维起到结构促进剂作用,稳定了 MgO 纳米颗粒的分散性,复合材料在 0.1 MPa、94 °C 下具

有较高 CO₂ 吸附量, 为 4.9 mmol/g。将 MgO 负载在金属氧化物上也是一种提高 MgO 吸附 CO₂ 性能的方法。Hanif 等^[39] 将 MgO 分别负载在有序介孔 SiO₂ 和纳米纤维状 SiO₂ 上, 在 0.1 MPa、200 °C 下, 由于纳米纤维 SiO₂ 具有非常高的热稳定性和结构完整性, 复合材料在 7 次循环后保持稳定 CO₂ 吸附能力(达 1.7 mmol/g)。

2.3 添加金属氧化物制备的 MgO 复合材料

Jin 等^[40] 采用溶胶-凝胶燃烧法制备 MgO-CeO₂ 复合材料, 研究 20 次循环的吸附性能, 结果表明, 添加 5% CeO₂ 时, MgO-CeO₂ 复合材料具有较高的比表面积, 达 330 m²/g, CO₂ 吸附容量达 0.24 mmol/g; 此外, 该 MgO-CeO₂ 复合材料也显示了较高吸附速率, 3 min 内达到 CO₂ 最大吸附量的 70%。Chen 等^[41] 采用醋酸镁和醋酸亚铁合成了 FeO-MgO 复合材料, FeO 添加量为 3% 时, 复合材料为 7 nm 的纳米颗粒, 具有较大的比表面积(176 m²/g), FeO-MgO 复合材料的 CO₂ 吸附容量达 0.875 mmol/g(吸附条件: 200 °C、100% CO₂), 这归因于 FeO 使复合材料具有较大的比表面积, 增加了吸附材料表面碱性位点, 使 CO₂ 吸附容量增加。

Kwak 等^[42] 通过在 Na₂CO₃-MgO 上添加金属氧化物分散剂 ZrO₂, 促进了 MgO 复合材料的 CO₂ 吸附性能, 并提高了循环稳定性, K : Mg : Zr = 0.3 : 1 : 0.6 时, 在 330 °C、纯 CO₂ 吸附条件下, MgO 复合材料吸附 CO₂ 的转化率能达到理论 CO₂ 吸附值的 73%; 10 次循环后 CO₂ 吸附量仅下降了 4%。这主要是因为 ZrO₂ 使 MgO 复合材料的比表面积显著增加, Na₂CO₃ 在该表面上分布广泛且均匀, 使大多数 MgO 与

Na₂CO₃ 促进剂接触, 活性吸附位点增加, 进而提高了 CO₂ 吸附能力及循环稳定性。

Al₂O₃ 常作惰性支撑载体来提高 MgO 的 CO₂ 吸附性能, 因其具有较高的塔曼温度, 在多次循环吸附解吸 CO₂ 时可有效改善 MgO 烧结现象, 另外, Al₂O₃ 材料具有发达的孔隙结构和较大比表面积, 使混合 Al₂O₃ 后 MgO 更易暴露出较多的 CO₂ 吸附位点^[21]。

表 2 为 Al₂O₃/MgO 复合材料的最大 CO₂ 吸附量。可以发现, 相比于纯 MgO 吸附剂, 掺杂 Al₂O₃ 后 MgO 复合材料表现出相对较高 CO₂ 吸附量。此外吸附条件(如温度、反应气氛等)对 Al₂O₃/MgO 复合材料也有重要影响, 吸附温度升高及加入水蒸气均有利于提高 Al₂O₃/MgO 复合材料的 CO₂ 吸收量。Han 等^[43] 利用共沉淀法制备的 Al₂O₃-MgO 复合吸附剂在 Al/Mg 摩尔比为 1 时, 比表面积为 177 m²/g, 孔容约为 0.45 cm³/g; 在 200 °C、10% CO₂ 和 10% H₂O 条件下, 该复合材料的 CO₂ 吸附量为 3.02 mmol/g。Li 等^[44] 采用湿法浸渍法将 K₂CO₃ 负载在 Al₂O₃/MgO 复合材料上制备一系列新型 KMgAl 吸附剂, 30 次循环后该吸附剂仍具有稳定的 CO₂ 吸附性能, 为 2.4 mmol/g(吸附条件: 60 °C、10% CO₂ 和 12% H₂O; 再生条件: 480 °C)。Jeon 等^[45] 研究了添加 Al₂O₃ 和共晶碱金属盐制备的 MgO 复合材料(EM-MgO-Al₂O₃) 的 CO₂ 吸附性能, 结果表明, Mg/Al = 5 时, 在 300 °C、纯 CO₂ 吸附条件下, MgO 复合材料达到较高的 CO₂ 吸附容量, 为 2.95 mmol/g, 这主要是因为 Al₂O₃ 作为惰性支撑载体, 使 MgO 的孔隙结构更发达, 减少了 MgCO₃ 层团聚, 从而增加了 CO₂ 吸附容量。

表 2 掺杂 Al₂O₃ 的 MgO 复合材料 CO₂ 吸附量

Table 2 CO₂ adsorption capacity of MgO composites doped with Al₂O₃

吸附材料	吸附条件	最大 CO ₂ 吸附量/(mmol · g ⁻¹)	文献来源
Al ₂ O ₃ -MgO	60 °C、10% H ₂ O、13% CO ₂	1.36	[46]
Al ₂ O ₃ -MgO	200 °C、10% CO ₂	0.59	[47]
Al ₂ O ₃ -MgO	30 °C、100% CO ₂	1.23	[48]
Al ₂ O ₃ -MgO	200 °C、10% H ₂ O、10% CO ₂	3.02	[43]
Al ₂ O ₃ -MgO	60 °C、10% H ₂ O、90% CO ₂	2.00	[49]
NaNO ₃ /Al ₂ O ₃ -MgO	300 °C、100% CO ₂	4.04	[50]

Li 等^[51] 添加 Cu 制备了 MgO 复合材料, 200 °C 时, MgO-Cu 复合材料的 CO₂ 吸附量达 0.78 mmol/g。这主要是因为合成复合材料过程中 CuO 还原为 Cu 伴随着纳米粒子的体积收缩, 使更多 MgO 活性位点暴露出与 CO₂ 接触, 从而提高 MgO 的 CO₂ 吸附性能。Hiremath 等^[52] 研究了添加 TiO₂

制备的 MgO 复合物的 CO₂ 吸附性能, 发现 TiO₂ 引入到 MgO 中可产生 Mg-O-Ti 离子对, 形成不同价态 Ti 离子的钛酸镁相, 使 MgO 复合材料除了具有较高的比表面积和孔容, 还使材料表面产生更多的高强度碱性位点, 在 200 °C、纯 CO₂ 时, TiO₂-MgO 复合材料(Mg/Ti 摩尔比为 3)的 CO₂ 吸附量为 1 mmol/g。

3 熔盐改性的 MgO

Harada 等^[53]研究了通过添加硝酸盐/亚硝酸盐改性的 MgO 吸附剂的 CO₂ 吸附性能,其 CO₂ 吸附容量高达 15.7 mmol/g,因此通过熔盐改性可显著提高 MgO 吸附 CO₂ 的性能。

3.1 单一熔盐改性的 MgO

Vu 等^[54]采用四步煅烧法合成 KNO₃ 改性 MgO 复合吸附剂,结果表明,该复合材料在 325 °C 下表现出 3.16 mmol/g 的高 CO₂ 吸附能力,认为较高的 CO₂ 吸附能力是因为在该吸附温度下,碱金属盐 KNO₃ 处于熔融态覆盖在 MgO 吸附表面,在 MgO 吸附 CO₂ 的过程中为 CO₂ 的快速扩散提供了一个液体“通道”。Gao 等^[55]研究了碱金属硝酸/亚硝酸盐改性 MgO 的 CO₂ 吸附性能,发现 NaNO₃ 改性 MgO 在 350 °C 时取得最高的 CO₂ 吸附性能,达 17.0 mmol/g。Liu 等^[56]添加碱金属碳酸盐 Cs₂CO₃ 制备了 MgO 复合材料,发现 Cs₂CO₃ 添加量为 15% 时, MgO 复合材料的 CO₂ 吸附量为 1.9 mmol/g (吸附条件: 300 °C、常压、纯 CO₂),认为碱金属盐 Cs₂CO₃ 的作用有: ① Cs₂CO₃ 在一定温度下达到熔融态,覆盖在 MgO 表面产生了更多的镁离子与氧离子; ② 部分 Cs₂CO₃ 作为反应物参与到 MgO 吸附 CO₂ 的反应中,产生 Mg-Cs 碳酸盐中间相,该反应活化能相比于 MgO 吸附 CO₂ 活化能低,因此促进了 MgO 复合材料对 CO₂ 的吸附。

3.2 混合熔盐改性的 MgO

Pozzo 等^[57]研究了多种硝酸盐 (LiNO₃、KNO₃、NaNO₃) 改性 MgO 的 CO₂ 吸附性能及循环稳定性,揭示了混合硝酸盐增强 MgO 吸附性能的作用机制。图 4 为混合熔融硝酸盐在 MgO 吸附 CO₂ 中的作用机理。混合硝酸盐在一定温度下会形成熔融态覆盖在 MgO 表面,使大部分 MgO 溶解以自由离子对 (Mg²⁺-O²⁻) 形式存在,降低了 MgO 的晶格能,进而与 CO₂ 反应形成 MgCO₃,在脱附温度下 MgCO₃ 会脱附再生 MgO,随着循环次数的增加覆盖在 MgO 表面的碱金属盐分离分散开,且 MgO 表面有烧结现象,从而导致 CO₂ 吸附量下降。共晶混合熔融盐的熔点温度比单一熔盐熔点温度低,有利于进一步提高 MgO 的 CO₂ 吸附性能。

Ding 等^[58]通过沉积混合碱金属硝酸盐和碳酸盐合成了一系列 MgO 基吸附剂,结果表明,按一定比例添加 KNO₃、LiNO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ 时, MgO 复合吸附剂的最大 CO₂ 吸附量达 19.06 mmol/g,经 30 次循环后, CO₂ 吸附量仅降到 15.7 mmol/g,具有良

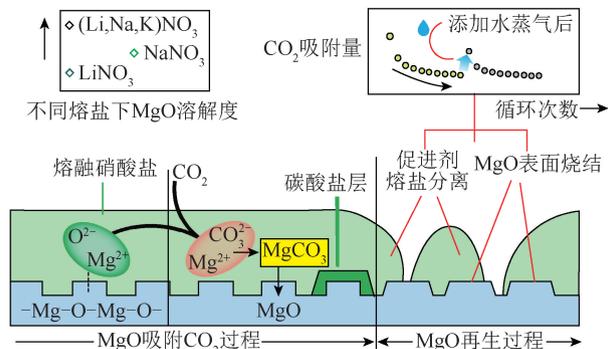


图4 混合硝酸盐改性下的 MgO 吸附 CO₂ 的机理^[57]

Fig.4 Mechanism diagram of CO₂ adsorption by MgO modified by mixed nitrate^[57]

好的长期吸附/解吸稳定性。Wang 等^[59]采用不同的前驱体和沉淀剂,通过不同方法制备出不同形貌的 MgO 样品,再采用湿法浸渍方法,用三元硝酸盐 (LiNO₃、KNO₃、NaNO₃) 对 MgO 进行改性。结果表明,当前驱体为六水硝酸镁、碳酸钾为沉淀剂时,制备的 MgO 呈比表面积最大的棒状形貌,在 30 min 内 CO₂ 吸附性能达 10.48 mmol/g,最大 CO₂ 吸附量为 13.45 mmol/g。

尽管碱金属盐改性 MgO 的 CO₂ 吸附容量显著提高,但其吸附动力学缓慢且循环稳定性差,因此需制备高吸附速率及循环稳定性优异的 MgO 材料。柳春杰等^[60]研究了添加 CaCO₃ 对碱金属盐改性 MgO 吸附 CO₂ 性能的影响, CaCO₃ 添加量为 3% 时, MgO 复合材料的初次 CO₂ 吸附量达 14.3 mmol/g (吸附条件: 40% CO₂、350 °C), 20 次循环后, CO₂ 吸附量仍可达 11.3 mmol/g。这是因为 CaCO₃ 在一定程度上限制了碱金属盐在高温下的流动,使碱金属盐有效分散在 MgO 表面,进而提高了 MgO 吸附剂的循环稳定性。Cui 等^[61]将碱土金属碳酸盐 (CaCO₃、BaCO₃ 或 SrCO₃) 加入混合碱金属盐 (AMS) 改性 MgO 复合材料,可以改善 MgO 吸附剂在多次吸附/解吸循环中的 CO₂ 捕集性能,明显提高 CO₂ 吸附速率。碱土金属碳酸盐添加量为 10% 时,在 350 °C、纯 CO₂ 下吸附, 400 °C、纯 N₂ 下解吸, 20 次循环后, CaCO₃-AMS-MgO、BaCO₃-AMS-MgO 和 SrCO₃-AMS-MgO 三种复合吸附材料的 CO₂ 吸附量分别为 10.9、9.5、11.1 mmol/g,具有优异的循环稳定性 (初次 CO₂ 吸附量分别为 11.5、9.8、11.1 mmol/g)。认为部分 CaCO₃ 或 BaCO₃、MgO 在熔融 AMS 中溶解,引入 CO₂ 后快速反应生成 CaMg (CO₃)₂ 或 BaMg (CO₃)₂,吸附速率增加。SrCO₃ 不参与反应,作为惰性稳定剂可缓解 MgO 烧结,因此添加 SrCO₃ 的 MgO 复合材料比其他 2 种材料具有更高的循环

稳定性。

反应条件对混合熔盐改性 MgO 的 CO₂ 吸附性能有一定影响。王磊等^[62]研究了吸附温度和 CO₂ 分压力对混合碱金属硝酸盐和碳酸盐改性 MgO 的 CO₂ 吸附性能的影响。发现温度相同时, MgO 的 CO₂ 吸附量随着 CO₂ 分压增加而提高; CO₂ 分压相同时, 随着吸附温度的增加, CO₂ 吸附量先升高后降低。CO₂ 分压为 81.06 kPa、吸附温度为 360 °C 时, 改性 MgO 的 CO₂ 吸附量最大为 11.8 mmol/g。Qiao 等^[63]研究了煅烧温度(300~600 °C)对混合硝酸盐改性 MgO 吸附 CO₂ 性能的影响。结果表明, 当碱金属硝酸盐添加量为 10%、吸附温度为 300 °C, 随煅烧

温度升高, CO₂ 吸附性能先提高后下降, 煅烧温度为 450 °C 时, 吸附量最高为 16.75 mmol/g。

表 3 为熔盐改性 MgO 的 CO₂ 吸附量。可以看出, 在反应条件、熔盐种类等不同条件下, 混合熔盐改性并不一定比单一熔盐改性下的 MgO 吸附 CO₂ 性能差, 混合硝酸盐和碳酸盐比混合多种硝酸盐改性 MgO 的 CO₂ 吸附效果要好。尽管通过不同碱金属盐改性 MgO 的 CO₂ 吸附容量都有所提高, 但不同的熔盐改性效果不同, 且作用机理不同, 目前对熔盐改性 MgO 的作用机理没有唯一确定的解释。相比优化 MgO 微观结构、提升其比表面积的方法, 熔盐改性能显著提高 MgO 吸附 CO₂ 的性能。

表 3 熔盐改性下 MgO 的 CO₂ 吸附性能

Table 3 CO₂ adsorption properties of MgO modified by molten salt

吸附材料	碱金属熔盐与 MgO 摩尔比	吸附条件	CO ₂ 吸附量/(mmol · g ⁻¹)	文献来源
K ₂ CO ₃ -MgO	0.89 : 1	375 °C、100% CO ₂	1.95	[64]
NaNO ₂ -MgO	0.15 : 1	300 °C、100% CO ₂	12.27	[65]
Li ₂ CO ₃ /NaCO ₃ /K ₂ CO ₃ -MgO	0.60 : 1	360 °C、100% CO ₂	7.70	[66]
LiNO ₃ /NaNO ₃ /KNO ₃ -MgO	0.10 : 1	350 °C、100% CO ₂	13.52	[67]
LiNO ₃ /NaNO ₃ /NaNO ₂ -MgO	0.10 : 1	350 °C、100% CO ₂	10.53	[67]
LiNO ₃ /KNO ₃ /Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ -MgO	0.15 : 1	350 °C、100% CO ₂	16.50	[68]

4 结语与展望

CO₂ 捕集、利用与储存技术(CCUS)被认为是一种能有效减少碳排放的技术。MgO 吸附剂以其较高的理论 CO₂ 吸附容量及优越的物理化学特性被认为是具有良好应用前景的 CO₂ 吸附材料。本文综述了近年来 MgO 的成型造粒研究及提高 MgO 吸附 CO₂ 性能方法。虽然前期大量研究证明 MgO 在捕集 CO₂ 方面具备巨大优势, 但仍存在一些问题, 另外研究 MgO 最终目的是将其用于实际工业应用解决 CO₂ 排放问题。基于此未来 MgO 吸附剂捕集 CO₂ 的研究重点关注:

1) 目前 CO₂ 吸附剂仍停留在实验室研发阶段, 尚未大规模工业应用, 未来研究需要在实际应用中遇到的测试条件下评估 MgO 捕集 CO₂ 的性能, 如有的电厂排放烟气中 CO₂ 浓度低和含有多种杂质气体, 这些实际条件与目前实验室研究的温和测试条件不同; 另外目前应用于 MgO 吸附 CO₂ 性能测试的循环周期数不多, 在实际设备和条件下需对 MgO 进行长周期循环测试。未来研究仍需重点关注 MgO 成型造粒技术, 其中要以制备具有优异机械性能及化学吸附性能的 MgO 吸附剂为目标。

2) 对于 MgO 捕集 CO₂ 技术, 应重点关注针对不

同工业应用设计不同循环系统, 并将这些系统与现有工业过程集成。此外除考虑设计最优系统外, 还应考虑原料成本、制造工艺成本、优化工艺成本、能源消耗等经济环境因素。因此未来研究应该以简易高效、低成本、绿色环保为路线开发 MgO 吸附剂。

参考文献 (References):

- [1] 李峥辉, 卢伟业, 庞晓坤, 等. 火电企业 CO₂ 排放在线监测系统的研发应用[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 182-189.
LI Zhenghui, LU Weiye, PANG Xiaokun, et al. Research and application of on-line monitoring system for CO₂ emissions from thermal power enterprises[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 182-189.
- [2] 吴柯, 鲍中凯, 段伦博, 等. 燃煤 sCO₂ 布雷顿循环及其工质传热特性研究进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 9-21.
WU Ke, BAO Zhongkai, DUAN Lunbo, et al. Research progress on supercritical CO₂ Brayton cycle and its working fluid heat transfer characteristics for coal-fired power generation[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 9-21.
- [3] BHAGAT C, DUDHAGARA P, TANK S Trends, application and future perspectives of microbial carbonic anhydrase mediated carbonation process for CCUS[J]. Journal of Applied Microbiology, 2018, 124(2): 316-335.
- [4] GAO W L, LIANG S Y, WANG R J, et al. Industrial carbon dioxide capture and utilization: State of the art and future challenges [J]. Chemical Society Reviews, 2020, <https://doi.org/10.1039/D0CS00025F>.

- [5] WANG Q, TAY H H, ZHONG Z Y, et al. Synthesis of high-temperature CO₂ adsorbents from organo-layered double hydroxide with markedly improved CO₂ capture capacity [J]. *Energy Environmental Science*, 2012, 5(6): 7526–7530.
- [6] 马张珂, 吴水木, 李英杰. CaO 基材料储能辅助燃煤电站碳捕集研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(3): 1–8.
MA Zhangke, WU Shuimu, LI Yingjie. Research progress of CO₂ capture with the assist CaO-based energy storage materials at coal-fired power station [J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(3): 1–8.
- [7] WANG J, LIANG H, YANG R, et al. Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends [J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7(11): 3478–3518.
- [8] HASSANZADEH A, ABBASIAN J. Regenerable MgO-based sorbents for high-temperature CO₂ removal from syngas: 1. Sorbent development, evaluation, and reaction modeling [J]. *Fuel*, 2010, 89(6): 1287–1297.
- [9] MEIS N N A H, BITTER J H, JONG K P D. Support and size effects of activated hydrotalcites for pre-combustion CO₂ capture [J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2010, 49: 1229–1235.
- [10] DING Y-D, SONG G, ZHU X, et al. Synthesizing MgO with a high specific surface for carbon dioxide adsorption [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 30929–30935.
- [11] GAO W L, ZHOU T T, WANG Q. Controlled synthesis of MgO with diverse basic sites and its CO₂ capture mechanism under different adsorption conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 710–720.
- [12] GAO W L, ZHOU T T, GAO Y S, et al. Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate temperature CO₂ capture: A review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26: 830–838.
- [13] KUMAR S, SAXENA S K. A comparative study of CO₂ sorption properties for different oxides [J]. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2014, 3: 1–15.
- [14] HWANG B W, LIM J H, CHAE H J, et al. CO₂ capture and regeneration properties of MgO-based sorbents promoted with alkali metal nitrates at high pressure for the sorption enhanced water gas shift process [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 116: 219–227.
- [15] LI B Y, LI Y J, SUN H, et al. Thermochemical heat storage performance of CaO pellets fabricated by extrusion-spherulization under harsh calcination conditions [J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(5): 6462–6473.
- [16] 张钰伟. 改性钙基、镁基小球循环捕获烟气 CO₂ 性能的研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019: 31–49.
ZHANG Yuwei. Study on cyclic capture of CO₂ in flue gas by modified calcium-based and magnesium-based pellets [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019: 31–49.
- [17] 陈林, 丁玉栋, 朱恂等. 高比表面积 MgO 颗粒制备及其 CO₂ 吸附性能研究 [J]. *工程热物理论*, 2016, 37(6): 1243–1248.
CHEN Lin, DING Yudong, ZHU Xun, et al. Synthesis of MgO pellets with high specific surface area and its CO₂ adsorption property [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2016, 37(6): 1243–1248.
- [18] JIN S, KO K-J, SONG Y-G, et al. Fabrication and kinetic study of spherical MgO agglomerates via water-in-oil method for pre-combustion CO₂ capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 285–297.
- [19] HU Y C, LIU X W, ZHOU Z J, et al. Pelletization of MgO-based sorbents for intermediate temperature CO₂ capture [J]. *Fuel*, 2017, 18: 328–337.
- [20] ZAMAN M, LEE J H. Carbon capture from stationary power generation sources: A review of the current status of the technologies [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30(8): 1497–1526.
- [21] HU Y C, GUO Y F, SUN J, et al. Progress in MgO sorbents for cyclic CO₂ capture: A comprehensive review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 20103–20120.
- [22] ABBASI E, ABBASIAN J, ARASTOPOUR H. CFD - PBE numerical simulation of CO₂ capture using MgO-based sorbent [J]. *Powder Technology*, 2015, 286: 616–628.
- [23] ABBASI E, HASSANZADEH A, ZARGHAMI S, et al. Regenerable MgO-based sorbent for high temperature CO₂ removal from syngas: 3. CO₂ capture and sorbent enhanced water gas shift reaction [J]. *Fuel*, 2014, 137: 260–268.
- [24] HU Y W, CUI H J, CHENG Z M, et al. Sorption-enhanced water gas shift reaction by in situ CO₂ capture on an alkali metal salt-promoted MgO-CaCO₃ sorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 377: 119823–119833.
- [25] SHALAWY S A, MOHAMED M A, EL-NAHAS S et al. A prolonged evaluation of air contamination level with CO₂ in a college student's laboratory using nanosized MgO [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 17: 1551–1566.
- [26] GUO Y F, TAN C, WANG P, et al. Magnesium-based basic mixtures derived from earth-abundant natural minerals for CO₂ capture in simulated flue gas [J]. *Fuel*, 2019, 243: 298–305.
- [27] YANG N, NING P, LI K, et al. A new method of processing CO₂ and magnesite slag simultaneously [J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2018, 83: 69–82.
- [28] ALKADHEM A M, ELGZOLY M A A, ONAIZI S A. Novel amine-functionalized magnesium oxide adsorbents for CO₂ capture at ambient conditions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103968–103979.
- [29] TAN C, GUO Y F, SUN J, et al. Structurally improved MgO adsorbents derived from magnesium oxalate precursor for enhanced CO₂ capture [J]. *Fuel*, 2020, 278: 118379–118386.
- [30] GUO Y F, TAN C, WANG P, et al. Structure-performance relationships of magnesium-based CO₂ adsorbents prepared with different methods [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122277–122285.
- [31] GUO Y F, TAN C, SUN J, et al. Nanostructured MgO sorbents derived from organometallic magnesium precursors for post-combustion CO₂ capture [J]. *Energy Fuels*, 2018, 32(6): 6910–6917.
- [32] SONG G, ZHU X, CHEN R, et al. Influence of the precursor on the porous structure and CO₂ adsorption characteristics of MgO

- [J]. RSC Advances, 2016, 6(23): 19069–19077.
- [33] DING Y D, SONG G, ZHU X, et al. Synthesizing MgO with a high specific surface for carbon dioxide adsorption [J]. RSC Advances, 2015, 5(39): 30929–30935.
- [34] BURRI H, ANJUM R, GURRAM R B, et al. Mesoporous carbon supported MgO for CO₂ capture and separation of CO₂/N₂ [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(9): 1482–1488.
- [35] CHEN G H, WANG F, WANG S G, et al. Fabrication of MgO@AC porous composite for CO₂ capture by a solid-state heat dispersion approach [J]. Journal of Porous Materials, 2020, 27: 1051–1058.
- [36] GUO Y F, TAN C, SUN J, et al. Biomass ash stabilized MgO adsorbents for CO₂ capture application [J]. Fuel, 2020, 259: 116298–116309.
- [37] LI P, LIN Y N, CHEN R, et al. Construction of a hierarchical-structured MgO-carbon nanocomposite from a metal-organic complex for efficient CO₂ capture and organic pollutant removal [J]. Dalton Transactions, 2020, 49: 5183–5191.
- [38] LUGAI I A, STEKSOVA Y P, VEDYAGIN A A, et al. MgO/carbon nanofibers composite coatings on porous ceramic surface for CO₂ capture [J]. Surface Coatings Technology, 2020, 400: 126208–126214.
- [39] HANIF A, SUN M Z, TAO Z Y, et al. Silica supported MgO as an adsorbent for pre-combustion CO₂ capture [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2: 6565–6574.
- [40] JIN S, BANG G, LIU L, et al. Synthesis of mesoporous MgO-CeO₂ composites with enhanced CO₂ capture rate via controlled combustion [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 288: 109587–109598.
- [41] CHEN J L, DONG X Y M, SHI C L, et al. Fabrication of strong solid base FeO-MgO for warm CO₂ capture [J]. Clean Soil Air Water, 2019, 47(8): 1800447–1800457.
- [42] KWAK J-S, KIM K-Y, OH K-R, et al. Performance enhancement of all-solid CO₂ absorbent based on Na₂CO₃-promoted MgO by using ZrO₂ dispersant [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 81: 38–43.
- [43] HAN K K, ZHOU Y, CHUN Y, et al. Efficient MgO-based mesoporous CO₂ trapper and its performance at high temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 203: 341–347.
- [44] LI L, ZHANG B S, WANG F, et al. Study of the Novel KMgAl sorbents for CO₂ capture [J]. Energy Fuels, 2013, 27: 5388–5396.
- [45] JEON H, TRIVINO M L, HWANG S, et al. Unveiling the carbonation mechanism in molten salt-promoted MgO-Al₂O₃ sorbents [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 39: 101153–101159.
- [46] LI L, WEN X, FU X, et al. MgO/Al₂O₃ sorbent for CO₂ capture [J]. Energy Fuels, 2010, 24: 5773–5780.
- [47] HAN S J, BANG Y, KWON H J, et al. Elevated temperature CO₂ capture on nano-structured MgO-Al₂O₃ aerogel: Effect of Mg/Al molar ratio [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 357–363.
- [48] HAN S J, BANG Y, LEE H, et al. Synthesis of a dual-templated MgO-Al₂O₃ adsorbent using block copolymer and ionic liquid for CO₂ capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 411–417.
- [49] JIAO X, LI H G, LI L, et al. Synthesis and CO₂ capture properties of mesoporous MgAl(O) sorbent [J]. RSC Advances, 2014, 4: 47012–47020.
- [50] TRIVINO M L T, HIREMATH V, SEO J G. Stabilization of NaNO₃-promoted magnesium oxide for high-temperature CO₂ capture [J]. Environmental Science Technology, 2018, 52: 11952–11959.
- [51] LI Y Y, DONG X Y M, SUN X D, et al. New Solid-base Cu-MgO for CO₂ capture at 473 K and removal of nitrosamine [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8: 30193–30204.
- [52] HIREMATH V, SHAVI R, SEO J G. Controlled oxidation state of Ti in MgO-TiO₂ composite for CO₂ capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 177–183.
- [53] HARADA T, HATTON A. Colloidal nanoclusters of MgO coated with alkali metal nitrates/nitrites for rapid high capacity CO₂ capture at moderate temperature [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27: 8153–8161.
- [54] VU A-T, PARK Y, JEON P R, et al. Mesoporous MgO sorbent promoted with KNO₃ for CO₂ capture at intermediate temperatures [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258: 254–264.
- [55] GAO W L, ZHOU T T, GAO Y S, et al. Study on MNO₃/NO₂ (M = Li, Na, K)/MgO composites intermediate temperature CO₂ capture [J]. Energy Fuels, 2019, 33: 1704–1712.
- [56] LIU M Y, VOGT C, CHAFFEE A L, et al. Nanoscale structural investigation of Cs₂CO₃-doped MgO sorbent for CO₂ capture at moderate temperature [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(34): 17514–17520.
- [57] POZZO A D, ARMUTLULU A, REKHTINA M, et al. CO₂ uptake and cyclic stability of MgO-based CO₂ sorbents promoted with alkali metal nitrates and their eutectic mixtures [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2: 1295–1307.
- [58] DING J, YU C, LU J F, et al. Enhanced CO₂ adsorption of MgO with alkali metal nitrates and carbonates [J]. Applied Energy, 2020, 263: 114681–114687.
- [59] WANG J Y, LI M, LU P, et al. Kinetic study of CO₂ capture on ternary nitrates modified MgO with different precursor and morphology [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123752–123760.
- [60] 柳春杰, 吴素芳. CaCO₃ 改性对提高 MgO 基 CO₂ 吸附剂循环稳定性的影响 [J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(3): 742–748.
- LIU Chunjie, WU Sufang. Effect of CaCO₃ modification on improving cycle stability of MgO-based CO₂ adsorbents [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, 34(3): 742–748.
- [61] CUI H J, CHENG Z M, ZHOU Z M. Unravelling the role of alkaline earth metal carbonate in intermediate temperature CO₂ capture using alkali metal salt-promoted MgO-based sorbents [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(35): 18280–18291.

- [62] 王磊. 碱金属盐修饰 MgO 基 CO₂ 吸附剂的制备及其结构-性能关系的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017: 34-38.
WANG Lei. Preparation of MgO-based CO₂ adsorbent modified by alkali metal salt and its structure-performance relationship [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017: 34-38.
- [63] QIAO Y Q, WANG J Y, GAO W L, et al. Alkali nitrates molten salt modified Commercial MgO for intermediate temperature CO₂ capture: optimization of the Li/Na/K ratio [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 1509-1517.
- [64] XIAO G K, SINGH R, CHAFFEE A, et al. Advanced adsorbents based on MgO and K₂CO₃ for capture of CO₂ at elevated temperatures [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(4): 634-639.
- [65] WANG K, ZHAO Y W, CLOUGH P T, et al. Structural and kinetic analysis of CO₂ sorption on NaNO₂-promoted MgO at moderate temperatures [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 886-895.
- [66] KWAK J-S, OH K-R, KIM K-Y, et al. CO₂ absorption and desorption characteristics of MgO-based adsorbent promoted by triple eutectic alkali carbonate [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21: 20805-20813.
- [67] YU C, DING J, WANG W L, et al. Characteristics of alkali nitrates molten salt-promoted MgO as a moderate temperature CO₂ adsorbent [J]. Energy Procedia, 2019, 158: 5776-5781.
- [68] WANG L, ZHOU Z M, HU Y W, et al. Nanosheet MgO-based CO₂ sorbent promoted by mixed-alkali-metal nitrate and carbonate: Performance and mechanism [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 5802-5812.