

DOI 10.11715/rskxjs.R201601015

## 核壳结构铜基氧载体的化学链制氧

魏义杰, 徐祖伟, 赵海波

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

**摘要:** 针对化学链制氧中使用的氧载体, 采用自组装模板燃烧法制备了一种具有核壳结构的高性能铜基氧载体. 该氧载体颗粒具有一种微观的分层结构, 其中活性成分铜均匀地负载在纳米结构的核( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-壳( $\text{TiO}_2$ )上, 由于二氧化钛层形成的壳阻止了氧化铝和氧化铜的接触, 从而避免了  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  的生成, 减少了活性成分损失. 利用热重分析仪研究了反应温度对氧载体吸氧、释氧的影响, 并在小型流化床上探究了流化气流量对释氧速率的影响. 结果表明, 温度越高, 释氧过程越快, 吸氧过程越慢. 研究了释氧过程中, 流化气流量存在一个最优值使释氧速率达到最大值, 同时出口气体中氧气浓度较高. 十次循环制氧实验结果表明, 该氧载体具有很高的载氧率和稳定性, 适用于化学链制氧.

**关键词:** 化学链制氧; 核壳结构; 铜基氧载体

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2016)06-0494-05

## Chemical Looping Air Separation Using a Cu-Based Oxygen Carrier with Core-Shell Structure

Wei Yijie, Xu Zuwei, Zhao Haibo

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Aiming at chemical looping air separation (CLAS) for oxygen production, a Cu-based oxygen carrier with hierarchical core-shell structure was synthesized by self-assembly template combustion synthesis (SATCS) method. The active component CuO was uniformly loaded on the core ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-shell ( $\text{TiO}_2$ ) microarchitecture, which effectively reduced the formation of  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  by preventing the reaction between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and CuO through the intermediate layer  $\text{TiO}_2$ . The oxygen carrier was tested on a thermogravimetric analyzer and a batch fluidized bed reactor to research the effect of temperature and fluidizing gas flow in the CLAS process. The results showed that increasing reaction temperature could promote the oxygen release rate but decrease the oxygen uptake rate. There was an optimal value for the fluidizing gas flow rate, at which the oxygen release rate could reach a maximum with a high oxygen content of outlet gas. Finally, 10 cyclic CLAS experiments were conducted in the batch fluidized bed reactor. The oxygen carrier showed high oxygen capacity and stability, which is applicable to the CLAS process.

**Keywords:** chemical looping air separation; core-shell structure; Cu-based oxygen carrier

碳捕集、利用与封存 (carbon capture, utilization and storage, CCUS) 技术是降低碳排放最可行的技术之一, 目前有燃烧前、燃烧中和燃烧后等 3 种碳捕集方式. 燃烧中捕集  $\text{CO}_2$  的富氧燃烧技术, 是在已有电站锅炉系统的基础上增加了空气分离单元, 用制得的

高纯度氧气辅助以循环烟气代替空气助燃剂, 可获得高  $\text{CO}_2$  含量的烟气, 冷凝压缩后可实现  $\text{CO}_2$  的永久封存或资源化利用; 同时它还具有成本相对较低、易于规模化、可改造机组多等优势, 是一种非常有前景的碳捕集技术<sup>[1-3]</sup>. 该技术中的空分装置使用深冷法

收稿日期: 2016-01-18.

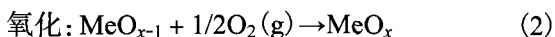
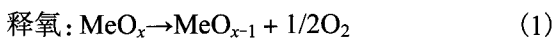
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51522603).

作者简介: 魏义杰 (1990—), 男, 硕士研究生, jackwhut@163.com.

通讯作者: 赵海波, 男, 博士, 教授, klinsmannzhb@163.com.

制备高纯的氧气,但该方法投资大、能耗高,极大地限制了富氧燃烧技术的应用.燃烧前碳捕集技术同样也需要昂贵的纯氧用于煤气化过程.

BOC公司于2000年提出CAR(ceramic auto-thermal recovery)技术,它是通过CO<sub>2</sub>或水蒸气解吸已充分吸氧的制氧剂从而获得富氧混合气<sup>[4]</sup>.与其相似的化学链制氧(chemical looping air separation, CLAS)是2010年提出的一种新的制氧技术<sup>[5]</sup>,利用流程模拟得到的理论能耗为0.03(kW·h)/m<sup>3</sup>,是现有成熟深冷法制氧技术能耗的7.5%左右.CLAS是基于化学链氧解耦的原理提出的,氧载体在合适的温度和氧气分压下,发生氧解耦反应释放出气态的氧气;释氧后的氧载体在温度降低或氧分压增大导致该温度下的氧分压大于平衡氧分压时,氧载体吸氧再生.



铜基氧载体被认为是最具有发展潜力的选择之一<sup>[6-7]</sup>,然而铜的熔点较低易烧结,为了增强和改善铜基氧载体的机械性能和抗烧结性能,一般需要通过一定的方法将活性成分CuO分散负载在惰性载体上制成铜基氧载体颗粒物.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有高熔点、高强度和廉价的特点,是一种使用比较广泛的惰性载体,但是在循环过程中CuO易与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应生成活性较差的CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,从而导致活性成分减少.TiO<sub>2</sub>也是一种常用的惰性载体,其特点是不与CuO发生化学反应,且对CuO的释氧有更少副作用<sup>[8]</sup>,但抗烧结性和机械强度都低于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.考虑到Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>高的机械强度和抗烧结性,以及TiO<sub>2</sub>稳定的化学性质和有利于CuO释氧,提出将两种材料进行复合<sup>[8]</sup>:采用自组装模板燃烧合成方法,用微米级的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒作为载体骨架,纳米级的TiO<sub>2</sub>颗粒包覆于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨架表面,活性成分CuO沉积和填充在外层,形成CuO(壳层)-TiO<sub>2</sub>(介层)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(核)的核壳分级结构;这样保证了氧载体既有较好的机械强度和抗烧结性,又有较高的载氧量和活性.本文结合之前对铜基氧载体的研究,在900~950℃温度范围内,利用热重分析仪和小型流化床对自组装方法制备的氧载体进行分析,研究温度对吸氧、释氧过程的影响,并进行了10个循环的制氧实验.

## 1 实验

### 1.1 氧载体

自组装模板燃烧法制备氧载体过程如下:首先,

将微米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒(μ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和纳米TiO<sub>2</sub>颗粒(n-TiO<sub>2</sub>)按一定的质量比在80℃的水中均匀地分散,然后调整分散系的pH值在6左右,TiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面分别有较强的负电位和正电位,如图1所示.在水溶液中n-TiO<sub>2</sub>与μ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在范德华力和双电层静电力的作用下高效团聚,而n-TiO<sub>2</sub>或μ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>同种颗粒之间带相同电荷,自团聚被有效抑制,最终形成μ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被n-TiO<sub>2</sub>包覆的核-壳结构.再加入3%的聚乙烯醇和适量的尿素晶体,通过空间位阻作用使颗粒团簇得以稳定.之后加入一定量Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O晶体充分搅拌使其溶解,Cu<sup>2+</sup>均匀分散在体系中并与尿素形成较稳定的络合物,避免Cu<sup>2+</sup>在后续的干燥过程中结晶偏析.尿素和聚乙烯醇作为燃料,煅烧过程中与硝酸盐发生燃烧反应提供内热源,能大幅缩短煅烧时间.前驱体在真空干燥箱内分段干燥,在80℃、100℃、120℃依次干燥24h、5h、5h,之后在高温马弗炉中自蔓延燃烧,并在10℃/min速率下升温至950℃,保温3h,最后研磨筛分出颗粒粒径范围在0.125~0.3mm的颗粒作为氧载体,详细原理和制备过程可参考文献[8].

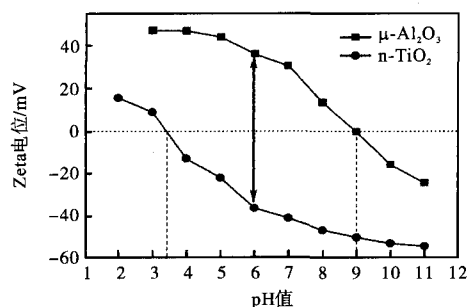


图1 不同pH值下两种颗粒Zeta电位

为了得到氧载体中的Cu含量,分别从样品中随机取5个样品在热重分析仪上进行测试,每个样品的质量约为30mg,在空气气氛下加热至900℃之后经3min氮气吹扫,通入体积分数为20%的H<sub>2</sub>至样品质量不再下降,溶胶凝胶方法制备的CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>氧载体作为对照组也进行了上述实验,两种氧载体的设计Cu含量相同<sup>[9]</sup>.计算每个抽样的Cu含量并求其平均值和标准差,其结果如表1所示.Cu在氧载体颗粒中分布越均匀,则其标准差越小,虽然表1中自组装方法制备的氧载体Cu含量标准差要略大于溶胶凝胶法制备的氧载体,但溶胶凝胶方法的氧载体前驱物是在分子水平混合的,自组装方法制备的氧载体Cu含量标准差与其接近,说明Cu在自组装方法制备的氧载体颗粒中的分布也十分均匀.

表 1 氧载体铜含量和标准差

制备方法	Cu 质量分数/%	Cu 质量分数标准差/%
设计量	62.0	—
溶胶凝胶法	55.1	1.78
自组装法	60.3	2.12

## 1.2 热重实验及流化床实验台架

为了探究温度对氧载体吸氧和释氧的影响,氧载体在热重分析仪上进行了不同温度下(900 °C、920 °C 和 950 °C)的吸氧、释氧实验,首先氧载体在空气气氛下加热至设定温度,通过切换二氧化碳和空气进行释氧和吸氧,进行 3 个循环吸氧、释氧实验,其中释氧时间为 20 min,吸氧时间为 20 min.

为了研究流化气流量对释氧过程的影响,在小型流化床上进行了不同流化气流量的释氧实验.图 2 为小型流化床系统的结构示意图.流化床台架主要是由气体输送、反应器和尾气检测装置 3 部分组成.流化气体由反应器底部通入,模拟空气反应器或燃料反应器.流化床反应器为一根长 892 mm、直径 27 mm 的不锈钢管,布风板布置位于距反应器底部 400 mm 处.3 根 K 型热电偶插入反应器内部反应段,用以监测和控制反应器内的温度.反应器上方为一个不锈钢漏斗,氧载体由此加入.尾气经过滤器过滤后进入冷凝器,去除水分,最后由煤气分析仪检测记录尾气中的 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 含量,并以此来判断反应进行的程度.

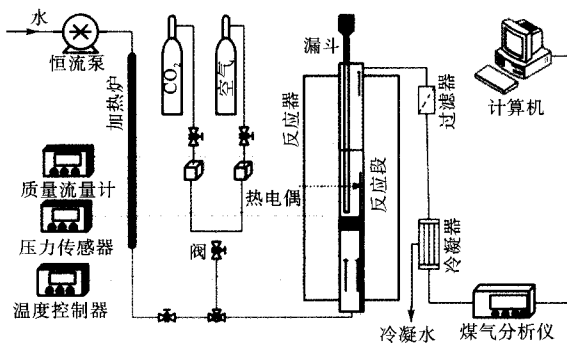


图 2 流化床反应器示意

## 1.3 数据分析

在热重分析仪实验中,根据热重数据计算氧载体的转化率,吸氧过程中氧载体转化率  $X_{OU}$  计算为

$$X_{OU} = \frac{m - m_i}{m_f - m_i} \quad (3)$$

释氧过程的氧载体转化率  $X_{OR}$  计算为

$$X_{OR} = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (4)$$

式中:  $m_i$  为开始时的氧载体质量;  $m_f$  为结束时的氧

载体质量;  $m$  为某一时刻的实际质量.

氧载体吸氧(释氧)过程中的转化速率  $x_{OU}$  ( $x_{OR}$ ) 计算如下:

$$x_{OU/OR} = \frac{dX_{OU/OR}}{dt} \quad (5)$$

氧载体吸氧释氧过程中转化率达到 90% 的平均转化速率计算为

$$x_{0.9} = \frac{0.9}{t_{0.9} - t_i} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $t_i$  为起始时间;  $t_{0.9}$  为转化率达到 90% 的时间.

在流化床反应器中释氧过程(通入纯 CO<sub>2</sub> 时)的平均释氧速率为

$$r_{OR} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} Q_{out} y_{O_2,out} dt}{(t_f - t_0) m_{OC}} \quad (7)$$

$$Q_{out} = \frac{Q_{in} y_{CO_2,in}}{1 - y_{O_2,out}} \quad (8)$$

式中:  $m_{OC}$  为反应器中加入的氧载体质量;  $Q_{in}$  和  $Q_{out}$  分别为进口气体摩尔流量和出口气体摩尔流量, mol/min;  $y_{O_2,out}$  和  $y_{CO_2,in}$  分别为出口气体氧气浓度和进口气体二氧化碳浓度;  $t_f$ 、 $t_0$  分别为释氧结束时间和释氧起始时间.

## 2 实验结果及分析

### 2.1 热重分析仪实验结果及分析

在热重分析仪上氧载体在空气气氛下吸氧、氮气气氛下释氧,实验温度分别设为 900 °C、920 °C 和 950 °C,研究温度对氧载体吸氧和释氧过程的影响.3 个温度下的释氧过程和吸氧过程中的氧载体转化率和转化速率随时间变化分别如图 3、图 4 所示.由图可知,随着温度的升高氧载体的释氧转化速率明显加快.这是因为温度升高,该温度下的氧平衡分压增高,释氧的热力学驱动力更大;同时,因为 CuO 释氧过程主要受表面氧分子形成和氧分子脱附的速率限制<sup>[10]</sup>,温度越高,越有利于增强表面氧分子和氧离子的活性(即越有利于表面氧分子形成和氧分子脱附),动力学驱动力越大.另外一方面,温度升高,氧载体在吸氧过程中转化速率降低,因为热重加热炉内的空气氧分压可认为是定值,温度升高,氧平衡分压增高,吸氧的热力学驱动力减小.计算吸氧和释氧过程中氧载体转化率达到 90% 时的平均转化速率,结果如图 5 所示.温度升高,氧载体释氧转化速率不断提高,提高温度可以加快化学链制氧中的释氧过

程. 但随温度升高, 氧载体的吸氧转化速率显著降低, 在 950 °C 时氧载体的平均吸氧转化速率下降到平均释氧转化速率的二分之一. 在化学链制氧循环过程中, 吸氧速率和释氧速率中较低的一个为限制整个反应过程的限制步骤, 随着温度从 900 °C 增加到 950 °C, 化学链制氧过程的限制步骤由释氧转化为吸氧, 为保证氧载体能够快速释氧和快速充分吸氧, 氧载体需在较低的温度下吸氧, 在较高的温度下释氧.

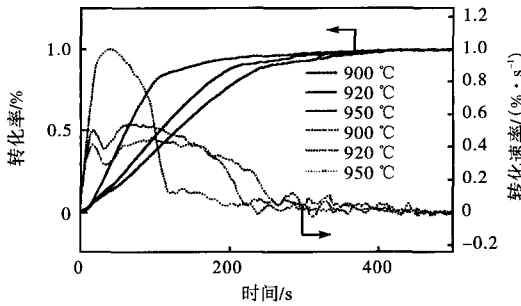


图3 不同温度下氧载体释氧过程中转化率和转化速率随时间的变化

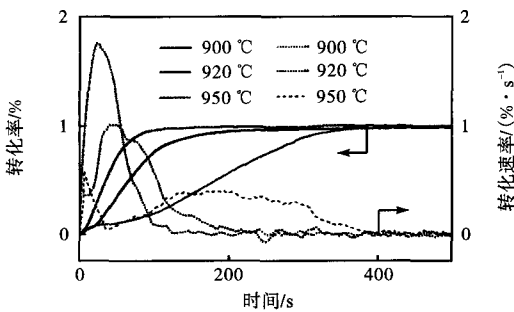


图4 不同温度下氧载体吸氧过程中转化率和转化速率随时间的变化

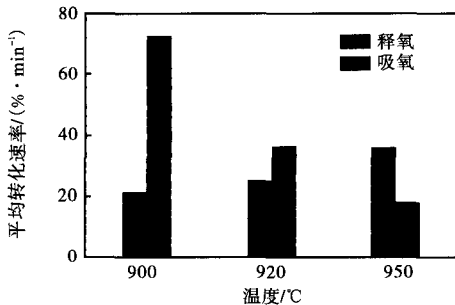


图5 氧载体吸氧、释氧过程中平均转化速率随温度的变化

## 2.2 流化床释氧过程中流化气流量的优化

氧载体在小型流化床的释氧过程中, 低流化气流量下出口气体氧气含量高, 但流化气体在氧载体表面扩散受限, 氧载体周围氧分压相对较高, 将降低释氧速率. 流化气流量越大, 氧载体周围氧分压越低, 释氧速率越快, 但消耗的流化气也越多, 且出口气体氧气浓度将因为稀释作用而降低, 难以达到目标氧气体积分数(例如, 如果将 CLAS 与富氧燃烧耦合进行氧

气制备, 进入炉膛的氧气体积分数需要达到 30% 或更高). 实际上, 当流化气流量增加到一定程度, 氧载体的释氧不再受外扩散的影响, 氧载体的释氧速率不再随流化气流量的增大而增大. 为此在小型流化床上进行了氧载体在不同流量下的释氧实验, 以确定最佳流化气流量. 实验过程中, 氧载体在 900 °C 条件下充分吸氧之后在空气气氛下加热至 950 °C, 流化气切换为二氧化碳并保持 30 min, 考察流化气流量分别为 100 mL/min、300 mL/min、400 mL/min、500 mL/min 和 700 mL/min 条件下的释氧过程. 二氧化碳流量为 100 mL/min 时, 小于最小流化气流量 ( $u_{mf}$ ), 此时反应器中氧载体处于固定床状态, 二氧化碳流量为 700 mL/min 时, 流化气流量在  $4 u_{mf} \sim 6 u_{mf}$  之间, 此时氧载体处于鼓泡床流化状态. 流化气切换为二氧化碳后, 反应器中残余空气被二氧化碳稀释, 氧气浓度迅速下降, 当氧气浓度下降到氧平衡分压时, 氧载体开始释氧, 此阶段氧气浓度下降十分缓慢, 并保持较长时间. 不同流量下经 500 s 吹扫后, 二氧化碳和氧气浓度比达到相对稳定值, 此时认为无残留空气的影响. 平均释氧速率按照式(7)进行计算, 释氧的起始时间为开始吹扫后 500 s, 终止时间为吹扫时间达 30 min 时. 结果如图 6 所示, 从图中可以看出, 随着流量的增加, 氧载体释氧速率不断增大, 在 500 mL/min 时达到最大值, 且与 700 mL/min 流量下的释氧速率基本一致, 说明当流量达到 500 mL/min 之后, 氧载体的释氧速率不再受流化气流量的影响. 相比于 700 mL/min 流量下的氧气浓度, 流量为 500 mL/min 时氧气浓度更高, 因此确定 500 mL/min 为最佳流化气流量.

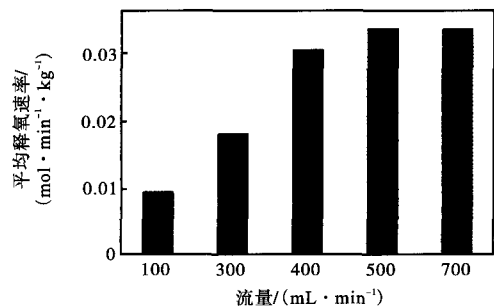


图6 氧载体平均释氧速率随流量变化

## 2.3 连续化学链制氧实验

根据以上实验结果, 在流化床上进行连续化学链制氧实验, 测试氧载体在连续制氧时的反应性能. 选取释氧流化气流量为 500 mL/min, 在 920 °C 下进行吸氧, 950 °C 下释氧, 此时部分流化气用水蒸气替代, 流化气为  $\text{CO}_2$ -水蒸气的混合气, 冷却后可获得较高

氧气含量的  $O_2$ - $CO_2$  气体。在实验中,制氧过程中  $CO_2$  流量为 50 mL/min,水蒸气质量流量为 0.3 g/min,释氧前的吹扫时间加上氧化时间与释氧时间相同。通入空气氧化后,切换为  $CO_2$  和水蒸气吹扫,吹扫结束后为释氧过程。释氧结束后,关闭  $CO_2$  和水蒸气,通入空气开始氧化,如此进行 10 次循环。在 10 次循环中,吹扫之后的氧气体积分数如图 7 所示。计算每次循环中氧气的平均体积分数,根据吹扫气体二氧化碳的流量,计算出口气体中氧气平均体积分数达到 15% 以上,如图 8 所示。

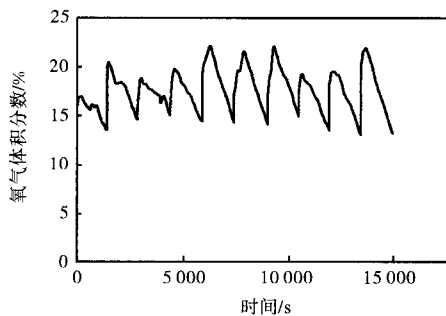


图 7 10 次循环中的氧气体积分数曲线

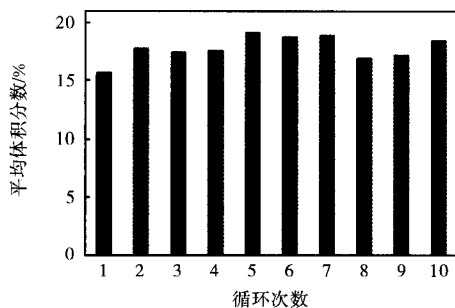


图 8 10 次循环出口气体中平均氧气体积分数

### 3 结 语

本文使用自组装模板燃烧合成法制备的高性能铜基氧载体进行化学链制氧实验。在热重分析仪上探究了反应温度对氧载体吸氧、释氧的影响,结果表明,温度越高,释氧过程越快,吸氧过程越慢。随着温度从 900 °C 增加到 950 °C,化学链制氧过程的限制步骤由释氧过程转化为吸氧过程。在小型流化床上研究了释氧过程中流化气流量对释氧速率的影响,流化气流量存在一个最优值使释氧速率达到最大值,同时流化气对释放出氧气的稀释作用最小,出口气体中氧气浓度较高。进行了 10 次循环制氧实验,10 次循环中出口气体中平均氧气体积分数在 15% 以上,并且在实验过程中氧载体无烧结现象,展示出很好的反应

性和稳定性。

### 参考文献:

- [1] Mattisson T, Leion H, Lyngfelt A, et al. Chemical-looping with oxygen uncoupling using  $CuO/ZrO_2$  with petroleum coke[J]. *Fuel*, 2009, 88(4): 683-690.
- [2] Toftgaard M B, Brix J, Jensen P A, et al. Oxy-fuel combustion of solid fuels[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(5): 581-625.
- [3] Hadjipaschalis I, Kourtis G, Poullikkas A. Assessment of oxyfuel power generation technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(9): 2637-2644.
- [4] Yang Z, Lin Y, Zeng Y. High-temperature sorption process for air separation and oxygen removal [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(11): 2775-2784.
- [5] Moghtaderi B. Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 24(1): 190-198.
- [6] Mei D, Abad A, Zhao H. Characterization of a sol-gel derived  $CuO/CuAl_2O_4$  oxygen carrier for chemical looping combustion (CLC) of gaseous fuels: Relevance of gas-solid and oxygen uncoupling reactions [J]. *Fuel Process Technol*, 2015, 133: 210-219.
- [7] Abad A, Adanez-Rubio I, Gayan P, et al. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 6(6): 189-200.
- [8] Xu Z, Zhao H, We Y, et al. Self-assembly template combustion synthesis of a core-shell  $CuO@TiO_2-Al_2O_3$  hierarchical structure as an oxygen carrier for the chemical-looping processes [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(8): 3030-3045.
- [9] Mei D, Zhao H, Ma Z. Using the sol-gel-derived  $CuO/CuAl_2O_4$  oxygen carrier in chemical looping with oxygen uncoupling for three typical coals [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(5): 2723-2731.
- [10] Zhang Y, Zhao H, Guo L, et al. Decomposition mechanisms of Cu-based oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling based on density functional theory calculations [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(4): 1265-1274.