

钙钛矿吸附剂用于制备高温富 O_2 - CO_2 混合气体的性能研究

王 方 王 岭* 戴 磊 朱 靖 李跃华 周会珠

(河北联合大学化学工程学院,唐山 063009)

摘要: 采用固相反应法制备钙钛矿型吸附剂 $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ (BCCF) 和 $Sr_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCCF)。XRD 结果显示两种物质均形成了纯的钙钛矿结构。利用 TGA 实验研究了吸附剂的理论氧吸附容量,氧吸附/脱附转化率及循环稳定性。结果显示,由于 785 °C 时,吸附剂 SCCF 发生了氧空位的无序-有序的相转变,SCCF 比 BCCF 具有更高的理论氧吸附容量。在 700~900 °C 范围内,吸附剂的氧吸附/脱附转化率随着温度的升高而增大,但脱附过程都没有进行完全,吸附剂 BCCF、SCCF 的脱附转化率只达到了 59.44%、38.36%。在测试温度范围内,BCCF 和 SCCF 的最佳氧脱附温度是 850 °C 和 900 °C,最佳的氧吸附温度应分别大于 850 °C 和 800 °C。多次吸附/脱附循环试验显示 BCCF 吸附剂具有很高的活性和循环稳定性,而 SCCF 经过 3 次循环后,其转化率明显降低。

关键词: 富 O_2 - CO_2 气体混合物; $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$; $Sr_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$; 吸附剂

中图分类号: O611 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)07-1409-08

Properties of Perovskite-Type Sorbent for High-Temperature Production of Oxygen-Enriched Carbon Dioxide Stream

WANG Fang WANG Ling* DAI Lei ZHU Jing LI Yue-Hua ZHOU Hui-Zhu

(College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan, Hebei 063009, China)

Abstract: Perovskite-type $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ (BCCF) and $Sr_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCCF) sorbents have been prepared by solid state reaction method. The XRD patterns show that both samples formed pure perovskite phase structure. The theoretical oxygen sorption capacity, oxygen sorption/desorption rates and the cycle behavior of the sorbents were investigated by TGA. The results show that the theoretical oxygen sorption capacity of SCCF is higher than that of BCCF, due to the oxygen vacancy disorder-order phase transition at 785 °C for SCCF. At a range of 700~900 °C, the oxygen sorption/desorption conversion rate increases with increasing temperature, but the oxygen desorption is not completed in the whole tested temperature range, the highest oxygen desorption conversion rates are only 59.44%, 38.36% for BCCF and SCCF, respectively. At the test temperature range, optimal temperatures for oxygen desorption processes are 850 and 800 °C, and optimal sorption temperatures should be higher than 900 and 800 °C for BCCF and SCCF, respectively. Multiple sorption and desorption cycles indicate that BCCF sorbent has high activity and cyclic stability, while the conversion rates of SCCF decrease significantly after three cycles.

Key words: O_2 -enriched CO_2 stream; $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$; $Sr_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$; adsorbent

随着世界经济的快速发展,全球的 CO_2 排放量逐年增加。预计到 2050 年大气层的 CO_2 浓度将达到工业革命前的 2 倍,其结果是区域及全球的温室效应增强,引起一系列对生态环境的不利影响^[1-2]。

收稿日期:2011-12-26。收修改稿日期:2012-03-15。

国家自然科学基金(No.50572024),河北省重点基础研究项目(No.09965119D)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tswling@126.com, Tel: 0315-2592170

降低 CO_2 等温室气体的排放现已作为一个重大的科学和政治问题引起了全世界的严重关切。因此许多研究人员致力于 CO_2 的减排研究。减少 CO_2 的排放包括 2 个方面:首先要减少过程中产生的 CO_2 ,通过改进工艺,提高能源利用率,减少燃料的需要量,同时要开发利用无碳、低碳能源和可再生能源;另一方面对于产生的 CO_2 要进行恰当的处理,其中包括收集、分离 CO_2 ,以及随后的处置、储存或应用。人们更倾向于研究如何对其资源化处理^[3-5]。

最近, Lin 等^[6]提出了一种利用钙钛矿型金属氧化物作为吸附剂制备高温富氧 CO_2 气体的新过程,利用这类吸附剂可以提高燃烧过程效率,有望实现 CO_2 的零排放。该过程包括两方面,首先将钙钛矿型氧化物置于空气中,发生氧气的吸附过程并达到饱和吸附,然后将其置于 CO_2 气流中,吸附剂与 CO_2 气体反应释放 O_2 生成富含氧气的 CO_2 气体^[6-15]。根据文献^[9, 10]报道, $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的氧吸附量达 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 与 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 相比具有更高的氧吸附容量和更快的氧脱附速率^[11]。

Rui 等^[13, 16]研究了 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 吸附剂用于制备高温富 O_2 - CO_2 混合气体的可行性。发现 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 氧吸附和脱附过程都先经历了一个快速阶段和随后的一个慢速过程,最佳的氧吸附/脱附温度分别是 900 和 850 $^{\circ}\text{C}$ 。

Yin 等^[14]比较了 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的氧吸附性能,实验结果显示, $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 要比 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的氧吸附能力更高,脱附速率更快。这是因为 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 发生了氧空位的有序-无序转变,这样一个相转变可以显著提高氧脱附速率,进一步提高氧吸附步骤的吸附量。

本文采用高温固相反应法合成了钙钛矿型吸附剂 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 颗粒。研究了这两种吸附剂分别用于制备高温富氧 CO_2 混合气体的可行性。重点探讨了吸附剂的氧吸附容量和氧的吸附/脱附速率,以及吸附剂的吸附/脱附机理和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 材料的合成

吸附剂 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (BCCF)和 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCCF)采用高温固相反应法合成。依上

述化学计量比准确称量 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Co_2O_3 和 Fe_2O_3 (均为分析纯试剂)粉体。湿法球磨,自然晾干后,于马弗炉中分别于 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 10 h,升/降温速率分别是 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,煅烧后的样品经研细后用于吸附剂性能的测试实验。

1.2 XRD 分析

将样品研磨成细粉,用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪测定样品的相组成。

为研究吸附剂的吸附/脱附机理,将吸附剂粉体在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下 CO_2 气氛中进行 12 h 的氧的脱附过程后,再在 Air 中进行氧的吸附试验,用 XRD 分析吸附剂的氧脱附/吸附试验后的物相结构组成。

1.3 DTA/TGA 分析

用综合热分析仪(DSC/TGA, STA449C)记录从室温升到 950 $^{\circ}\text{C}$ 过程中,样品的 DSC/TGA 曲线,观察吸附剂有无相转变及相转变温度。测定的条件为: Ar 气氛,气体流速 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率是 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

对于一个典型的 TGA 实验,取大约 50 mg 的样品粉末放在一个小的氧化铝坩埚中。然后将样品加热到 110 $^{\circ}\text{C}$ 除去吸附水,直到达到一个恒定的重量。然后样品在 101.3 kPa 干燥的空气中加热到特定温度,如 500、600 $^{\circ}\text{C}$,保持该温度直到 TGA 曲线上显示样品的重量已达到稳定状态。然后将进料气迅速的从空气切换到 101.3 kPa 的 Ar 或 CO_2 进行氧的脱附实验。在整个 TGA 实验过程中, TGA 设备连续记录了样品的重量变化。

2 结果与讨论

2.1 物相结构及 DSC/TGA 分析

图 1 和图 2 分别是吸附剂 BCCF 和 SCCF 的新鲜颗粒和经 Ar 处理后样品的 XRD 图。(a)是新鲜颗粒的 XRD 图,(b)是经氩气处理后样品的 XRD 图。与检索到的标准卡片 $\text{BaCoO}_{2.23}$ (PDF No.01-075-0227)和 $\text{SrFeO}_{2.97}$ (PDF No.00-040-0905)对比可知,吸附剂 BCCF 和 SCCF 材料均形成了纯的钙钛矿结构,且样品的峰型尖锐,结晶完整。经 Ar 处理后, BCCF 衍射峰的峰型、峰位置几乎没有变化,在 30 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$ 之间出现了微弱的杂质峰,但其含量非常少对样品的性能不会有太大的影响。而发现 SCCF 有新物质生成,可能是样品经 Ar 处理后其晶型发生了转变,由原来的钙钛矿结构变成了钙铁石结构或者是这两种结构的混合物^[16]。由 LS230 激光粒度分析

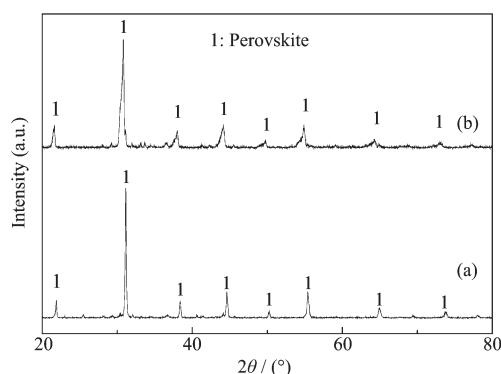


图 1 XRD 图:(a)在 1 000 °C煅烧后 BCCF 的新鲜颗粒,(b)在 Ar 气氛经 800 °C处理 5 h 后的 BCCF 样品

Fig.1 XRD patterns of (a) fresh BCCF calcined at 1 000 °C, and (b) reduced sample in Ar atmosphere at 800 °C for 5 h

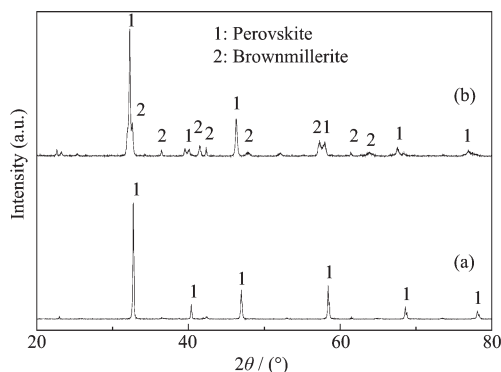


图 2 XRD 图:(a)在 1 100 °C煅烧后 SCCF 的新鲜颗粒,(b)在 Ar 气氛经 800 °C处理 5 h 后的 SCCF 样品

Fig.2 XRD patterns of (a) fresh SCCF calcined at 1 100 °C, and (b) reduced sample in Ar atmosphere at 800 °C for 5h

仪测得吸附剂 BCCF、SCCF 的平均粒径分别是 24.5 μm、37.1 μm。

图 3 是吸附剂 BCCF 和 SCCF 从室温到 900 °C 下 Ar 气氛中的 DSC/TGA 曲线。从样品的 DSC 曲线上可以看出 SCCF 样品在 785 °C 出现了一个明显的吸热峰,这说明 SCCF 样品由原来无序的钙钛矿结

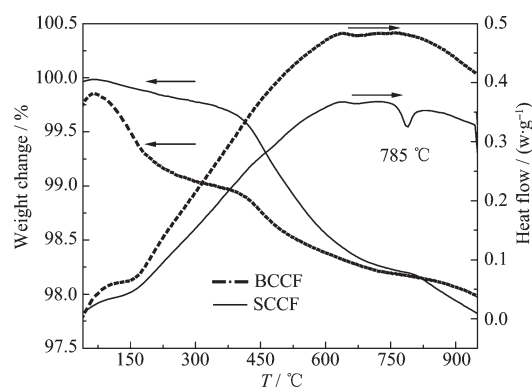


图 3 吸附剂 BCCF 和 SCCF 在 Ar 中的 DSC/TGA 随温度变化的曲线

Fig.3 DSC/TGA curves of BCCF and SCCF adsorbents in Ar during heating process

构转变成有序的钙铁石结构^[14]。从 BCCF 样品的 DSC 曲线上并没有发现吸热峰的出现,在 Ar 气氛中和整个测试温度范围内,BCCF 样品没有发生晶型的转变。以上的分析结果与 BCCF 和 SCCF 样品在 Ar 中处理后的 XRD 分析结果是一致的。由 TGA 曲线可以看出,在 400 °C 之前,SCCF 样品的重量几乎保持一个平衡状态,之后呈现快的下降趋势,而对于 BCCF 样品的 TGA 曲线,则表现出在整个测试温度范围内的失重现象。当温度高于 SCCF 的相转变温度 785 °C 时,吸附剂 SCCF 的失重量要明显大于 BCCF 的失重量,这就意味着吸附剂 SCCF 发生了钙铁石向高温钙铁矿结构的转变,产生更多的氧空位,进而相应的提高吸附剂的氧吸附容量^[16,17]。

2.2 吸附剂的理论氧吸附容量

为了测定吸附剂的理论氧吸附容量,用 TGA 曲线记录在 Ar 和特定的温度(500~900 °C)下达到稳定状态时的样品重量。然后将进料气迅速地从 Ar 切换到 10.13 kPa 干燥的空气进行氧的吸附过程直至样品重量达到稳定状态。由 TGA 实验数据(分别见表 1 和表 2),可根据公式(1)计算钙钛矿型吸附剂的理论氧吸附容量如图 4 所示。

$$q = \frac{1}{2M_0} \frac{W_{\text{air}} - W_{\text{Ar}}}{W_0} \quad (1)^{[14]}$$

表 1 吸附剂 BCCF 分别在初始条件下,及特定温度的空气和氩气中平衡状态时的重量(mg)

Table 1 Equilibrium weight (mg) of BCCF at initial conditions, and particular temperature in air and Ar, respectively

Temperature / °C	500	600	700	800	900
$W_{\text{air}} / \text{mg}$	43.792	38.657	40.564	37.217	42.698
$W_{\text{Ar}} / \text{mg}$	42.718	38.606	40.519	37.190	42.637
W_0 / mg	44.364	39.262	41.249	37.891	43.538

表 2 吸附剂 SCCF 分别在初始条件下,及特定温度的空气和氩气中平衡状态时的重量(mg)

Table 2 Equilibrium weight (mg) of SCCF at initial conditions, and particular temperature in air and Ar, respectively

Temperature / °C	500	600	700	800	900
$W_{\text{air}} / \text{mg}$	38.697	46.860	31.032	46.126	41.929
$W_{\text{Ar}} / \text{mg}$	38.322	46.476	30.862	45.891	41.741
W_0 / mg	38.989	47.362	31.473	46.895	42.754

式中, q 是理论氧吸附容量, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; M_0 是氧原子的分子量(16); W_{air} 和 W_{Ar} 分别是在特定温度的 air 和 Ar 中平衡状态时的吸附剂重量, 单位是 g; W_0 是吸附剂在初始条件(110 °C, 101.3 kPa 空气)下的重量, 单位是 g。

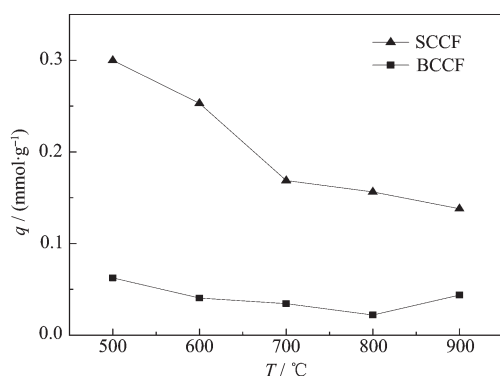


图 4 从氩气到空气, BCCF(无相变)和 SCCF(有相变)的理论氧吸附容量随温度的变化曲线

Fig.4 Theoretical oxygen sorption capacity of BCCF (without phase transition) and SCCF (with phase transition) with surrounding gas changed between Ar and air at different temperatures

从图中可以看出, SCCF 样品的理论氧吸附容量随着温度的升高而减小。当温度低于 700 °C 时, SCCF 的氧吸附容量对温度的依赖性很大; 当温度高于 700 °C 时, 随着温度的变化, 氧吸附容量的变化值减小的比较缓慢。已知 SCCF 在 785 °C 时发生了晶型转变, 使得材料结构更加稳定, 降低吸附能力对温度的依赖性。而对于 BCCF(无相变)样品, 理论氧吸附容量对温度的依赖性没有那么明显, 在 800 °C 之前, 随着温度的升高, 氧吸附容量缓慢减小, 而当温度高于 800 °C 时, 其氧吸附容量有一定程度的增加。但在整个温度测试范围内 (500~900 °C), 吸附剂 SCCF 大于 BCCF 的氧吸附容量。这是由于 SCCF 中 Co 的含量明显高于 BCCF, 而较高的 Co 含量可以增加材料中氧空位的浓度, 同时提高材料表面的催化能力^[18], 进而提高吸附剂的氧理论吸附容量。

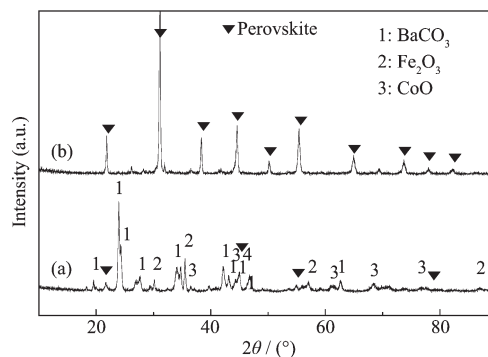
2.3 氧吸附/脱附机理

钙钛矿型氧化物作为吸附剂用于制备高温富 O_2 - CO_2 气体是一个循环操作。吸附/脱附机理可以用下面的可逆方程式表示:



式中, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 和 $\text{h}^{\bullet}$ 分别表示氧空位, 消耗的晶格氧和迁移的电子空穴。在吸附过程中, 氧存储在氧化物晶格中; 在脱附过程中, 氧化物释放氧形成氧空位。

图 5(a) 和图 6(a) 分别是吸附剂 BCCF 和 SCCF 固体颗粒在 CO_2 气氛中和 800 °C 下进行 12 h 氧脱附产物的 XRD 图。从图中可以看出, 吸附剂经氧脱附过程后, 出现了以 SrCO_3 (005-0418) 和 BaCO_3 (005-0378) 为主的特征峰。其余的峰分别对应于 CaCO_3 (024-0030)、 Fe_2O_3 (004-0755)、 CoO (01-074-2391) 和部分钙钛矿结构特征峰, 还有一些其它的杂质相。在实际应用中, 吸附剂在经历了一个氧脱附过程后, 接下来必须进行吸附剂的再生过程。图 5(b) 和图 6(b) 分别是吸附剂 BCCF 和 SCCF 在 800 °C 碳酸盐化后又在空气中经历了 12 h 氧吸附过程的再生产物

图 5 XRD 图:(a)在 800 °C 和 CO_2 气氛中样品 BCCF 的氧脱附产物,(b)在 800 °C 碳酸盐化后又在空气中再生的产物,碳化时间和氧吸附时间均为 24 hFig.5 XRD patterns of (a) solid desorption products of BCCF with CO_2 as desorption gas at 800 °C, and (b) the reverted products after carbonation at 800 °C, 24 h for desorption or sorption, respectively

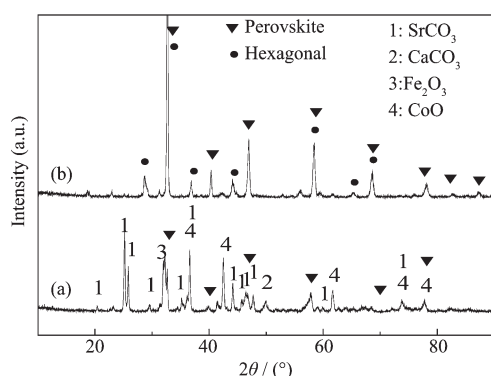
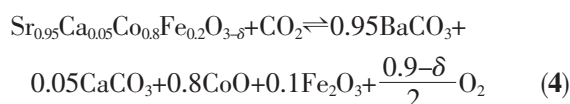
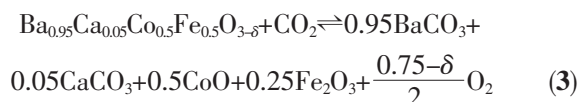


图 6 XRD 图:(a)在 800 °C 和 CO₂ 气氛中固体 SCCF 氧脱附产物,(b)在 800 °C 碳酸盐化后又在空气中再生的产物,碳化时间和氧吸附时间均为 24 h

Fig.6 XRD patterns of: (a) solid desorption products of SCCF with CO₂ as desorption gas at 800 °C, and (b) the reverted products after carbonation at 800 °C, 24 h for desorption or sorption, respectively

的 XRD 图谱。从图中可以看出,BCCF 再生后的样品表现出很好的钙钛矿结构,并没有发现其他杂质相;SCCF 再生后的样品虽然也呈现出好的钙钛矿结构,但存在一个杂质相,经分析是 Hexagonal(00-048-0875),这个杂质相有可能是样品氧吸附过程不完全的产物。

考虑到吸附剂的氧脱附过程是在 CO₂ 气氛中进行,由此可以推断 BCCF 和 SCCF 的氧脱附过程可以用下面的可逆方程进行表示:



式中的 δ 是空气中和不同温度下吸附剂中氧的非化学计量系数, δ 值的计算可参照文献^[13, 20],计算结果见表 3。吸附剂 BCCF 和 SCCF 在 800 °C 下经历了 12 h 的碳酸盐化反应后实际的重量增加比例分别是 13.3%, 11.2%, 都低于根据反应式(3)和(4)计算的

理论重量增长比例 18.36% 和 20.26%。这可能是由于样品脱附不完全或在高温下 SrCO₃ 和 CaCO₃ 发生了部分分解: $\text{SrCO}_3 \rightleftharpoons \text{SrO} + \text{CO}_2$, $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, 形成 SrCO₃/SrO 或 CaCO₃/CaO 的固溶体^[19]。在 800 °C 下碳酸盐化后的 XRD 仍有部分未被破坏的钙钛矿结构可以证实这一解释。通过以上的分析可知,吸附剂 BCCF 的碳酸盐化的程度要大一些,氧吸附过程要更完全。

2.4 吸附/脱附转化率

当吸附剂所处环境发生变化时,如温度 T 和氧分压, TGA 曲线能够记录吸附剂的重量随着时间的变化。在特定条件下,样品的重量变化速率可以反映吸附剂的氧吸附/脱附速率。对于一个在制备高温富氧 CO₂ 气体过程中有应用潜力的吸附剂必须具有高的氧吸附容量及快的吸附/脱附速率。

根据 TGA 实验数据,在不同气氛和温度下吸附剂 BCCF 和 SCCF 的氧脱附/吸附转化率 X 的计算如下式(5)和(6),分母是吸附剂脱附前后的质量变化量,分子是吸附剂的理论重量增加比例:

$$X = \frac{(W_t - W_{\text{air}})/W_{\text{air}}}{[M_{\text{CO}_2} - (0.75 - \delta)M_0]/M_{T,\text{air}}} \quad (5)^{[16]}$$

$$X = \frac{(W_t - W_{\text{air}})/W_{\text{air}}}{[M_{\text{CO}_2} - (0.9 - \delta)M_0]/M_{T,\text{air}}} \quad (6)^{[16]}$$

式中, W_t 是在 t 时间的吸附剂重量, W_{air} 是在特定温度的空气中平衡稳态时的吸附剂重量, M_{CO_2} 是 CO₂ 的分子量, δ 是在不同温度和空气中氧的非化学计量系数, M_0 是氧原子的原子量(16), $M_{T,\text{air}}$ 是在温度 T 和空气中吸附剂的分子量。

在特定温度下吸附剂 BCCF、SCCF 的氧脱附/吸附过程的转化率随时间的变化曲线如图 7~图 10 所示。从图 7 和图 9 可以看出,在 700~900 °C 和一定的脱附时间 300 min 内,吸附剂 BCCF 和 SCCF 的氧脱附过程都没有进行完全。除了 900 °C 时 BCCF 的脱附过程外,脱附速率都随着温度的升高而增大。在 300 min 内,850 °C 时 BCCF 的氧脱附转化率只达到了 59.44%, 而 SCCF 的氧脱附转化率在

表 3 空气中和不同温度下吸附剂 BCCF 和 SCCF 的氧非化学计量 δ

Table 3 Oxygen nonstoichiometry δ of BCCF and SCCF at different temperature in air, respectively

Sample	Temperature / °C					
	500	600	700	800	850	900
BCCF	0.547	0.580	0.600	0.616	0.629	0.639
SCCF	0.377	0.412	0.452	0.478	0.507	0.532

900 °C 时仅为 38.36%。在所有的测试温度下,当脱附时间少于 150min 时,样品的氧脱附速率较快,但当脱附时间超过 150min 后,氧的脱附速率变得较慢。据文献^[21,22]报道,这是由于在脱附过程的初始阶段,由快速反应速率的表面化学反应过程控制,而随后由十分缓慢的产物层扩散控制着整个过程的速率。BCCF 和 SCCF 分别在 850 °C 和 900 °C 时的脱附速率最快。再对比氧的理论吸附容量(图 4),BCCF 在 900 °C 时的氧吸附容量略小于 850 °C 时的氧吸附容量,而 SCCF 在 900 °C 时的氧吸附容量大于 850 °C 时吸附容量。综合考虑,吸附剂 BCCF 和 SCCF 的氧脱附的最佳温度分别是 850 °C 和 900 °C。

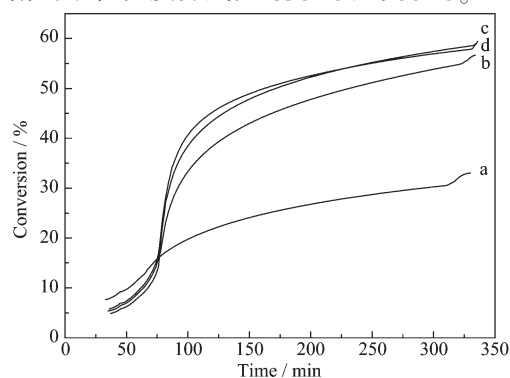


图 7 不同的温度和 CO₂ 吹扫气中, BCCF 吸附剂的氧脱附转化率, 图中曲线 a~d 分别对应的氧脱附温度是 700, 800, 850 和 900 °C

Fig.7 Oxygen desorption on BCCF at different temperature with CO₂ as the pure gas. The isobars labelled a~d correspond to the oxygen desorption temperature of 700, 800, 850 and 900 °C, respectively

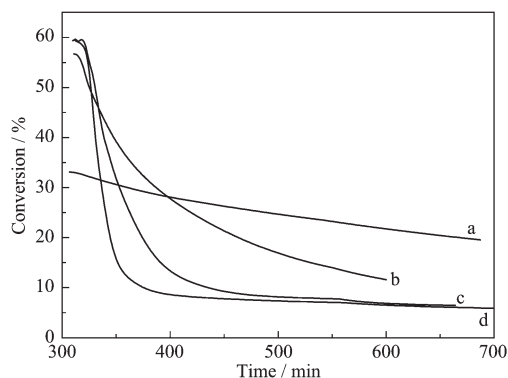


图 8 不同的温度和 Air 吹扫气中, BCCF 吸附剂的氧吸附转化率, 图中曲线 a~d 分别对应的氧吸附温度是 700, 800, 850 和 900 °C

Fig.8 Oxygen adsorption on BCCF at different temperatures in air atmosphere. The isobars labelled a~d correspond to the oxygen adsorption temperature of 700, 800, 850 and 900 °C, respectively

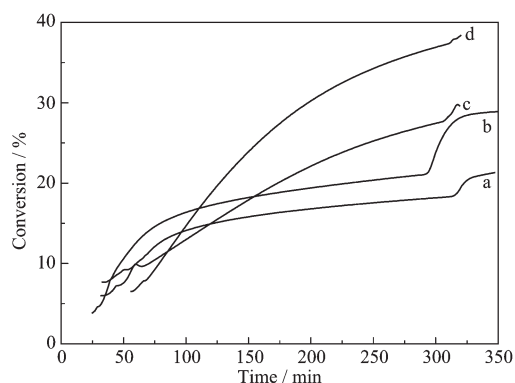


图 9 不同的温度和 CO₂ 吹扫气中, SCCF 吸附剂的氧脱附过程的转化率, 图中曲线 a~d 分别对应的氧脱附温度是 700, 800, 850 和 900 °C

Fig.9 Oxygen desorption on SCCF at different temperature with CO₂ as the pure gas. The isobars labelled a~d correspond to the oxygen desorption temperature of 700, 800, 850 and 900 °C, respectively

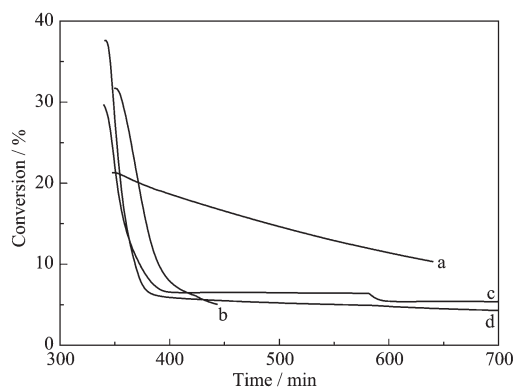


图 10 不同的温度和 Air 吹扫气中, SCCF 吸附剂的氧吸附过程的转化率, 图中曲线 a~d 分别对应的氧吸附温度是 700, 800, 850 和 900 °C

Fig.10 Oxygen adsorption on SCCF at different temperatures in air atmosphere. The isobars labelled a~d correspond to the oxygen adsorption temperature of 700, 800, 850 and 900 °C, respectively

图 8 和图 10 分别是吸附剂 BCCF 和 SCCF 在 700~900 °C 范围内和 CO₂ 气氛中经历了 300 min 的氧脱附过程后,又在空气进行氧吸附过程的转化率。同氧脱附过程一样,氧吸附过程也是先经历了一个开始的快速阶段,和一段时间以后的慢吸附过程。在测试温度 700~900 °C 范围内,两种吸附剂的氧吸附转化率随着吸附温度的升高而增大。在 900 °C 时,氧吸附过程分别经历了大约 85 min 和 70 min 后, BCCF 和 SCCF 的转化率基本回到原点。在温度高于 800 °C 时, SCCF 的转化率回到原点的时间几

乎相同,而在 850 °C, BCCF 的转化率回到原点的时间大约是 160 min。再次说明吸附剂 BCCF 和 SCCF 的吸附/脱附过程是一个可逆过程。对于吸附剂 BCCF 和 SCCF, 当温度分别低于 850 °C 或 800 °C 时, 氧的吸附速率非常的缓慢, 当吸附时间大于 350min 后, 样品的转化率仍不能回到原点。这和样品在 CO₂ 中碳酸盐化后又在空气中进行再生后的 XRD 分析结果是一致的, 即再生的氧吸附产物中仍有杂质相的存在。

2.5 吸附剂的循环性能

由于在实际应用中, 吸附剂是被循环使用的, 这就要求吸附剂具有很高的循环活性和稳定性。根据吸附剂脱附-吸附过程的可逆性及最佳的氧脱附/吸附温度, 在 850 °C 下, 将吸附剂样品交替暴露于 101.3 kPa 的 CO₂ 气流和空气气流中。将样品在 110°C 干燥箱中干燥除去吸附水, 称重。然后置于 CO₂ 气流的管式炉中进行脱附反应, 再置于空气流中进行氧吸附过程。在每次脱附或吸附后, 准确称量样品的重量, 并记录。对吸附剂进行了 4 次脱附/吸附循环测试。根据吸附剂脱附/吸附的机理可知, 在氧脱附过程(碳酸盐化过程), 样品的重量增加, 对于氧的吸附过程, 样品的重量降低。图 11 是以样品的重量随时间的变化显示吸附剂脱附/吸附的循环性能。实验测得吸附剂 BCCF 的氧吸附量随着循环次数的增加没有明显的降低, 在每次循环后, 样品重量都回到起点。而吸附剂 SCCF 的氧吸附量在循环 3 次后明显下降。通过以上的分析可以看出, 吸附剂 BCCF 要比 SCCF 具有更高的循环活性和稳定性。

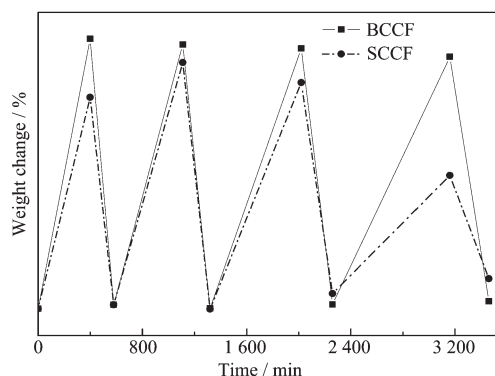


图 11 在 850 °C, 分别在 CO₂, air 气氛中吸附剂 BCCF 和 SCCF 多次吸附/脱附循环性能

Fig.11 Multiple sorption/desorption cycles of BCCF and SCCF oxygen sorbent with CO₂, air as the pure gas

3 结 论

(1) 利用高温固相反应法制备钙钛矿型吸附剂 Ba_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} 和 Sr_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 颗粒。在 Ar 气氛中和 785 °C 时, 吸附剂 SCCF 由原来无序的钙钛矿结构转变为氧空位排列有序的钙铁石结构; 而 BCCF 并没有发生无序-有序相转变。

(2) 钙钛矿型吸附剂的理论氧吸附容量随着温度的升高而减小, 但当温度高于 800 °C 时, BCCF 的氧吸附容量略有增加。在整个温度测试范围内(500~900 °C), 吸附剂 SCCF 比 BCCF 的理论氧吸附容量高。

(3) 将吸附剂样品在 CO₂ 气氛中碳酸盐化后又在空气下进行氧的吸附过程(样品的再生), BCCF 再生后的样品呈现出很好的钙钛矿结构, 而 SCCF 再生后存在一个杂质相, 这个杂质相可能是吸附剂的氧吸附过程不完全的产物。

(4) 通过 TGA 实验测定吸附剂的吸附/脱附转化率。在所有温度下, 氧气的脱附/吸附过程都经历了一个开始的快速过程, 和一个随后的慢脱附过程。吸附剂 BCCF 和 SCCF 的氧脱附过程都没有进行完全, 氧的脱附转化率最高只达到 59.44% 和 38.36%。

(5) 吸附剂 BCCF 要比 SCCF 具有更高的循环活性和稳定性。吸附剂 BCCF 的氧吸附量随着循环次数的增加没有明显降低, 在每次循环后, 样品重量都回到起点。

参考文献:

- [1] SONG Shi-Zhong(宋师忠), JIAO Yan-Xia(焦艳霞). *Chem. Tech. Mark.(Huagong Keji Shichang)*, **2003**, (12):12-16
- [2] YING Lu-Jun(应璐珺). *Today China(Jinri Keji)*, **2009**, **12**:42-44
- [3] LI Chun-Yan(李春燕). *China Hi-Tech Enterprises(Zhongguo Gaoxin Jishu Qiye)*, **2010**, (2):98-100
- [4] YANG Xi-Li(杨习理), CHANG Long-Fei(常龙飞), YU Xiao-Dong(余晓东). *Petrochem. Ind. App. (Shiyou Huagong Yingyong)*, **2010**, **29**(7):7-8, 26
- [5] WANG Jing-Lun(汪靖伦), HE Liang-Nian(何良年), WANG Jin-Quan(王金泉), et al. *Fine Chem. Intermediate (Jingxi Huagong Zhongjianti)*, **2009**, **39**(5):1-7
- [6] Yang Q, Lin Y S, Martin Bülow. *AIChE J.*, **2006**, **52**(2):574-581
- [7] Juhasz G, Homonnay Z, Nomura K, et al. *Solid State Ionics*,

- 2001,139**(3-4):219-231
- [8] Nornura K, Ujihira Y, Hayakawa T, et al. *Appl. Catal., A: General*, **1996,137**(1):25-36
- [9] Lin Y S, McLean Donald L, Zeng Y X. *US Patent*, 6059858. 2000-05-09
- [10] Yang Z H, Lin Y S, Zeng Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002,41**(11):2775-2784
- [11] Yang Q, Lin Y S. *Eng. Chem. Res.*, **2007,46**(18):6025-6031
- [12] Kusaba H, Sakai G, Shimanoe K, et al. *Solid State Ionics*, **2002,152**(6):689-694
- [13] Rui Z B, Ding J J, Li Y D, et al. *Fuel*, **2010,89**(7):1429-1434
- [14] Yin Q H, Lin Y S. *Solid State Ionics*, **2007,178**(1-2):83-89
- [15] Lu H, Kim J P, Son S H, et al. *Mater. Lett.*, **2011,65**(19-20):2858-2860
- [16] RUI Ze-Bao (芮泽宝). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士论文). **2009**.
- [17] Juhasz G, Homonnay Z, Nomura K, et al. *Solid State Ionics*, **2001,139**(3-4):219-231
- [18] SHEN Wei (沈薇), ZHAO Hai-Lei (赵海雷), WANG Zhi-Feng (王治峰), et al. *Battery Bimonthly(Dianchi)*, **2009,39**(3):173-175
- [19] Lin Y S, Yang Q, Ida J. *J. Taiwan Inst Chem. E*, **2009,40**(3):276-280
- [20] Kiselev E A, Cherepanov V A. *Solid State Ionics*, **2011,191**(1):32-39
- [21] Ida J, Xiong R T, Lin Y S. *Sep. Purif. Technol.*, **2004,36**(1):41-51
- [22] Xiong R, Ida J, Lin Y S. *Chem. Eng. Sci.*, **2003,58**(19):4377-4385