文章编号：0253-2409(2015)05-0635-06

过渡金属修饰 Fe_2O_3/Al_2O_3 氧载体的 Redox 性能研究

杨伟进，王　坤，赵海波，马琎晨，梅道锋，郑楚光
（华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室，湖北 武汉　430074）

摘　要：采用冷冻干燥法分别制备了经 Cu、Co、Mn、Ni 修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3 氧载体。利用化学吸附仪，通过程序升温还原（H_2-TPR）和程序升温氧化（TPO）来研究经不同过渡金属修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3 与 H_2 和 O_2 的反应性能。实验发现，在 Fe_2O_3/Al_2O_3 中加入 Cu、Co、Ni 以后，氧载体与 H_2 的反应性都有提高，但是当在 Fe_2O_3/Al_2O_3 中加入 Mn 以后，氧载体的反应性和载氧能力反而下降。经 Cu 修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3 与 H_2 的反应性最高，且具有很好的反应稳定性，适合用于化学链燃烧。

关键词：化学链燃烧；氧载体；过渡金属；反应性；Fe_2O_3
中图分类号：O643　　**文献标识码**：A

Investigation on redox performance of transition metal decorated Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier

YANG Wei-jin, WANG Kun, ZHAO Hai-bo, MA Jin-chen, MEI Dao-feng, ZHENG Chu-guang
(*State Key Laboratory of Coal Combustion*, *Huazhong University of Science & Technology*, *Wuhan*　430074, *China*)

Abstract: Cu, Co, Mn and Ni decorated Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carriers were prepared by freeze-drying method in this work. Temperature programmed reduction (H_2-TPR) and Temperature programmed oxidation (TPO) experiments were conducted in an automatic chemisorption instrument, and the reactivity of transition metal decorated Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carriers with H_2 and O_2 was evaluated. The results showed that the reactivity for oxygen carrier with H_2 was improved after decorated with Cu, Co and Ni. But when decorated with Mn, the reactivity and oxygen transport capacity of oxygen carrier decreased. The Cu-decorated Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier demonstrated the best reactivity with H_2 and favorable stability. Therefore, it could be a potential oxygen carrier for using in the chemical looping combustion.

Key words: chemical looping combustion; oxygen carrier; transition metal; reactivity; Fe_2O_3

工业革命以来，人类消耗大量化石能源，并将大量温室气体排入大气，导致全球范围的气候变暖[1]。在这些温室气体中，CO_2 的含量占到绝大部分，成为导致气候变暖的主要原因。因此，研究 CO_2 减排技术迫在眉睫。然而，目前采用的 CO_2 捕集技术（包括燃烧前 CO_2 回收、富氧燃烧、燃烧后 CO_2 分离）将会使整个系统的发电效率降低 8% ~13%[2]。化学链燃烧是一种新型的燃烧技术[3]，燃料不直接与空气接触，而是通过循环于空气反应器和燃料反应器间的氧载体，实现燃料的氧化燃烧。这种燃烧方式不仅有助于减少燃料燃烧过程中 NO_x 的产生，同时还具有 CO_2 内分离的特性，即无需额外的 CO_2 分离装置和能量消耗，仅将燃料完全燃烧后的尾部烟气冷凝除水，就可以得到高浓度的 CO_2。

氧载体是化学链燃烧的关键因素之一。适用于商业应用的氧载体必须具有以下性能：高的反应性能和载氧能力、高的抗磨损性能和抗团聚性能、在高温环境下不容易烧结、材料价格低廉且丰富、不污染环境[4]。目前，负载于惰性载体上的 Ni、Cu、Co、Fe、Mn 基氧载体得到了广泛的研究[5~9]，但是发现拥有单个金属氧化物的氧载体，总是在一些指标上达不到商业应用的要求。例如：Ni 基氧载体与燃料的反应性较高，但是具有毒性；Cu 基氧载体与燃料的反应性也比较高，但是在高温的环境下容易烧结；Co 基氧载体的反应性较好，但是价格较高；Fe、Mn 基氧载体的价格便宜，但是与燃料的反应性较差。因此，一些文献提出将两种或更多的金属氧化物混合在一起制造氧载体，以实现不同氧化物间的协同效应。王保文等[10]和 Siriwardane 等[11,12]将 CuO 与 Fe_2O_3 混合制造氧载体，发现这种氧载体的整体性能要优于单个的 Cu 基和 Fe 基氧载体。Yang 等[13]将少量铜矿石颗粒与铁矿石颗粒进行机械混合，测试发现混合矿石氧载体的反应性能要优于纯铁矿石，并有利于燃料反应器中的热平衡控制。张思文等[14~16]发现，经 Ni 和 Ca 修饰的铁矿石的反应性能要优于纯的铁矿石。Hossain 等[17]通过化学动

收稿日期：2014-12-24；**修回日期**：2015-02-11。
基金项目：国家自然科学基金（51390494）。
联系作者：赵海波，E-mail：klinsmannzhb@163.com，Tel：027-87545526-8208，Fax：027-87545526。

力学计算发现,在 NiO/Al_2O_3 中添加少量 Co 后氧载体还原反应的活化能降低,即氧载体的活性提高。Azimi 等[18]制备了一种 Mn-Fe 混合型氧载体,发现该氧载体具有一定的化学链氧解耦特性,与甲烷和合成气的反应性能良好。因此,为了研究和比较不同过渡金属间的组合对氧载体反应性能的影响,研究分别将含 Ni、Cu、Co、Mn 的硝酸盐溶液与 Fe-Al 硝酸盐溶液混合,利用冷冻干燥法制得经过渡金属修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3 氧载体。

在煤的化学链燃烧的过程中,煤的气化速率是限制整个系统反应速率的重要因素。而煤的气化速率受到气化产物中 H_2 的抑制作用较大,如果氧载体能快速消耗掉 H_2,就可以加速煤的气化反应[19]。H_2 也是很多合成气的主要组成部分。另外一方面,以 H_2 为燃料有助于排除含碳燃料化学链过程中可能的一些副反应(如碳沉积、水汽变换反应等),把焦点集中在氧载体的纯还原反应性。实际上,对催化剂活性的评价也以其与 H_2 的反应性作为性能指标之一。因此,实验借助化学吸附仪,以 H_2 为燃料气体,通过程序升温还原(H_2-TPR)研究经不同过渡金属修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3 与 H_2 的反应性能,以及通过程序升温氧化(TPO)来评价这些氧载体的氧化反应性和再生能力。氧载体反应前后的晶相变化利用 X 射线衍射仪(XRD)分析。

1 实验部分

1.1 氧载体的制备

利用冷冻干燥法制备分别经过渡金属 Ni、Cu、Co、Mn 修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3,参考其他学者的研究[14,17]以及结合本实验目的,过渡金属/(过渡金属+Fe_2O_3/Al_2O_3)质量比全部设定为 10%,其中,Fe_2O_3与 Al_2O_3 的质量比设定为 8∶2,制备过程为:把计算好的过渡金属硝酸盐 $Fe(NO_3)_3$、$Al(NO_3)_3$ 混合,并加入一定量的去离子水溶解;利用注射器将该混合溶液喷入到盛有液氮的杜瓦瓶内并不断地搅拌,随后液氮中形成颗粒状的产物;将产物迅速转入预先冷却至 -50 ℃的冷冻干燥机中,抽真空到 10 Pa,并保持一段时间;当样品变成干粉状后,取出样品放入 60 ℃真空干燥箱中抽真空保持 12 h;将热干燥后的样品送入马弗炉中,在 500 ℃下预煅烧 2 h,在 1 000 ℃下煅烧 8 h;煅烧后的样品经过研磨和筛分,选取粒径为 0.18 ~ 0.28 mm 的颗粒作为实验氧载体。为了简化表达,经 10% Ni 修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3标记为 10Ni8Fe2Al,其他依次类推,没有被过渡金属修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3 标记为 8Fe2Al。

实验新鲜氧载体的硬度通过测量颗粒抗压破碎强度来表征,所用仪器为日本电产新宝(浙江)有限公司生产的 FGJ-5 型数字测力计,随机测量 20 个颗粒的抗压破碎强度,取平均值。新鲜氧载体的比表面积是利用 BET (Brunauer-Emmett-Teller)理论、通过 N_2 吸附/脱附实验计算得到的。结果见表 1。

表 1 新鲜氧载体的抗压破碎强度和比表面积

Table 1 Crushing strength and BET surface area of the fresh oxygen carriers

	8Fe2Al	10Cu8Fe2Al	10Co8Fe2Al	10Mn8Fe2Al	10Ni8Fe2Al
Crushing strength /N	1.39±0.31	1.30±0.36	1.17±0.36	1.22±0.25	1.38±0.31
BET surface area $A/(m^2 \cdot g^{-1})$	3.21	1.06	2.58	1.91	2.38

1.2 实验装置和步骤

实验采用麦克 AutoChemII 2920 化学吸附仪对制备的氧载体与 H_2 和 O_2 的反应性能进行研究。化学吸附仪的基本原理是:通过热导检测器(TCD)检测反应过程中气体导热系数随时间或温度的变化,由于气体导热系数与气体浓度符合线性关系,从而可以描述出实验样品与气体反应过程的细节。

在化学吸附仪上对氧载体进行连续的程序升温还原(H_2-TPR)和程序升温氧化(TPO)实验。具体步骤如下:将 0.05 g 的氧载体放入石英反应管,向反应管内通入流量 50 mL/min、体积分数为 10% 的 H_2/Ar 混合气,待 TCD 信号稳定后,以 20 ℃/min 的升温速率升温至 980 ℃,保温 20 min 后降至室温,这个过程为 H_2-TPR 实验;用 Ar 吹扫反应管后,向反应管内通入流量 50 mL/min、体积分数为 3% 的 O_2/He 混合气,其他步骤与 H_2-TPR 实验相同,这个过程为 TPO 实验。实验共进行了 3 次连续的 H_2-TPR、TPO 实验,其中,第 3 次 H_2-TPR 和第 2 次 TPO 实验数据作为评价氧载体反应性能的依据。

1.3 数据处理

在 H_2-TPR 和 TPO 实验的过程中,由 TCD 信号可以计算出 H_2 和 O_2 随时间的消耗量。假设氧载体在反应过程中完全氧化和还原,则氧载体的还原转化率 x_{red}和氧化转化率 x_{ox}可以分别用 H_2 和 O_2 的转化率来表示。

$$x_{red} = n_{t,H_2}/n_{total,H_2} \tag{1}$$

式中，n_{t,H_2} 和 n_{total,H_2} 分别表示 t 时刻消耗 H_2 的物质的量和反应过程中消耗 H_2 的总物质的量。

$$x_{ox} = n_{t,O_2}/n_{total,O_2} \tag{2}$$

式中，n_{t,O_2} 和 n_{total,O_2} 分别表示 t 时刻消耗 O_2 的物质的量和反应过程中消耗 O_2 的物质的量。

为了更直观地比较不同氧载体与 H_2 和 O_2 的反应速率，氧载体的还原转化速率 R_{red} 和氧化转化速率 R_{ox} 通过以下公式计算得到，单位为 min^{-1}。

$$R_{red} = dx_{red}/dt \tag{3}$$

$$R_{ox} = dx_{ox}/dt \tag{4}$$

2　结果与讨论

2.1　氧载体的 H_2-TPR 表征

图 1 为不同氧载体与 H_2 在化学吸附仪中的 H_2-TPR谱图。

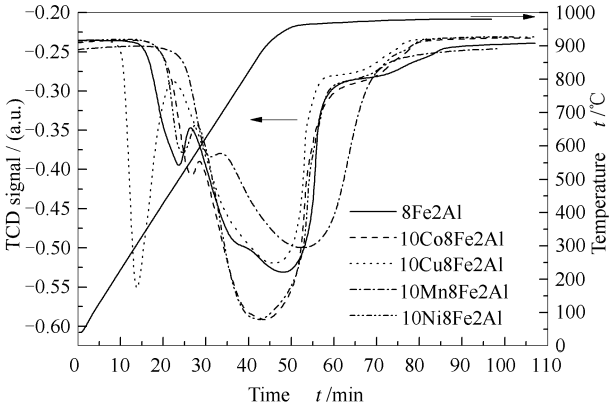

图 1　氧载体的 H_2-TPR 谱图

Figure 1　H_2-TPR patterns of the oxygen carriers

由图 1 可知，所有 H_2-TPR 谱图均有 3 个明显的峰值，说明所有氧载体与 H_2 的反应过程可以分为 3 个阶段。且由于 TCD 信号与尾气中 H_2 的浓度符合线性关系，所以图 1 中曲线峰的面积可以表示 H_2 的消耗量。第一阶段的温度是200 ~ 600 ℃，在这个阶段 10Cu8Fe2Al 消耗的 H_2 量是最多的，结合后面的 XRD 分析，推断主要原因是 10Cu8Fe2Al 中的 $CuFe_2O_4$ 和 $CuAl_2O_4$ 被还原成 Cu、Fe_2O_3 和 Al_2O_3，可能也有部分 $CuFeO_2$ 和 $CuAlO_2$ 生成，且这些产物将在下一阶段被完全还原；由于 8Fe2Al 在这一个阶段也存在峰值，因此，推断有部分Fe_2O_3被还原成Fe_3O_4；10Ni8Fe2Al 和 10Co8Fe2Al 在这一阶段的 H_2 消耗量与 8Fe2Al 相似。第二阶段的温度是 450 ~ 980 ℃，除了 10Cu8Fe2Al 以外，这个阶段氧载体的 H_2 消耗量是 3 个阶段中最大的，约是第一阶段 H_2 消耗量的 7.5 倍，因此，推断 8Fe2Al 在这个阶段的主要反应是 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 被还原成 FeO 和 Fe；且由图 1 可知，在这一阶段 10Ni8Fe2Al 和 10Co8Fe2Al 的 H_2 消耗量大于 8Fe2Al 的 H_2 消耗量，说明这个阶段还存在着 $CoAl_2O_4$、$NiAl_2O_4$ 的还原反应；10Mn8Fe2Al 在这一阶段的 H_2 消耗量与 8Fe2Al 相差不大，说明锰的氧化物很少或没有被还原。第三个阶段发生在980 ℃的保温阶段，由图 1 还可知，这个阶段的反应速率较为缓慢，H_2 的消耗量也比较小，说明氧载体的反应量少，且反应困难，因此，推断这个阶段的反应主要是氧载体颗粒内部的一些残存的 FeO 被还原成 Fe。

图 2 为氧载体的还原转化速率随温度的变化。

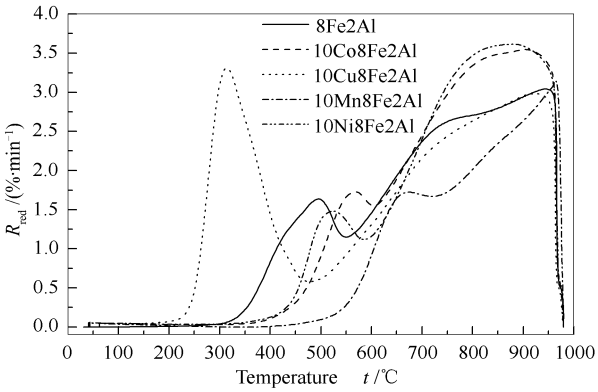

图 2　氧载体的还原转化速率随温度的变化

Figure 2　Reduction rate of oxygen carrier vs temperature curves

由图 2 可知，10Cu8Fe2Al 的起始反应温度低于 8Fe2Al 的起始反应温度，且在第一阶段 10Cu8Fe2Al 的还原转化速率最高，这说明$CuFe_2O_4$、$CuAl_2O_4$ 的反应性要高于 Fe_2O_3；而 10Co8Fe2Al、10Ni8Fe2Al 和 10Mn8Fe2Al 的起始反应温度却高于 8Fe2Al 的起始反应温度，结合表 1 中新鲜氧载体的比表面积分析，这可能是由于加入 Co、Ni、Mn 后氧载体的比表面积减少，使得氧载体与 H_2 反应的接触面积减少，反应开始所需要的能量增加，导致起始反应温度升高。需要注意的是，虽然 10Cu8Fe2Al 的比表面积也很小，但是 $CuFe_2O_4$ 和 $CuAl_2O_4$ 较高的反应性弥补了比表面积减少所增加的活化能，所以起始反应温度反而降低了。由图 2 还可知，在反应的第二阶段，10Co8Fe2Al 和 10Ni8Fe2Al 的还原转化速率高于 8Fe2Al 的还原转化速率，10Cu8Fe2Al 的还原转化速率与 8Fe2Al 的还原转化速率相似，10Mn8Fe2Al 的还原转化速率最低。这说明$CoAl_2O_4$和 $NiAl_2O_4$ 与 H_2 的反应性高于 Fe_2O_3 和Fe_3O_4的反应性；而 10Cu8Fe2Al 中的 $CuAl_2O_4$ 和 $CuFe_2O_4$ 已经在第一阶段反应，在这一阶段主要是

Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的还原反应,因此,反应速率并不高;10Mn8Fe2Al 与 H_2 的反应性最差,结合后面的 XRD 分析,由于还原产物中依然存在 $MnAl_2O_4$,很有可能 $MnAl_2O_4$ 并未参加反应,且由于 $MnAl_2O_4$ 的存在导致氧载体中的 Fe_2O_3 含量和比表面积减小,最终导致 H_2 与 Fe_2O_3 接触面积减少,氧载体反应性能降低。

由图 2 可以看到,加 Cu、Co、Ni 的氧载体的最高还原转化速率都在 0.035 min^{-1} 左右,8Fe2Al 与 10Mn8Fe2Al 的最高还原转化速率在 0.030 min^{-1} 左右,其中,10Cu8Fe2Al 的最高转化速率发生在 310 ℃左右,10Co8Fe2Al 和 10Ni8Fe2Al 的最高转化速率发生在 860 ℃左右,8Fe2Al 与 10Mn8Fe2Al 的最高转化速率发生在 950 ℃附近。根据发生最高转化速率时的反应温度越低、还原转化速率越大,氧载体的反应活性越强的原则,推断氧载体的反应活性排序为:10Cu8Fe2Al > 10Co8Fe2Al ≈ 10Ni8Fe2Al > 8Fe2Al > 10Mn8Fe2Al。而沈来宏等[14,15]研究发现,经 NiO 修饰的铁矿石的反应性能要优于纯的铁矿石,这与研究的结论相符。

2.2 氧载体的 O_2-TPO 表征

图 3 为氧载体的 O_2-TPO 谱图。图 4 为氧载体的氧化转化速率随温度的变化。

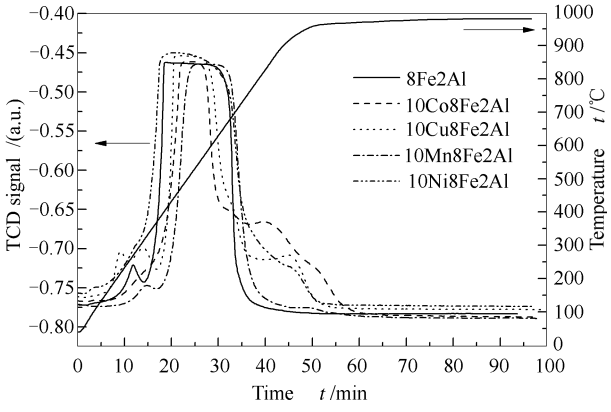

图 3 氧载体的 O_2-TPO 谱图

Figure 3 O_2-TPO patterns of the oxygen carriers

由图 3 和图 4 可知,氧载体的起始氧化温度普遍较低,在 150 ℃左右,说明氧载体的氧化反应相对还原反应较为容易。氧载体的氧化反应也分为 3 个阶段,150 ~ 400 ℃为反应的第一阶段,这个阶段的 O_2 消耗量很少,且反应速率不高,推断这部分 O_2 的消耗,主要是由于分布在氧载体表面的活性金属 Fe、Cu 被初步氧化。随着反应温度的升高,当温度在 350 ~ 750 ℃时,反应速率和 O_2 的消耗量急剧增大,反应进入第二阶段。由图 3 可知,在这一阶段所有氧载体的最大信号值都达到了 -0.45 左右,且持续了一段时间。这说明通入反应管内的 O_2 已被氧载体完全消耗,在这一阶段氧载体的氧化速率受到了氧化气体中 O_2 浓度的制约。且第二阶段为氧载体氧化反应的主要阶段,推断这一阶段的主要反应是 Fe 和 FeO 被氧化成 Fe_2O_3,Cu、Co、Ni 也是在这个阶段被初步地氧化成 $CuFeO_2$ 和 $MeAlO_2$(Me 表示 Cu、Co、Ni)。

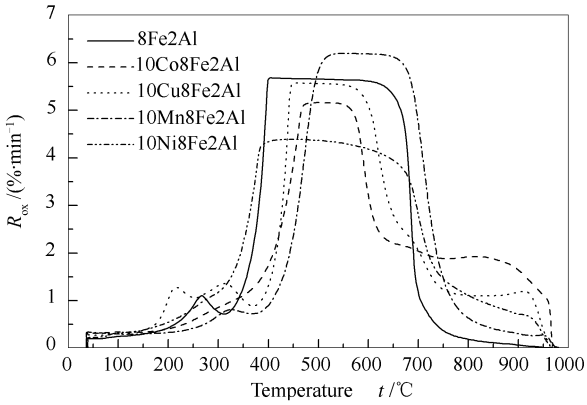

图 4 氧载体的氧化转化速率随温度的变化

Figure 4 Oxidation rate of oxygen carrier vs temperature curves

由图 4 可知,当曲线从最高转化速率下降时,在 600 ~ 900 ℃会出现一个下降速率明显减小的转折点,从这个点开始到反应结束为反应的第三个阶段。这个阶段的氧化速率不高,O_2 消耗量相对较少,且只有负载 Co、Cu、Ni 的氧载体继续反应,8Fe2Al 与 10Mn8Fe2Al 都已经几乎停止反应。结合后面的 XRD 分析,可以推断这个阶段发生的是 $CuFeO_2$ 和 $MeAlO_2$ 被氧化生成 $CuFe_2O_4$ 和 $MeAl_2O_4$ 的反应。且由图 3 可知,只有当 O_2 浓度或反应温度达到一定值时,第三阶段才开始反应,因此,推断 $CuFeO_2$ 和 $MeAlO_2$ 的氧化反应受到 O_2 浓度或反应温度的制约。由于 $MnAl_2O_4$ 在还原阶段并没有被还原,因此,这一阶段不再消耗 O_2。

2.3 氧载体的载氧能力与稳定性

化学吸附仪可以输出单位质量氧载体在反应过程中的 H_2 或 O_2 消耗量,且耗 H_2 量越大的氧载体,载氧能力越高。图 5 为单位质量氧载体在第三次还原阶段的 H_2 消耗量和第二次氧化阶段的 O_2 消耗量。由图 5 可知,在第三次还原阶段 10Co8Fe2Al 的单位质量耗 H_2 量最大,为 463 cm^3/g,10Mn8Fe2Al 的单位质量耗 H_2 量最少,为 383 cm^3/g,8Fe2Al、

10Cu8Fe2Al 和 10Ni8Fe2Al 的单位质量耗 H_2 量都在 440 cm^3/g。因此，推断氧载体的载氧能力大小顺序为：10Co8Fe2Al > 10Cu8Fe2Al ≈10Ni8Fe2Al ≈ 8Fe2Al > 10Mn8Fe2Al。此外，图 5 中不同氧载体在第二次氧化阶段的 O_2 消耗量与第三次还原阶段的 H_2 消耗量是一一对应的，即随着 H_2 消耗量的增加，O_2 消耗量也随之增加。且对于同种氧载体，H_2 的消耗量约为 O_2 消耗量 2 倍，这说明所有氧载体的可再生能力比较强，还原后的氧载体在氧化阶段可以实现完全的氧化。图 6 为 8Fe2Al 的还原转化率随时间的变化。图 7 为 10Cu8Fe2Al 的还原转化率随时间的变化。以 8Fe2Al 和 10Cu8Fe2Al 为例，由图 6 和图 7 可知，在 3 次还原过程中，氧载体的还原转化率随时间的变化曲线几乎重合，其他氧载体的还原转化率随时间的变化曲线也具有同样的特征，这说明了氧载体具有比较好的反应稳定性。

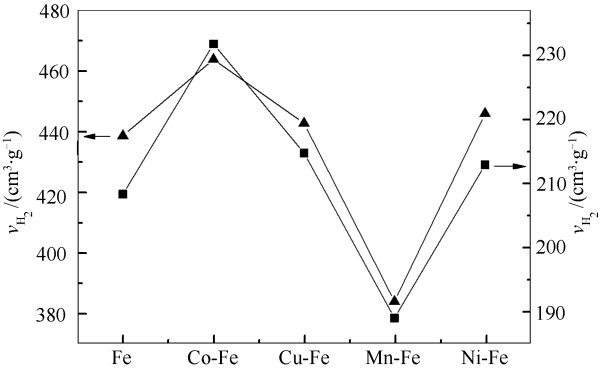

图 5　单位质量氧载体在第三次还原阶段的 H_2 消耗量和第二次氧化阶段的 O_2 消耗量

Figure 5　H_2 and O_2 consumption per unit mass of oxygen carrier after the third reduction period and the second oxidation period

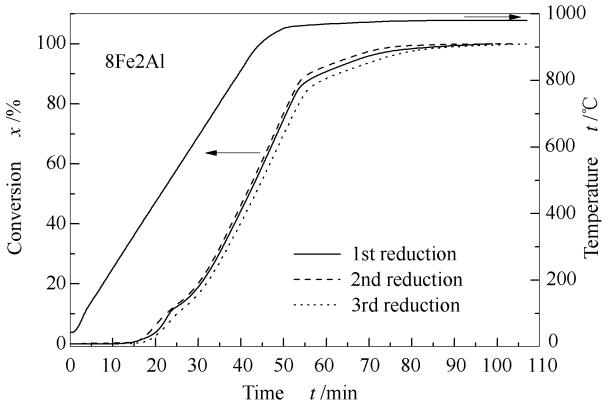

图 6　8Fe2Al 的还原转化率随时间的变化

Figure 6　Reduction conversion of 8Fe2Al vs time curves

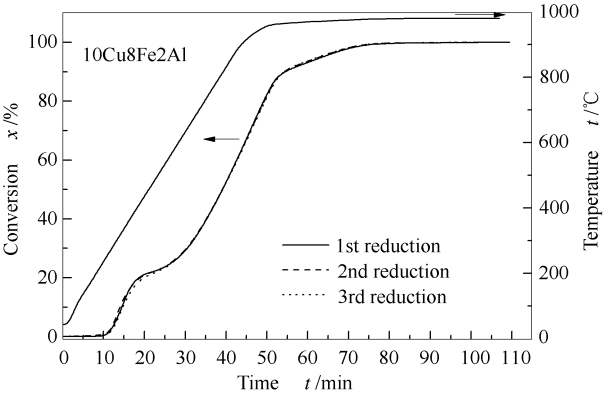

图 7　10Cu8Fe2Al 的还原转化率随时间的变化

Figure 7　Reduction conversion of 10Cu8Fe2Al vs time curves

2.4　XRD 表征

表 2 为新鲜氧载体和第三次还原、氧化后的氧载体中所含有的主要晶相。由表 2 可知，加入 Fe_2O_3/Al_2O_3 中的过渡金属都与 Fe_2O_3 或 Al_2O_3 发生反应，生成了双金属氧化物。

表 2　氧载体反应前后的晶相分析

Table 2　Main components of oxygen carrier particles from XRD results

Oxygen carrier	Fresh oxygen carrier	Reduced oxygen carrier	Oxygen carrier after oxidized
8Fe2Al	Fe_2O_3、Al_2O_3	Fe、Al_2O_3	Fe_2O_3、$Al_3Fe_5O_{12}$、Al_2O_3
10Cu8Fe2Al	Fe_2O_3、$CuAl_2O_4$、$CuFe_2O_4$、Al_2O_3	Fe、Cu、Al_2O_3	Fe_2O_3、$CuAl_2O_4$、$CuFe_2O4$、Al_2O_3
10Mn8Fe2Al	Fe_2O_3、$MnAl_2O_4$、Mn_2O_3、Al_2O_3	Fe、$MnAl_2O_4$、Al_2O_3	Fe_2O_3、$MnAl_2O_4$、Al_2O_3
10Co8Fe2Al	Fe_2O_3、$CoAl_2O_4$、Al_2O_3	CoFe、Al_2O_3	Fe_2O_3、$CoAl_2O_4$、Al_2O_3
10Ni8Fe2Al	Fe_2O_3、$NiAl_2O_4$、Al_2O_3	Fe、$Fe_{0.64}Ni_{0.36}$、Al_2O_3	Fe_2O_3、$NiAl_2O_4$、$Fe_{0.64}Ni_{0.36}$、Al_2O_3

从上面的分析可以看出，10Cu8Fe2Al、10Co8Fe2Al 和 10Ni8Fe2Al 的反应活性高于 8Fe2Al，因此，推断 $CuAl_2O_4$、$CuFe_2O_4$、$CoAl_2O_4$ 和 $NiAl_2O_4$ 反应性能要优于 Fe_2O_3。由表 2 还可知，还原后的 10Mn8Fe2Al 依然存在 $MnAl_2O_4$，说明 $MnAl_2O_4$ 与 H_2 的反应性较差，在氧载体中不能起到传递氧的作用，这也是 10Mn8Fe2Al 反应性差、耗 H_2 量小的主要原因。在 H_2-TPR 实验过程中，由于 H_2 具有较强的还原性且反应时间较长，由表 2 可知，氧载体中的活性金属氧化物都被还原成金属单质或合金。且合金 $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ 在氧化阶段并没有被氧化，这可能是导致 10Ni8Fe2Al 在还原阶段耗 H_2 量不高的原因之一。

综合以上分析，在 Fe_2O_3/Al_2O_3 中加入 Cu、Co、

Ni 以后,氧载体与 H_2 的反应性都有所提高,但是当在 Fe_2O_3/Al_2O_3 中加入 Mn 以后,氧载体的反应性和载氧能力反而下降。10Cu8Fe2Al 与 H_2 的反应性最高,且具有很好的稳定性,适合用于化学链燃烧。

3 结 论

Fe_2O_3/Al_2O_3 以及经过渡金属修饰的 Fe_2O_3/Al_2O_3 与 H_2 的反应过程分为3个阶段,且氧载体与 H_2 的反应性能排序为:10Cu8Fe2Al > 10Co8Fe2Al ≈ 10Ni8Fe2Al > 8Fe2Al > 10Mn8Fe2Al。

氧载体的氧化反应相对还原反应较为容易,且也分为3个阶段。$CuFeO_2$、$CuAlO_2$、$CoAlO_2$ 和 $NiAlO_2$ 在第三阶段才开始氧化,氧化反应受到 O_2 浓度或反应温度的制约。

通过对比单位质量氧载体的耗 H_2 量,氧载体的载氧能力顺序为:10Co8Fe2Al > 10Cu8Fe2Al ≈ 10Ni8Fe2Al ≈8Fe2Al > 10Mn8Fe2Al。所有氧载体都具有较好的反应稳定性。

$CuAl_2O_4$、$CuFe_2O_4$、$CoAl_2O_4$ 和 $NiAl_2O_4$ 与 H_2 的反应性高于 Fe_2O_3,$MnAl_2O_4$ 与 H_2 的反应性较差,在氧载体中不能起到传递氧的作用。

参考文献

[1] ZHANG Y, CHEN H, CHEN C C, PLAZA J M, DUGAS R, ROCHELLE G T. Rate-based process modeling study of CO_2 capture with aqueous monoethanolamine solution[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, **48**(20): 9233-9246.

[2] BOLLAND O, UNDRUM H. A novel methodology for comparing CO_2 capture options for natural gas-fired combined cycle plants[J]. Adv Environ Res, 2003, **7**(4): 901-911.

[3] RICHTER H J, KNOCHE K F. Reversibility of combustion processes[J]. ACS Symposium Series, 1983, **235**(1): 71-85.

[4] ADÁNEZ J, GAYÁN P, CELAYA J, DE DIEGO L F, GARCÍA-LABIANO F, ABAD A. Chemical looping combustion in a 10 kWth prototype using a CuO/Al_2O_3 oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, **45**(17): 6075-6080.

[5] MATTISSON T, JERNDAL E, LINDERHOLM C, LYNGFELT A. Reactivity of a spray-dried $NiO/NiAl_2O_4$ oxygen carrier for chemical-looping combustion[J]. Chem Eng Sci, 2011, **66**(20): 4636-4644.

[6] ARJMAND M, AZAD A-M, LEION H, MATTISSON T, LYNGFELT A. Evaluation of $CuAl_2O_4$ as an oxygen carrier in chemical-looping combustion[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, **51**(43): 13924-13934.

[7] YU Z, LI C, FANG Y, HUANG J, WANG Z. Reduction rate enhancements for coal direct chemical looping combustion with an iron oxide oxygen carrier[J]. Energy Fuels, 2012, **26**(4): 2505-2511.

[8] SHULMAN A, CLEVERSTAM E, MATTISSON T, LYNGFELT A. Manganese/iron, manganese/nickel, and manganese/silicon oxides used in chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of methane[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(10): 5269-5275.

[9] 梅道锋, 赵海波, 马兆军, 杨伟进, 方彦飞, 郑楚光. Cu/Co/Mn 基氧载体释氧动力学及机理研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(2): 235-242.
(MEI Dao-feng, ZHAO Hai-bo, MA Zhao-jun, YANG Wei-jin, FANG Yan-fei, ZHENG Chu-guang. Oxygen release kinetics and mechanism study on Cu-, Co-, Mn-based oxygen carrier[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(2): 235-242.)

[10] 王保文, 郑瑛, 柳朝晖, 赵海波, 郑楚光, 晏蓉. 铁基复合氧载体的煤化学链燃烧研究[J]. 工程热物理学报, 2010, **31**(8): 1427-1430.
(WANG Bao-wen, ZHENG Ying, LIU Zhao-hui, ZHAO Hai-bo, ZHENG Chu-guang, YAN Rong. Investigation of chemical looping combustion of coal with Fe_2O_3-based combined oxygen carrier[J]. J Eng Thermophys, 2010, **31**(8): 1427-1430.)

[11] SIRIWARDANE R, TIAN H, SIMONYI T, POSTON J. Synergetic effects of mixed copper-iron oxides oxygen carriers in chemical looping combustion[J]. Fuel, 2013, **108**(0): 319-333.

[12] SIRIWARDANE R, KSEPKO E, TIAN H, POSTON J, SIMONYI T, SCIAXZKO M. Interaction of iron-copper mixed metal oxide oxygen carriers with simulated synthesis gas derived from steam gasification of coal[J]. Appl Energy, 2013, **107**: 111-123.

[13] YANG W, ZHAO H, WANG K, ZHENG C. Synergistic effects of mixtures of iron ores and copper ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion[J]. Proc Combust Inst, 2015, **35**(3): 2811-2818.

[14] 张思文, 沈来宏, 肖军, 顾海明, 宋涛. 基于碱金属和过渡金属修饰铁矿石载氧体的煤催化燃烧[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(10): 1179-1187.
(ZHANG Si-wen, SHEN Lai-hong, XIAO Jun, GU Hai-ming, SONG Tao. Catalytic combustion of coal using alkali and transition metals loaded on iron ore oxygen carrier[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(10): 1179-1187.)

[15] 陈定千, 沈来宏, 肖军, 宋涛, 顾海明, 张思文. 基于镍基修饰的铁矿石载氧体煤化学链燃烧实验[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(3): 267-272.
(CHEN Ding-qian, SHEN Lai-hong, XIAO Jun, SONG Tao, GU Hai-ming, ZHANG Si-wen. Experimental investigation of hematite oxygen carrier decorated with NiO for chemical-looping combustion of coal[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(3): 267-272.)

[16] SONG T, SHEN L, GUO W, CHEN D, XIAO J. Enhanced reaction performance with hematite/$Ca_2Al_2SiO_7$ oxygen carrier in chemical looping combustion of coal[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, **52**(28): 9573-9585.

[17] HOSSAIN M M, DE LASA H I. Reduction and oxidation kinetics of Co-Ni/Al_2O_3 oxygen carrier involved in a chemical-looping combustion cycles[J]. Chem Eng Sci, 2010, **65**(1): 98-106.

[18] AZIMI G, LEION H, RYDEN M, MATTISSON T, LYNGFELT A. Investigation of different Mn-Fe oxides as oxygen carrier for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU)[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(1): 367-377.

[19] 梅道锋, 赵海波, 马兆军, 郑楚光. 铁基氧载体与氢气的还原反应机理辨识[J]. 工程热物理学报, 2012, **33**(10): 1807-1810.
(MEI Dao-feng, ZHAO Hai-bo, MA Zhao-jun, ZHENG Chu-guang. Reaction mechanism identification of iron-based oxygen carrier and hydrogen[J]. J Eng Thermophys, 2012, **33**(10): 1807-1810.)