

文章编号: 0253-2409(2015)12-1498-06

## TiO<sub>2</sub> 改性的镁基中温吸附剂及其 CO<sub>2</sub> 吸附性能的研究

杨丽霞<sup>1,2</sup>, 刘丹<sup>1,2,\*</sup>, 刘道胜<sup>1</sup>, 孙成志<sup>1</sup>, 徐辉皎<sup>3</sup>, 桂建舟<sup>2,\*</sup>, 朴容起<sup>3,\*</sup>

(1. 辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001;

2. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387; 3. 韩国化学研究院, 韩国 大田 305-600)

**摘要:** 采用沉淀法合成一系列 TiO<sub>2</sub> 改性的镁基吸附剂, 利用 XRD、SEM 和氮气吸附等方法对吸附剂进行表征, 通过变温吸附-脱附动态循环实验考察其 CO<sub>2</sub> 吸附性能。随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 样品的结晶度逐渐下降, 同时由于焙烧后生成钛酸镁, 样品比表面积逐渐减小。当 TiO<sub>2</sub> 添加量为 2% (质量分数), 此时吸附剂呈直径为 4.0 ~ 5.0 μm 的球形, 局部为纳米片状结构, 该吸附剂自第二次循环开始吸附能力无明显变化; 经过 50 次变温吸附脱附循环实验后, 动态吸附容量可达 6.64% (质量分数), 这是由于 TiO<sub>2</sub> 改性后生成的钛酸镁为该吸附剂提供了刚性骨架, 促进了活性组分的分散, 并提高了吸附剂的稳定性。

**关键词:** 二氧化碳; 变温吸附; 镁基吸附剂; 添加剂; 二氧化钛

**中图分类号:** O647.33 **文献标识码:** A

## TiO<sub>2</sub> modified magnesium-based adsorbents for intermediate-temperature CO<sub>2</sub> capture

YANG Li-xia<sup>1,2</sup>, LIU Dan<sup>1,2,\*</sup>, LIU Dao-sheng<sup>1</sup>,

SUN Cheng-zhi<sup>1</sup>, SEO Hwi-min<sup>3</sup>, GUI Jian-zhou<sup>2,\*</sup>, PARK Yong-ki<sup>3,\*</sup>

(1. Division of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. College of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

3. Division of Green Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea)

**Abstract:** A series of TiO<sub>2</sub>-modified magnesium-based sorbents, for thermo-swing absorption process in intermediate-temperature working range (250 ~ 500 °C), were prepared by precipitation, and characterized by XRD, SEM and N<sub>2</sub> absorption etc. The sorbents were evaluated by dynamic absorption-desorption cyclic tests. With the increase of TiO<sub>2</sub> amount, the crystallinity of the sample decreased, and the BET surface area also decreased due to the formation of MgTiO<sub>3</sub>. When the TiO<sub>2</sub> content was 2%, uniform particle size (nanostructured spheres with 4.0 ~ 5.0 μm in diameter) was obtained. The absorption capacity was stabilized from the second cycle of the absorption-desorption cyclic test, and the capacity could reach 6.64% after 50 cycles, suggesting good stability of the sorbent. This should be attributed to the formation of MgTiO<sub>3</sub>, which provided a rigid framework for the sample and improved the dispersion of active species.

**Key words:** carbon dioxide; thermo-swing absorption; magnesium-based sorbents; additive; TiO<sub>2</sub>

近年来,随着工业的迅速发展,全球温室气体 CO<sub>2</sub> 的排放量急剧增加,由此引起的全球变暖问题受到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。政府间气候变化专业委员会预计到 2100 年,大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度将高达 570×10<sup>-6</sup>,导致全球温度升高 1.9 K,海平面上升 38 cm,此外还会造成诸如冰川融化和极端天气事件等气候现象<sup>[2]</sup>。根据美国能源署预测,全球范围的 CO<sub>2</sub> 排放至少减少 60% 才能抑制全球气候变化。目前认为,CO<sub>2</sub> 的捕集和储存 (CO<sub>2</sub> capture and

storage, CCS) 是降低大气中 CO<sub>2</sub> 浓度最有前景的可行方案。为此,发展可工业应用的高效、可循环和低成本的 CO<sub>2</sub> 捕集材料和技术有重大意义<sup>[3]</sup>。

目前,二氧化碳分离捕集的方法有多种,主要包括湿法<sup>[4]</sup>、干法<sup>[5]</sup>和膜材料分离法<sup>[6]</sup>等。湿法主要是用醇胺水溶液为吸收剂,具有反应速率快、净化度高等优点,然而,由于醇胺水溶液易挥发,此法有能耗大、腐蚀强和难再生等缺点,限制其在工业中的应用<sup>[7]</sup>。膜材料分离法在捕集分离气体过程中具有

Received: 2015-06-18; Revised: 2015-10-28.

\* Corresponding author. E-mail: ldan2000@163.com, jzgui@hotmail.com, ykpark@kriect.re.kr.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21576211), Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (NCET-11-1011), Research Program of Application Foundation and Advanced Technology of Tianjin (13JCYBJC41600) and Korea Minister of Science, ICT and Future Planning (KCCS 2020 Project).

国家自然科学基金(21576211), 新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-1011), 天津市应用基础与前沿技术研究计划(13JCYBJC41600) 和韩国教育科技部(KCCS 2020 Project)资助项目

耗能低、污染小等特点,但大部分膜材料对气体的选择性不高,同时气体的流量非常大,这就意味着需要大面积的分离膜,它们的造价和可行性限制了实际应用。干法具有操作简单、分离速率快、对设备腐蚀小及再生所需能耗小等优点受到了广泛的关注<sup>[8-11]</sup>。目前,干法吸附剂研究较多的是高温吸附剂(>500 °C)<sup>[12]</sup>和低温吸附剂(<200 °C)<sup>[13-17]</sup>。随着整体煤气化联合循环发电系统(IGCC)的普及,温度在 200 ~ 500 °C 的中温工业烟气中 CO<sub>2</sub> 的捕获受到关注。如果采用以上吸附剂,则工业烟气中 CO<sub>2</sub> 需要升温或降温才能被捕获,显著提高成本,无法适合工业应用。为此,开发中温吸附剂(200 ~ 500 °C)就显得尤为重要和紧迫<sup>[18]</sup>。

本课题组在此方面做了一系列的工作,采用廉价的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为原料,成功合成了具有吸附速率快、吸附容量大的纳米薄片结构碱金属改性的 Mg 基吸附剂<sup>[19]</sup>。由于变温吸附(TSA)流化床工艺要求吸附剂有好的再生稳定性,为防止活性镁盐烧结团聚,在前期研究的基础上,实验通过添加 TiO<sub>2</sub> 合成了一系列不同 TiO<sub>2</sub> 含量的镁基吸附剂,运用 XRD、SEM 和氮气吸附等表征方法研究了吸附剂的物相(包括吸附脱附各阶段)、形貌和比表面积等,并用变温动态吸附-脱附法评价其 CO<sub>2</sub> 吸附性能和稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

碳酸钠,六水硝酸镁,二氧化钛(均为分析纯,沈阳国药集团化学试剂有限公司),二氧化碳,氮气。

### 1.2 吸附剂的制备

将适量 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于去离子水中,并加入纳米锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 粉末形成悬浊液,室温下将碳酸钠缓慢加入混合溶液后,搅拌 2 h,停止搅拌后静置 20 h,抽滤,120 °C 下干燥 24 h,即可得到添加剂为 TiO<sub>2</sub> 的吸附剂。根据 TiO<sub>2</sub> 添加量的不同,分别为 1%、2%、4% 和 8%,分别将样品命名为 gTi-1、gTi-2、gTi-3 和 gTi-4;没有添加 TiO<sub>2</sub> 的空白样品,被命名为 gTi-0。

### 1.3 吸附剂的 XRD 表征

在日本理学 D/Max-RBX 型衍射仪上进行,采用 Cu 辐射源,管电流 40 mA,管电压 40 kV,5° ~ 85° 扫描速率为 4 (°)/min。SEM 采用德国布鲁克 QUANTAX 200X 扫描电子显微镜。氮气吸附脱附实验在美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2420 上进

行,测试前所有样品均在 90 °C 脱气 30 min,然后在 300 °C 下脱气 3 h,直至达到稳定的真空度 1×10<sup>-3</sup> torr。

### 1.4 CO<sub>2</sub> 变温吸附-脱附循环实验

吸附剂的性能测试在美国麦克公司 Autochem II 2920 化学吸附仪上进行,采用变温动态吸附脱附循环实验。取一定量的样品(约为 0.3 g),通入模拟工业烟气以气泡形成从底部通过 53 °C 的水浴,以控制气体中 He/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 的体积比为 70:15:15,能较好地模拟工业烟气的组成,总流量为 70 mL/min。在常压下 300 ~ 450 °C 进行吸附-脱附循环实验。在 300 °C 时吸附 3 min CO<sub>2</sub>,再以 10 °C/min 的速率升温到 450 °C 使吸附剂再生(即 CO<sub>2</sub> 脱附过程),脱附温度不设停留时间,然后以 10 °C/min 的速率降温至吸附温度 300 °C 后,停留 3 min 再吸附 CO<sub>2</sub>,如此循环测试。气体进入 TCD 检测器前要通过冷阱以除掉其中的水蒸气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 变温动态 CO<sub>2</sub> 吸附的性能考察

对不同 TiO<sub>2</sub> 含量的四个吸附剂样品分别进行了 CO<sub>2</sub> 变温吸附-脱附循环实验,结果见图 1。

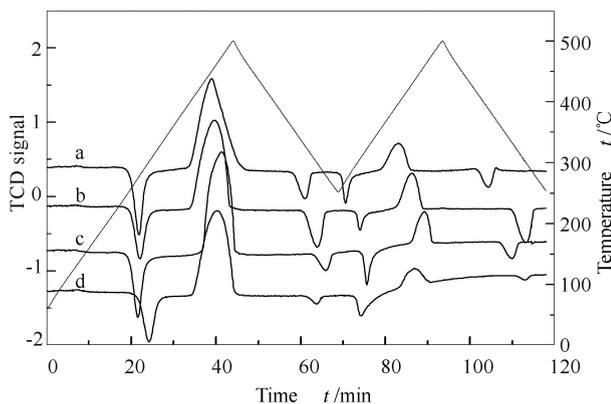


图 1 吸附剂两次变温吸附脱附等温线  
Figure 1 Temperature swing  
2-cycle absorption-desorption cyclic test  
a: gTi-1; b: gTi-2; c: gTi-3; d: gTi-4

循环实验在模拟烟气的条件(He:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 体积比为 70:15:15)下从室温升温到 250 °C,然后在 250 ~ 500 °C 循环两次,升降温速率均为 10 °C/min。四个样品在 290 °C 时均第一次出现二氧化碳的吸附峰,峰形尖锐,说明吸附的速率较快,这里水菱镁矿相为碱式碳酸镁,能吸收酸性的 CO<sub>2</sub> 气体,从而生成碳酸镁的过程已通过 XRD 实验得以证实;而在 420 °C 出现 CO<sub>2</sub> 的脱附峰,这是由于吸附剂中的碳镁钠石和生成的碳酸镁分解放出了二氧化碳;在第

二个循环过程中,出现在降温和升温过程中,303 ℃左右分别出现了两个吸收峰,说明降温过程 CO<sub>2</sub> 的吸收没有达到饱和,故出现了两个吸附峰,前一个吸附峰的大小及峰形可说明吸附剂的吸附速率,峰越尖锐面积越大,说明再生后吸附速率越快。因而发现,随着 TiO<sub>2</sub> 添加量的增加,CO<sub>2</sub> 的吸附量先增大后减小,分别为6.21%、7.28%、6.89%和4.91%; gTi-2 前一个吸附峰较大而尖,说明吸附速率快,性能最优;添加量最大时, gTi-4 的两个吸收峰均较小,吸附量最低。为了进一步探讨 TiO<sub>2</sub> 添加量的影响,对各样品进行了 XRD、SEM 和 N<sub>2</sub> 吸附等表征。

## 2.2 吸附剂的表征

### 2.2.1 XRD 表征

图2为不同 TiO<sub>2</sub> 添加量的吸附剂 XRD 谱图。由图2可知,吸附剂 gTi-0、gTi-1、gTi-2、gTi-3 和 gTi-4 干燥后的样品均出现水菱镁矿 (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, PDF: 25-0513)、碳镁钠石 (Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PDF: 24-1227)、硝酸钠 (NaNO<sub>3</sub>, PDF: 89-2828) 的特征衍射峰。同时,四个样品中均没有出现 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,说明添加剂高度分散到吸附剂样品中。样品 gTi-0 的衍射峰强度较大,碳镁钠石为主相,水菱镁矿相稍低;添加 TiO<sub>2</sub> 后衍射峰的强度均明显下降,且随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,碳镁钠石和水菱镁矿的衍射峰强度逐渐变小,说明添加纳米锐钛矿 TiO<sub>2</sub>, 提高沉淀体系的成核速率,导致晶体颗粒粒径变小,从而衍射峰强度降低。由于晶体直径小于 40 nm 时, XRD 将无法检测到其晶体衍射峰。

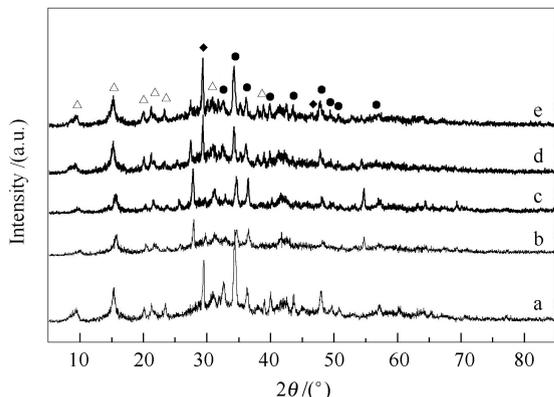


图2 不同 TiO<sub>2</sub> 添加量的吸附剂 XRD 谱图

Figure 2 XRD of dry adsorbents

with different adding amount of TiO<sub>2</sub>

a: gTi-0; b: gTi-1; c: gTi-2; d: gTi-3; e: gTi-4

△: Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; ●: Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; ◆: NaNO<sub>3</sub>

图3为 gTi-2 样品不同处理过程后的 XRD 谱图。由图3可知,290 ℃静态吸附 1 h 后的吸附剂

gTi-2-ad 的 XRD 谱图中水菱镁矿的相消失,同时出现碳酸镁相 (PDF: 08-0479) 的特征衍射峰,这是由于干燥的样品中的水菱镁矿 (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) 相在 290 ℃模拟烟气的条件下快速吸附二氧化碳,反应生成了碳酸镁相。同时 290 ℃处理 1 h 后,有少量钛酸镁 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF: 35-0796) 相生成;吸附剂在 450 ℃焙烧了 6 h 后的样品 gTi-2-C 的 XRD 谱图中出现 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (PDF: 72-0628)、MgO (PDF: 87-0652)、锐钛矿 TiO<sub>2</sub> (PDF: 21-1276) 和 MgTiO<sub>3</sub> (PDF: 06-0494) 的特征衍射峰,结合图2可知,这是由于碳镁钠石和水菱镁矿均分解释放出了 CO<sub>2</sub>,并生成了 MgO 与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub> 焙烧后与生成的 MgO 反应生成了 MgTiO<sub>3</sub>。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 晶体的衍射峰很小,这是由于碳镁钠石晶体以“Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Na<sup>+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>”的排列方式形成的斜方六面体晶体<sup>[20]</sup>,焙烧后 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 相均匀分布在 MgO 中。再生后吸附剂 gTi-2-re 主相为 MgO,同时 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 相消失,碳镁钠石相出现。MgO 相的存在是由于大部分 MgO 不能再生,只有高度分散的 MgO 与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 相吸收 CO<sub>2</sub> 生成碳镁钠石。这一结果表明,Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 是变温吸附脱附过程中唯一可再生的物相,其存在是吸附剂可以循环使用的原因。锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和 MgTiO<sub>3</sub>、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等相的出现可以为吸附剂提供刚性骨架<sup>[21]</sup>,这样有助于提高吸附剂的稳定性,这将在 2.3 节稳定性测定中得以证实。

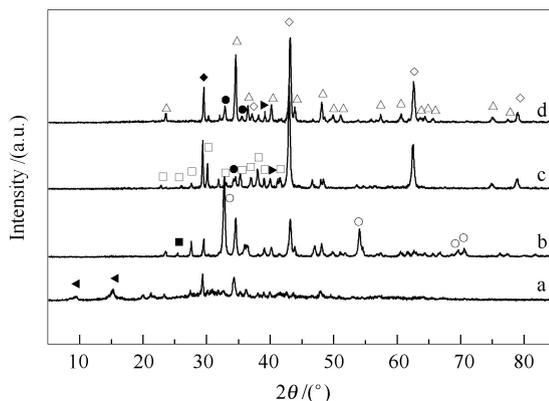


图3 gTi-2 经干燥后、290 ℃静态吸附 1 h 后、在 450 ℃焙烧 6 h 后和变温吸附脱附实验中再生吸附 CO<sub>2</sub> 后的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of gTi-2 samples after different treatments

a: gTi-2: fresh dry sample;

b: gTi-2-ad: static absorption at 290 ℃ for 1 h;

c: gTi-2-C: calcined at 450 ℃ for 6 h;

d: gTi-2-re: recycled sample after CO<sub>2</sub> absorption

△: Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; △: Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

◆: NaNO<sub>3</sub>; ○: MgCO<sub>3</sub>; ◇: MgO; □: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

▶: anatase TiO<sub>2</sub>; ●: MgTiO<sub>3</sub>; ■: MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 2.2.2 吸附剂的 SEM 表征

图 4 为不同  $\text{TiO}_2$  添加量样品的 SEM 照片。由图 4 可知,未添加  $\text{TiO}_2$  的空白样品 gTi-0 呈圆片结构,直径为  $4.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ ,厚度为数十纳米;而添加了  $\text{TiO}_2$  后的样品逐渐向纳米层状的花球过渡,这是由于水菱镁矿/碳镁钠石的相对比例增加。gTi-1 由

于  $\text{TiO}_2$  添加量少,片状结构和花型的层状结构共存,gTi-2、gTi-3、gTi-4 局部均为纳米层状的花球,但随着添加量的增加,球的直径逐渐变大。从 SEM 结果可知,添加剂可促使吸附剂呈球状结构,焙烧后生成陶瓷  $\text{MgTiO}_3$ ,最终为吸附剂提供了刚性骨架,并有效促进了  $\text{MgO}$  的均匀分散。

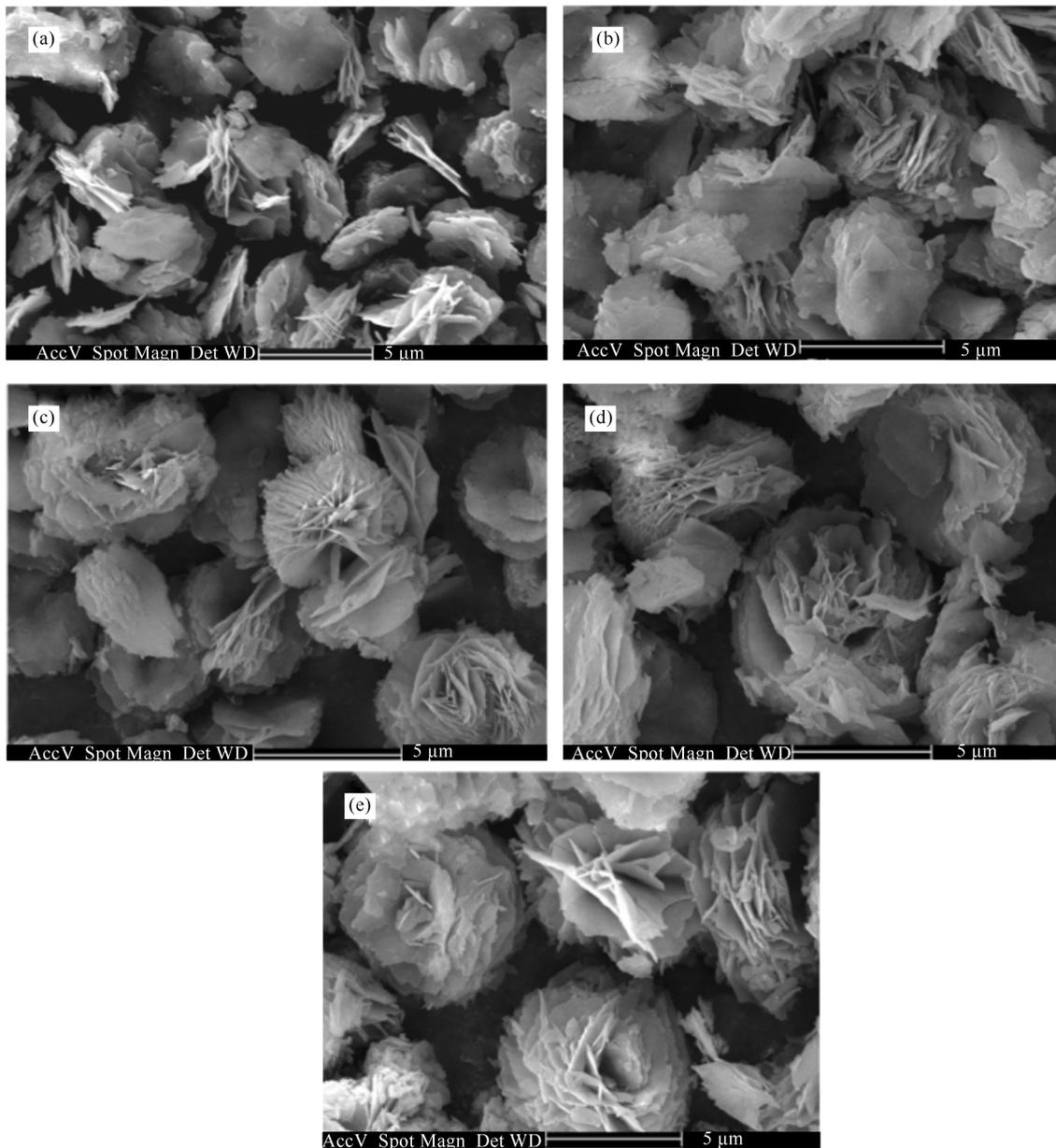


图 4 不同  $\text{TiO}_2$  含量的吸附剂样品的 SEM 照片  
Figure 4 SEM images of five samples with different  $\text{TiO}_2$  amount  
(a): gTi-0; (b): gTi-1; (c): gTi-2; (d): gTi-3; (e): gTi-4

### 2.2.3 吸附剂的 BET 表征

图 5 为 gTi-0、gTi-1、gTi-2、gTi-3、gTi-4 的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线。由图 5 可知,所有样品的吸附脱附等温线均在相对压力为  $0.6 \sim 0.995$  出现滞后环,说

明该系列样品均具有介孔-大孔结构。gTi-0、gTi-1、gTi-2、gTi-3 和 gTi-4 比表面积分别为  $22.82$ 、 $17.74$ 、 $10.32$ 、 $4.33$ 、和  $2.46 \text{ m}^2/\text{g}$ ,随着  $\text{TiO}_2$  添加量的增多,样品的比表面积逐渐减小,这是由于焙烧后的样

品中生成钛酸镁,它是一种机械强度高且耐磨性好的陶瓷材料,其含量增加降低了吸附剂的比表面积。根据以上吸附剂的表征结果,发现  $\text{TiO}_2$  引入降低了活性  $\text{Mg}$  盐的结晶度,添加剂均高度分散在样品里,  $\text{Mg}$  盐的晶体颗粒逐渐变小,活性组分逐渐被很好地分散开;焙烧后生成的钛酸盐,由于  $\text{TiO}_2$  与吸附剂间较强的相互作用使得样品的比表面积逐渐变小,但钛酸盐的形成给吸附剂提供了刚性骨架,并有效改善样品的团聚现象,从而使吸附剂的稳定性增强。

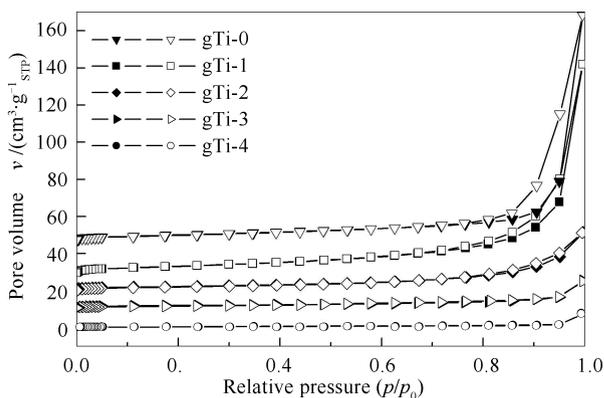


图5 吸附剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Figure 5  $\text{N}_2$  absorption-desorption isotherms of sorbents

### 2.3 吸附剂的稳定性

由于该吸附剂原料简单易得、廉价,所以这种吸附剂有潜力成为工业吸附剂,而吸附剂的稳定性对其工业化应用影响很大。图6为  $\text{gTi-0}$ 、 $\text{gTi-1}$ 、 $\text{gTi-2}$ 、 $\text{gTi-3}$  和  $\text{gTi-4}$  样品10次变温吸附脱附循环实验。由图6可知,随着  $\text{TiO}_2$  的添加量的增加,吸附剂的初始吸附容量逐渐降低;而循环10次后的吸附

量先上升后下降,样品  $\text{gTi-0}$ 、 $\text{gTi-1}$ 、 $\text{gTi-2}$ 、 $\text{gTi-3}$  和  $\text{gTi-4}$  吸附量分别为 6.16%、5.64%、6.81%、6.24% 和 4.66%。当  $\text{TiO}_2$  的添加量为 2% 时,吸附容量从第二个循环开始就基本稳定,表现出很好的稳定性;当  $\text{TiO}_2$  的添加量继续增加时,样品  $\text{gTi-3}$  和  $\text{gTi-4}$  吸附容量逐渐下降。这可能是由于所合成  $\text{gTi-3}$  和  $\text{gTi-4}$  中的  $\text{TiO}_2$  含量较高从而使吸附剂的孔道被过多的  $\text{TiO}_2$  颗粒填充,比表面积减小,同时过多的  $\text{MgO}$  活性相变为钛酸镁所致。

继续对吸附速率快、稳定性好的  $\text{gTi-2}$  样品进行稳定性测试,共连续进行变温吸附脱附循环 50 次,其最终吸附量可达 6.64%,与循环 10 次后的吸附量相差不大。图7为  $\text{gTi-2}$  的最后 12 次动态吸附脱附循环结果。由图7可知, $\text{gTi-2}$  的吸附脱附峰均较尖,说明吸附脱附速率快,只有基线略有漂移,峰面积变化不大,说明稳定性很好,是一种有工业应用前景的吸附剂。

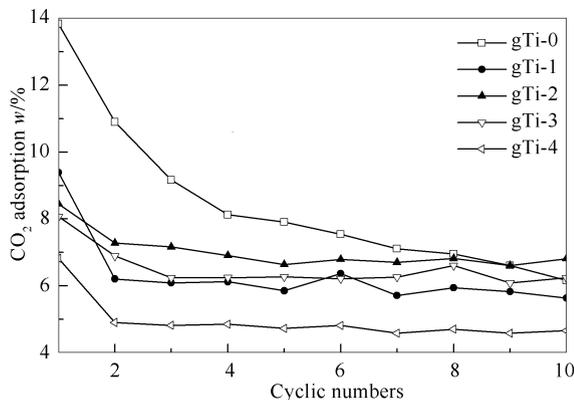


图6 吸附剂 10 次变温吸附脱附循环结果

Figure 6 Temperature swing adsorption-desorption cyclic test (10 cycles)

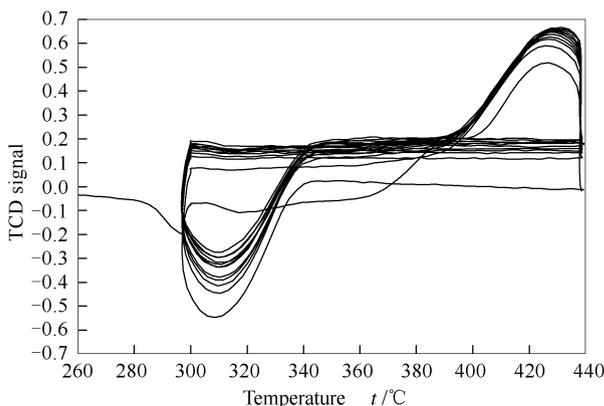
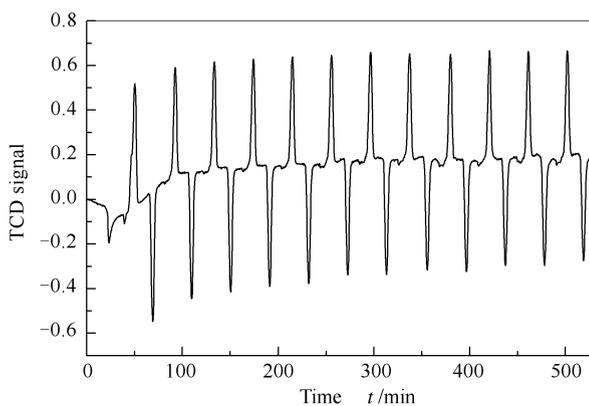


图7 样品  $\text{gTi-2}$  变温动态脱附-吸附循环实验 (12 次)

Figure 7 Temperature swing dynamic cyclic desorption-adsorption of  $\text{gTi-2}$  (12 cycles)



### 3 结论

采用共沉淀法合成中温镁基吸附剂,以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>为原料添加TiO<sub>2</sub>得到具有纳米层状结构、颗粒均匀的二氧化碳吸附剂,方法简单,原料廉价易得。

在变温吸附脱附循环实验中,随着TiO<sub>2</sub>添加量的增加,CO<sub>2</sub>吸附量先增大后减小,这是由于TiO<sub>2</sub>含量较大时吸附剂的孔道被过多的TiO<sub>2</sub>颗粒填充,

比表面积减小,同时过多的MgO活性相变为钛酸镁。

当TiO<sub>2</sub>的添加量为2%(质量分数)时,吸附剂经过50次变温吸附脱附循环后吸附容量基本不变,可达到6.64%(质量分数);样品中生成了钛酸镁,它是一种机械强度高且耐磨性好的陶瓷材料,为吸附剂提供了刚性的骨架,表现出良好的再生稳定性。

### 参考文献

- [1] RAUPACH M R, MARLAND G, CIAIS P, LE Q C, CANADELL J G, KLEPPER G, FIELD C B. Global and regional drivers of accelerating CO<sub>2</sub> emissions[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2007, **104**(24): 10288-10293.
- [2] STEWART C, HESSAMI M. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration-the sustainability of a bioreactor approach[J]. Energy Convers Manage, 2005, **46**(3): 403-420.
- [3] WANG Q, LUO J, ZHONG Z, BORGNA A. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends[J]. Energy Environ Sci, 2010, **4**(1): 42-55.
- [4] ROCHELLE G T. Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture[J]. Science, 2009, **325**(5948): 1652-1654.
- [5] LEE S Y, PARK S J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture[J]. J Ind Eng Chem, 2015, **23**: 1-11.
- [6] LIU L, SANDERS E S, KULKARNI S S, HASSE D J, KOROS W J. Sub-ambient temperature flue gas carbon dioxide capture via Matrimids hollow fiber membranes[J]. J Membr Sci, 2014, **465**: 49-55.
- [7] VOICE A K, ROCHELLE G T. Inhibitors of monoethanolamine oxidation in CO<sub>2</sub> capture processes[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, **53**(42): 16222-16228.
- [8] GAZZZINI M, TURI D M, GHONIEM A F, ENNIO M, GIAMPAOLO M. Techno-economic assessment of two novel feeding systems for a dry-feed gasifier in an IGCC plant with Pd-membranes for CO<sub>2</sub> capture[J]. Int J Greenhouse Gas Control, 2014, **25**: 62-78.
- [9] ANANTHARAMAN R, BERSTAD D, ROUSSANALY S. Techno-economic performance of a hybrid membrane-liquefaction process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture[J]. Energy Procedia, 2014, **61**: 1244-1247.
- [10] ZHAO C, CHEN X, ZHAO C, WU Y, DONG W. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for capturing CO<sub>2</sub> in flue gas from power plants. part 3: CO<sub>2</sub> capture behaviors of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a bubbling fluidized-bed reactor[J]. Energy Fuels, 2012, **26**(5): 3062-3068.
- [11] ZHAO C, CHEN X, ZHAO C. Carbonation behavior and the reaction kinetic of a new dry potassium-based sorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, **51**(44): 14361-14366.
- [12] TOMKUTE V, SOLHEIM A, OLSEN E. CO<sub>2</sub> capture by CaO in molten CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>: Optimization of the process and cyclability of CO<sub>2</sub> capture[J]. Energy Fuels, 2014, **28**(8): 5345-5353.
- [13] DUTCHER B, FAN M H, RUSSELL A G. Amine-based CO<sub>2</sub> capture technology development from the beginning of 2013-A review[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, **7**(4): 2137-2148.
- [14] DONG W, CHEN X, YU F, WU Y. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid sorbents for low-temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. Energy Fuels, 2015, **29**(2): 968-973.
- [15] LI L, WEN X, FU X, WANG F, ZHAO N, XIAO F, WEI W, SUN Y. MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. Energy Fuels, 2010, **24**(10): 5773-5780.
- [16] LI L, ZHANG B, WANG F, ZHAO N, XIAO F, WEI W, SUN Y. Study of the novel KMgAl sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(9): 5388-5396.
- [17] LEE S C, CHAE H J, LEE S J, CHOI B Y, YI C K, LEE J B, RYU C K, KIM J C. Development of regenerable MgO-based sorbent promoted with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> capture at low temperatures[J]. Environ Sci Technol, 2008, **42**(8): 2736-2741.
- [18] FISHER J C, SIRIWARDANE R V. Mg(OH)<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> Capture from high-pressure, moderate-temperature gas streams[J]. Energy Fuels, 2014, **28**(9): 5936-5941.
- [19] 左臣盛,周思宇,孙成志,王兴之,刘道胜,徐焯旻,朴容起,桂建舟,刘丹. 变温镁基CO<sub>2</sub>吸附剂的制备及应用(一)Na/Mg摩尔比[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(7): 884-889.  
(ZUO Chen-sheng, ZHOU Si-yu, SUN Cheng-zhi, WANG Xing-zhi, LIU Dao-sheng, SEO Hwi-min, PARK Yong-Ki, GUI Jian-zhou, LIU Dan. Preparation and application of magnesium-based CO<sub>2</sub> sorbent for temperature swing absorption(I) Na/Mg mole ratio[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, **42**(7): 884-889.)
- [20] PABST A. The crystallography and structure of eitelite, Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[J]. Am Mineral, 1973, **58**: 211-217.
- [21] LEE S C, KWON Y M, PARK Y H, LEE W S, PARK J J, RYU C K, YI C K, KIM J C. Structure effects of potassium-based TiO<sub>2</sub> sorbents on the CO<sub>2</sub> capture capacity[J]. Top Catal, 2010, **53**(7): 641-647.