文章编号: 0253-2409(2013) 02-0235-08

Cu/Co/Mn 基氧载体释氧动力学及机理研究

梅道锋,赵海波,马兆军,杨伟进,方彦飞,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: 以溶胶凝胶法制备了 CuO/CuAl₂O₄、Co₃O₄/CoAl₂O₄ 以及 Mn₂O₃/Al₂O₃ 氧载体,在流化床反应器中 CO₂ 气氛下研 究了不同温度下氧载体释氧特性,并通过分析得到各氧载体的释氧动力学机理函数、活化能及指前因子等重要参数。释氧过 程中,氧载体 CuO/CuAl₂O₄ 中 CuO、CuAl₂O₄ 均为活性相,释氧后转化为 Cu₂O 及 CuAlO₂,而 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 及 Mn₂O₃/ Al₂O₃ 中 CoAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 均为惰性相,仅有 Co₃O₄ 和 Mn₂O₃ 参与释氧并分别转化为 CoO 和 Mn₃O₄。 三种氧载体的释氧过 程均可由成核-核生长机理描述,释氧初期氧载体经化学反应形成新的活性核心,随后活性核心聚集形成还原态的氧载体团 簇。各氧载体释氧的机理函数 *G*(*x*) 有不同的表达式,CuO/CuAl₂O₄、Co₃O₄/CoAl₂O₄、Mn₂O₃/Al₂O₃ 释氧的活化能 *E* 分别为 226.37、130.06 和 65.90 kJ/mol 相对应的指前因子 *A* 分别为 2.99 × 10⁶、4.96 × 10³ 和 27.37 s⁻¹。 关键词: 动力学机理; 活化能; 化学链氧解耦; 富氧燃烧; 氧载体 中图分类号: O643 文献标识码: A

Oxygen release kinetics and mechanism study on Cu-, Co-, Mn-based oxygen carrier

MEI Dao-feng, ZHAO Hai-bo, MA Zhao-jun, YANG Wei-jin, FANG Yan-fei, ZHENG Chu-guang (State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Sol-gel derived CuO/CuAl₂O₄, Co₃O₄/CoAl₂O₄ and Mn₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers were studied in a fluidized bed reactor under CO₂ atmosphere, where the oxygen release characteristics under different temperatures were focused. The mechanism function and kinetics parameters in the oxygen release were obtained from the experimental data. In the process of oxygen release, the phases of CuO and CuAl₂O₄ performing as active components decompose to Cu₂O and CuAlO₂ with O₂ generation. While, only Co₃O₄ and Mn₂O₃ can release oxygen in Co₃O₄/CoAl₂O₄ and Mn₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers, in which Co₃O₄ and Mn₂O₃ are respectively reduced to CoO and Mn₃O₄; and CoAl₂O₄ and Al₂O₃ perform as inert carrier. The kinetic analysis show that the oxygen release of three oxygen carriers can be described by the nucleation and nuclei growth model. This means that after O₂ release the Cu-O bond (as an example) in the oxygen carrier is broken , generates Cu₂O active sites diffusing away from the reduction centers , and comes together to form Cu₂O clusters. The mechanism function G(x), the activation energy and the pre-exponential factor have different expressions or different values for different oxygen carriers. The activation energies in the oxygen release of $CuO/CuAl_2O_4$, $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ and Mn_2O_3/Al_2O_3 oxygen carriers , are 226. 37, 130. 06 and 65. 90 kJ/mol respectively; and the pre-exponential factors are 2.99 × 10⁶ s⁻¹, 4.96 × 10³ s⁻¹ and 27. 37 s⁻¹ respectively. **Key words**: kinetic mechanism; activation energy; chemical looping with oxygen uncoupling; oxy-fuel

combustion; oxygen carrier

富氧燃烧技术^[1]在 CO₂ 捕集方面的应用已得 到广泛关注,常规富氧燃烧利用深冷空气分离技术 得到高纯度氧气,投资成本和运行成本均很高。化 学链氧解耦燃烧技术^[2](CLOU, Chemical Looping with Oxygen Uncoupling)也可作为 CO₂ 高效捕集的 较好选择,CO₂的捕集率一般可达 95%以上^[3]。它 由串联的空气反应器(AR, Air Reactor)和燃料反应 器(FR, Fuel Reactor)以及循环于其中的氧载体组 成,氧载体在 FR 中释放 O_2 供燃料燃烧 在 AR 中吸 收空气中的 O_2 实现再生。事实上,用于 CLOU 的可 循环吸氧/释氧的氧载体还可用于富氧燃烧技术的 氧气制备.通过氧载体释放氧气代替空气分离所产 生的纯氧用于富氧燃烧。

氧气的制备是富氧燃烧和 CLOU 技术的关键, 热力学分析表明,CuO/Cu₂O、Co₃O₄/CoO、Mn₂O₃/ Mn₃O₄体系均具有释氧能力^[4],在氧气制备方面有

收稿日期: 2012-08-06; 修回日期: 2012-10-12。

基金项目:国家自然科学基金(50721005,50936001);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0395)。

联系作者: 赵海波, E-mail: klinsmannzhb@163.com, Tel: 027-87545526-8208, Fax: 027-87545526。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813)。

很大潜力。诸多研究已证明了 $CuO_{\circ}Co_{3}O_{4}$ 、 $Mn_{2}O_{3}$ 的释氧性能。Leion 等^[5,6] 采用冷冻成粒法制备了 负载于 ZrO, 上的 CuO 氧载体 ,发现氧载体释氧使 得反应器中氧气体积分数达 10%。Adanez-Rubio 等^[7]和 Gayan 等^[8]用浸渍法和机械混合法制备了 负载于 ZrO,、TiO,、SiO,、Al,O, 等上的 CuO 基氧载 体 实验中氧载体释放的氧气体积分数在 4%~10% 变化。在 Arjmand 等^[9]的研究中负载于 Al₂O₃ 和 MgAl,O4 上的 CuO 基氧载体均释氧,氧气体积分数 随反应温度的不同在 0.5%~2.5% 变化。铜矿石也 表现出较好的释氧性能,Wen 等^[10]测试的三种铜矿 石均表现出稳定的释氧性能,不同温度下氧气体积 分数为 2%~3.5%。Li 等^[11] 测试了负载于 Al₂O₃ 上的 Co₃O₄ 基氧载体释氧的特性 ,发现氧载体经连 续释氧、吸氧后仍能保持较好的活性。Zhang 等^[12] 以Co₃O₄/CoAl₂O₄为氧载体,在并联的固定床反应 器中制备了 O₂ 含量为 20% 的气体产物。Shulman 等^[13]通过冷冻成粒法制备了负载于 Fe₂O₃、NiO、 SiO₂等上的 Mn₂O₃基氧载体 流化床实验中得到的 氧气体积分数为 0.2%~2.5%。Azimi 等^[14]研究了 Fe₂O₃ 负载的 Mn₂O₃ 氧载体 ,发现 Mn/Fe 物质的量 比为 2:1 时释氧性能最好,实验中 O₂ 体积分数为 1% 左右。已有的工作通过实验证明了 CuO、Co₃O₄、 Mn,O,基氧载体的释氧性能,有望用于 CLOU 及富 氧燃烧所需纯氧的制备。

氧载体释氧过程通常比吸氧慢,是决定 CLOU 和富氧燃烧快慢的主要因素。释氧过程中,反应机 理及活化能是描述释氧难易程度的重要参数。其 中,反应机理的取得有助于加深对释氧过程的认识, 动力学活化能和指前因子可应用于释氧过程的数值 模拟。这些参数在加深 CLOU 的认识上有重要的意 义,然而,已有的工作中对氧载体释氧的动力学机理 及活化能的关注则较少,因此,有必要对其进行探 讨。本实验采用溶胶凝胶法制备了 CuO/CuAl₂O₄、 Co₃O₄/CoAl₂O₄、Mn₂O₃/Al₂O₃ 氧载体,并利用流化 床反应器研究了各氧载体在不同温度下的释氧特 性。最后,采用等温动力学方法分别得到三种氧载 体的释氧机理函数、活化能、指前因子等参数,加深 了对氧载体释氧过程的认识。

1 溶胶凝胶法制备氧载体

采用溶胶凝胶法分别制备 CuO、Co₃O₄、Mn₂O₃ 质量负载率为 60%的 CuO/CuAl₂O₄、Co₃O₄/ CoAl₂O₄、Mn₂O₃/Al₂O₃ 氧载体。该法可制备均匀性

良好、机械强度高的氧载体 ,有助于提高氧载体的抗 磨耗性能。氧载体中惰性载体均以异丙醇铝 Al(OC₃H₇) ₃(AR 级 成都科龙化工试剂厂) 作为前 驱体 浓度为1 mol/L 的 HNO, 为溶胶剂。活性组分 的前驱体分别为各活性金属的硝酸盐: Cu(NO₃)₂•3H₂O(AR 级,国药化学试剂)、 Co(NO₃)₂•3H₂O(AR级,国药化学试剂)及浓度为 50%的 Mn(NO₃) 2 溶液(国药化学试剂)。参照文 献^[15,16]提供的详细步骤,分别制得Cu(NO₃),、 $Co(NO_3)_2$ 、Mn(NO_3)_2 分散状况良好的湿凝胶。随 后 将湿凝胶放入鼓风干燥箱中在 80、100、150、200 ℃分别干燥 36、5、5、5 h 得到体积大幅缩小的干凝 胶。将干凝胶放入马弗炉中在 500 °C 预烧 6 h,并根 据活性载体的种类设定不同的温度煅烧 6~10 h, CuO 基氧载体的煅烧温度为1000 ℃ Co₃O₄ 基氧载 体的煅烧温度为 800 ℃, Mn₂O₃ 基氧载体的煅烧温 度为900℃。煅烧后得到块状产物,冷却至常温后 经研磨筛分得到粒径为0.125~0.180 mm 的氧载体 颗粒。

2 物相组成分析

氧载体的物相组成由岛津 XRD-7000 型 Cu 靶 X 射线衍射仪测定,使用的最大管电压为 40 kV、最 大管电流为 30 mA,10°~90°扫描。CuO 基氧载体由 CuO 和 CuAl₂O₄ 两种晶相组成,其中,CuAl₂O₄ 是煅 烧过程中 CuO 和 Al₂O₃ 物相结合而生成。物相检 测中未发现 Al₂O₃ 相,这说明 Al₂O₃ 已完全和 CuO 结合形成 CuAl₂O₄ 尖晶石。对于 Co₃O₄ 基氧载体, 其晶相组成为 Co₃O₄ 和 CoAl₂O₄ 在煅烧时 Co₃O₄ 与 Al₂O₃ 物相形成 CoAl₂O₄ 共晶体。与 CuO 基氧载体 类似,该氧载体中 Al₂O₃ 相也已完全和 Co₃O₄ 结合 形成 CoAl₂O₄。新鲜 Mn₂O₃ 基氧载体中,Mn₂O₃ 与 Al₂O₃ 为主要晶相成分。

3 流化床实验系统

氧载体的释氧性能测试在流化床反应系统中常 压下完成,反应器示意图见图 1。该系统中,不锈钢 反应管位于炉体内部,内径为 26 mm、总长度为 892 mm。不锈钢筛板的孔径小于0.125 mm位于距 反应管底部 400 mm 处,用于防止氧载体颗粒漏出。 反应管内部的温度由 K 型热电偶实时监测,释氧环 境为高纯 CO_2 气氛,氧载体再生所用的气体为空 气。气体 经反应管底部的筛板进入,流量均为 800 mL/min。氧载体颗粒的粒径为 0.125 ~ 0.180 mm,质量分别为: CuO/CuAl₂O₄ 氧载体 40 g, Co₃O₄ /CoAl₂O₄ 和 Mn₂O₃ /Al₂O₃ 氧载体各 30 g。实验开始,向反应管内通入 CO₂ 排空残存的 O₂,并将反应管加热到 700 ~1 000 ℃。待温度稳定 30 min后,迅速加入事先准备好的氧载体颗粒,氧载体在反应管内不断释放氧气,尾气中 O₂ 体积分数达到零标志着释氧结束。随后,将温度降至 600 ~1 000 ℃, 经 30 min 稳定后 将流化气体切换为空气对氧载体进行氧化。当尾气中 O₂ 体积分数达到 20.95% 时,认为氧化阶段结束。实验尾气经电冷凝器去除水蒸气后进入气体分析仪测定组分。



图 1 流化床反应器示意图 Figure 1 An overview of the fluidized bed reactor system

4 释氧性能

4.1 氧平衡分压

图 2 为不同温度下 CuO/Cu₂O、Co₃O₄/CoO、 Mn₂O₃/Mn₃O₄ 体系氧平衡分压随温度的变化,该图 反映了氧载体释氧可产生的最大 O₂ 浓度。在氧平 衡分压曲线以上氧载体为氧化形式,以下为还原形 式。由图 2 可知,700~850 °C,Mn₂O₃ 已明显释氧, 相应的氧平衡分压在 2.5×10³~5.00×10⁴ Pa 变化。 CuO 明显释氧的温度在 900 °C 以上,而 Co₃O₄ 的释 氧则在 800 °C 以上较为明显。温度越高越有利于活 性氧的释放,但是在实际中还应考虑氧载体的抗烧 结性能,稍低的温度可有效防止氧载体因烧结而失 活。另外,CLOU 技术基于循环流化床反应器,运行 温度 一般低于 1 000 °C。所以,CuO/CuAl₂O₄、 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 及 Mn₂O₃/Al₂O₃ 的释氧温度选择在 700~1000 °C。

4.2 流化床释氧测试

在 CO₂ 气氛下,环境中氧分压为零,明显低于 对应的氧平衡分压,氧载体在该环境下会释放氧气。 为了研究氧载体的释氧动力学特性,对于三种氧载 体分别做了四种不同温度下的释氧实验。其中, CuO/CuAl₂O₄ 的释氧温度分别为 950、970、980、 1 000 °C,Co₃O₄/CoAl₂O₄ 的释氧温度分别为 800、 850、880、900 ℃, Mn₂O₃ / Al₂O₃ 的释氧温度分别为 700、750、800、850 ℃。





4.2.1 CuO/CuAl₂O₄ 氧载体

在 950~1000 °C,CuO/CuAl₂O₄ 氧载体的释氧 过程见图 3。由图 3 可知 ,950 °C 时 O₂ 最大体积分 数在 5% 左右 释氧阶段的反应时间大于 80 min ,释 氧较为缓慢。随着温度的升高 ,O₂ 体积分数的峰值 呈现逐渐上升的趋势 970 °C 时达到 7% 980°C 达到 9.5% ,1000 °C 时达到 12%。随着温度的升高 ,反 应时间也不断缩短 ,1000 °C 的释氧在 50 min 内完 成 ,比950 °C 时缩短了 30 min ,这说明温度的升高可 促进 CuO 基氧载体的释氧。多次吸释氧后 CuO 基 氧载体反应活性保持得较好 ,未发现烧结等现象。 对释氧完毕的氧载体进行 XRD 分析 ,发现氧载体的 物相组成为 Cu₂O、CuAlO₂ 及 Al₂O₃ 相 ,说明 CuO 和 CuAl₂O₄ 均为活性相参与了释氧反应。



图 3 CuO/CuAl₂O₄ 氧载体不同温度下的释氧曲线 Figure 3 Oxygen concentration profiles in the oxygen release for the CuO/CuAl₂O₄ under temperatures of 950, 970, 980 and 1 000 ℃

4.2.2 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 氧载体

图 4 为 800 ~900 ℃ 时 Co₃O₄ / CoAl₂O₄ 氧载体的 释氧过程。由图 4 可知 800 [℃] 释氧缓慢 0₂ 体积分 数峰值仅为 2% 左右。O2 体积分数峰值随温度在 2%~14% 变化 反应时间在 15~20 min 变化。多次 反应后氧载体性能有较好得保持,未见明显烧结。 由 XRD 分析可知 释氧后氧载体中的 Co₃O₄ 被还原 为 CoO 而 CoAl₂O₄ 则未变化 这说明 CoAl₂O₄ 在释 氧过程中为惰性。Co₃O₄/CoAl₂O₄ 与 CuO/CuAl₂O₄ 不同之处在于释氧时间明显缩短,并且 O2 体积分数 峰值比 CuO/CuAl₂O₄ 高。这种现象与氧载体的用 量及其本身特性有关,较少的 $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ 量使 得释氧时间缩短;而后续的动力学分析表明 释氧过 程中 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 比 CuO/CuAl₂O₄ 有更低的活 化能 "Co₃O₄ 基氧载体释氧更容易、速率更快; 另外, CuO/CuAl₂O₄ 中的 CuAl₂O₄ 也可以释放氧,它的存 在致使氧载体中有更多的氧释放,这进一步延长了 CuO/CuAl₂O₄的释氧时间。



图 4 不同温度下 Co₃O₄ /CoAl₂O₄ 氧载体的释氧曲线 Figure 4 Oxygen concentration profiles in the oxygen release for the Co₃O₄ /CoAl₂O₄ under temperatures of 800, 850, 880 and 900 ℃

4.2.3 Mn₂O₃/Al₂O₃ 氧载体

相对于 CuO、Co₃O₄ 基氧载体 ,Mn₂O₃ 基氧载体 在 700 °C 已开始释氧,释氧温度更低,O₂ 体积分数 峰值为 5%,见图 5。温度升高到 750 和800 °C 时, O₂ 体积分数峰值分别升至 11% 和 16%,温度继续 升高到 850 °C 时,O₂ 体积分数未见明显升高,但是 释氧时间缩短。XRD 检测发现释氧后 Mn₂O₃ 被还 原为 Mn₃O₄,而 Al₂O₃ 一直以惰性相存在。由后续 动力学分析可知,Mn₂O₃/Al₂O₃ 释氧的活化能比 CuO/CuAl₂O₄ 和 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 小。较小的活化能 致使 Mn₂O₃/Al₂O₃ 更易释氧、较少的用量使得释氧 更快。与同质量的 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 相比,释氧时间 缩短到 4.0~5.0 min ,仅为 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 的1/4 左右。





5 释氧动力学机理

х

为了进一步地研究各氧载体的释氧动力学特性,分别计算了不同温度下的氧载体的转化率x,见 式(1)。为了便于区分,分别用 x_{Cu} 、 x_{Co} 、 x_{Mn} 表示 CuO/CuAl₂O₄、Co₃O₄/CoAl₂O₄、Mn₂O₃/Al₂O₃的转化 率。各氧载体释氧转化率随时间变化关系见图 6~ 8。

$$= \frac{\int_{0}^{t} x_{O_2} Q_{out} dt}{\int_{0}^{t_{red}} x_{O_2} Q_{out} dt}$$
(1)

式中 $Q_{out}(mol/s)$ 表示反应器出口气体的物质 的量流量 $x_{O_2}(\%)$ 表示反应管出口中 O_2 物质的量 分数 $t_{red}(s)$ 表示释氧结束的时间。



指前因子 $A(s^{-1})$ 、动力学常数k、机理函数积分形 式 G(x) 或其微分形式 f(x) 等。其中 $E \setminus A \setminus k$ 的关 系可由阿伦尼乌斯公式,即式(2)表示。机理函数 f(x) 与 k 之间可通过式(3) 相互转化 f(x) 与 G(x)之间的关系可由式(4) 来描述。联立式(2)、(3)、 (4)得到式(5),恒定的温度下该式中 k 为定值, G(x)和t之间呈线性相关,由此关系可确定用于描 述反应过程的机理函数 G(x)。计算过程中,由线性 相关系数 r 来描述 G(x) 与 t 的线性相关程度 r 的 值越接近1 则 G(x) 与 t 的线性越好,相应的G(x)是所寻求的机理函数的可能性越高。然而,实际计 算过程中需将表 1 中的 40 个 G(x)^[17] 逐一代入式 (5) 计算相应的线性相关系数,会同时出现多个和 t 线性关系较好的 G(x)。这时,需要进一步计算 G (x) 与 t 所成直线的截距 ,最终选定截距最接近于 0 的 G(x) 作为该反应的机理函数。G(x) 确定后,通 过式(5) 可得到不同温度下的反应动力学常数 k 将 *k* 和温度 *T* 代入式(6) 根据 ln*k* 与 1/*T* 的线性关系 确定E和A。







$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(T)f(x) \tag{3}$$

$$G(x) = \int_{0}^{t} \frac{1}{f(x)} dx$$
 (4)

$$G(x) = \int_0^t A \exp(-\frac{E}{RT}) dt = kt \qquad (5)$$

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \tag{6}$$

对于 CuO/CuAl₂O₄ 氧载体 ,1 000 ℃ 时 r 接近于 1 的机理函数 G(x) 和 t 的关系见图 9。将不同温度 下的(x_{cu} *t*) 分别代入这些机理函数 ,得到 G(x) 和 *t* 之间的相关系数 *r* ,见表 2。对比发现 ,当 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{1/2}$ 和 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{2/3}$ 时 ,*r* 值均大于 0.99 ,且两者相差较小。



图 8 $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ 转化率随时间的变化 Figure 8 $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ conversion rate

change as a function of time

表 1 部分常用的机理函数表达式

 Table 1
 Part of the generally used 40 mechanism functions

Reaction model	G(x)	
Jander function	$[1-(1-x)^{1/2}]^n$	(n = 1/2,2)
Z-L-T function	$[(1 + x)^{-1/3} - 1]^2$	
Avrami-Erofeev	$[\dashv n(1 \rightarrow)]^n$	(n = 1/4, 1/3, 2/5, 1/2, 2/3, 2/4, 1, 2/2, 2, 2, 4)
P-T function	ln [(1-x) / x]	3/4,1,3/2,2,3,4)
Mampel	x^n	(n = 1/4, 1/3, 1/2, 1, 3/2, 2)
	1-(1-x) ⁿ	(n = 1/4, 1/3, 1/2, 2, 3, 4)
	(1-x) ⁻ⁿ	(n = 1, 1/2)
Index law	$\ln x^n$	(n = 1, 2)



Figure 9 Linearity of different G(x) and t under 1 000 °C for CuO/CuAl₂O₄ oxygen carrier

表 2 CuO/CuAl₂O₄ 氧载体不同温度时 G(x) 与 t 的线性相关系数 r

Table 2 Related coefficients of *G*(*x*) and *t* under various temperatures and different mechanism functions for CuO/CuAl₂O₄ oxygen carrier

G(x)	Temperature t / C				
	950	970	980	1000	
x ²	0.9845	0.9922	0.9894	0.9895	
$[-\ln(1-x)]^{1/4}$	0.9762	0.9839	0.9836	0.9809	
$[-\ln(1-x)]^{1/2}$	0.9953	0.9987	0.9989	0.9981	
$[-\ln(1-x)]^{2/3}$	0.9982	0.9986	0.9992	0.9997	
$[1-(1-x)^{1/3}]^2$	0.9536	0.9412	0.9451	0.9505	

为了进一步辨别,对(G(x) *t*)进行线性拟合得 到在纵轴的截距,见表 3。经过比较,发现当G(x)= $[-\ln(1-x)]^{2/3}$ 时,截距的绝对值及对应的标准差 均较小。这说明当 G(x) 选择 $[-\ln(1-x)]^{2/3}$ 时, 拟合 直线的截距更稳定地分布于0 附近。进一步将不同 温度下(x_{cu}) 值代入 $[-\ln(1-x)]^{2/3}$ 表达式,得到不 同温度下的 $G(x) \sim t$ 散点图,见图 10。对散点进行 线性拟合,发现 G(x) 和 t 之间有很好的线性关系, 相关系数均大于 0.998。因此,认为 CuO/CuAl₂O₄ 氧载体释氧过程可由机理函数 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{2/3}$ 来描述,对应反应模型为成核-核生长。在氧 载体表面的反应核心中,Cu-O 键在释氧初期断裂释 放出 O 并形成 Cu₂O 核心。随着反应过程的推移, Cu₂O 核心不断增多,Cu₂O 核心最终聚集形成 Cu₂O 簇。因此,CuO/CuAl₂O₄ 氧载体的释氧过程 由化学反应成核和物理反应核生长共同构成。

表 3 CuO/CuAl₂O₄ 氧载体不同温度下选用不同 G(x) 时拟合线的截距

Table 3 Intercepts of the fitting lines under different G(x) and temperatures of CuO/CuAl₂O₄ oxygen carrier

G(x)	Temperature $t / ^{\circ} C$					CD ()
	950	970	980	1 000	AVG	SD (σ)
$[-\ln(1-x)]^{1/2}$	0. 191 44	0.13016	0.070 58	0.09080	0.100	0.068
$[-\ln(1-x)]^{2/3}$	-0.0086	-0.008 497	-0.16251	-0.137 60	-0.098	0.059





Figure 10 Linearity of $G(x) = [-\ln(1-x)]^{2/3}$ and t under different temperatures for CuO/CuAl₂O₄

oxygen carrier

在选定的 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{2/3}$ 下 , $\ln k = 1/T$ 之间的关系见图 11 ,对实验值进行线性拟合得到直 线的斜率和纵轴截距。

根据斜率和截距计算得活化能 E 和指前因子 A的值分别为 226.37 kJ/mol 和2.99×10⁶ s⁻¹。

对于 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 氧载体,选择 800℃ 时的 (x_{c_0} *t*) 点分别代入 40 个机理函数,发现有较多的 *G*(*x*) 使*r* 接近于1,分别见表4。



图 11 CuO 基氧载体 lnk 与 1/T 之间的线性关系

Figure 11 Linearity of lnk and

1/T for CuO based oxygen carrier

表 4 CuO/CuAl₂O₄ 氧载体不同温度时 G(x) 与 t 的线性相关系数 r 值

Table 4 Related coefficients of G(x) and t under various temperatures and different

mechanism	functions for	$\operatorname{Co}_3\operatorname{O}_4/\operatorname{CoAl}_2$	O_4	oxygen	carrier
G(x)		Temperature	t	/℃	

G(x)	Temperature t / C					
	800	850	880	900		
x^2	0.9925	0.9518	0.9536	0.9351		
$[-\ln(1-x)]^{1/2}$	0.9931	0.9488	0.9548	0.9311		
$\left[-\ln(1-x)\right]^{2/3}$	0.9992	0.9695	0.9735	0.9553		
$\left[-\ln(1-x)\right]^{3/4}$	0.9997	0.9774	0.9804	0.9649		
$-\ln(1-x)$	0.9932	0.9925	0.9929	0.9851		
$1 - (1 - x)^{1/4}$	0.9995	0.9755	0.9778	0.9625		
$1 - (1 - x)^{1/3}$	0.9992	0.9679	0.9709	0.9533		

对比发现,当 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{3/4}$ 或 $G(x) = -\ln(1-x)$ 时不同温度下的r均较大。进一步求拟合 直线的截距(见表5)可发现, $G(x) = [-\ln(1-x)]^{3/4}$ 时截距平均值最接近于0,截距的标准差最小。因 此, $G(x) = [-\ln(1-x)]^{3/4}$ 可作为描述 $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ 释氧的机理函数。同 CuO 基氧载体类似, $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ 释氧反应可由成核-核生长模型 描述。

表 5 $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ 氧载体在不同温度下选用不同 G(x) 时拟合线的截距值 Table 5 Intercepts of the fitting lines under different G(x) and temperatures for $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ oxygen carrier

G(x)	Temperature t /°C				AVC	SD ()
	800	850	880	900	AVG	SD (6)
$[-\ln(1-x)]^{3/4}$	-0.2245	-0.0810	-0.1781	-0.0487	-0.133	0.071
-In(1-x)	-0.5535	-0.3901	-0.5190	-0.3528	-0.454	0.084

在机理函数 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{3/4}$ 前提下 根据 图 12 所示的 $\ln k$ 和 1/T 之间线性关系,结合式(6) 求得 $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ 氧载体释氧的活化能 E =130.06 kJ/mol 指前因子为 $A = 4.96 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。





对于 Mn_2O_3/Al_2O_3 氧载体 将 700℃的(x_{Mn} *t*) 数据代入40个反应机理函数G(x) 中 ,发现当选用 表 6 所示的机理函数时 G(x) 与 t 之间的线性系数 r较大。不同温度下 ,与 t 线性关系均较好的 G(x) 表 达式为 [-ln(1-x)]^{2/5}及 [-ln(1-x)]^{1/2}。如表 7 所示 , 当 $G(x) = [-ln(1-x)]^{2/5}$ 时 , $G(x) \sim t$ 线在纵轴的平 均截距为-0.0743 ,截距的标准差为 0.165 ,均为三种 机理函数中最小 ,说明选择 $G(x) = [-ln(1-x)]^{2/5}$ 时 ,函数 G(x) = kt 既能更好地满足直线关系 ,又能 更好地满足过原点的要求 ,因此 ,选定其为 $Mn_2O_3/$ Al_2O_3 释氧过程的机理函数。与 CuO/CuAl_2O_4、 Co₃O₄/CoAl_2O₄ 类似 , Mn_2O_3/Al_2O_3 释氧也可由成 核-核生长模型描述。

表 6	不同温度时 G(x) 与 t 的线性相关系数 r 值
Table 6	Related coefficients of $G(x)$ and t under variou
terr	peratures and different mechanism functions

G(x) -	Temperature t / C					
	700	750	800	850		
$[-\ln(1-x)]^{2/5}$	0.9978	0.9843	0.9920	0.9522		
$[-\ln(1-x)]^{1/2}$	0.9994	0.9873	0.9927	0.9637		
$[-\ln(1-x)]^{2/3}$	0.9961	0.9876	0.9895	0.9775		
$1 - (1 - x)^{1/2}$	0.9985	0.9785	0.9833	0.9597		

Table	7 Intercepts	of the fitting li	nes under diffe	rent $G(x)$ and	temperatures	;
C(x)	Temperature t / C				AVC	SD (-)
G(x) =	700	750	800	850	- AVG	SD (6)
$[-\ln(1-x)]^{2/5}$	0.0942	-0.1198	0.324 1	0.0526	-0.0743	0.165
$[-\ln(1-x)]^{1/2}$	-0.0816	-0.343 1	-0.588 1	-0.1425	-0.2889	0.198
$[-\ln(1-x)]^{2/3}$	-0.3547	-0.6970	-1.0067	-0.4563	-0.6287	0.251

类似地,可确定 Mn_2O_3/Al_2O_3 释氧的活化能为 E = 65.90 kJ/mol 指前因子为 $A = 27.37 \text{ s}^{-1}$ 。

6 结 论

 $CuO/CuAl_2O_4$ 、 $Co_3O_4/CoAl_2O_4$ 、 $Mn_2O_3/Al_2O_3 =$ 种氧载体在 CO_2 环境中均能释放氧气 ,释氧完毕后 氧载体中的物相组成发生了变化。铜基氧载体中的 CuO和 CuAl₂O₄相均为活性相, 惰性气氛下两者均 参与释氧并被还原为 Cu₂O、CuAlO₂及 Al₂O₃相; 锰 基氧载体中 Al₂O₃及钴基氧载体中的 CoAl₂O₄相均 为惰性成分, 在释氧实验中未被还原, 而 Mn_2O_3 和 Co₃O₄则分别被还原为 Mn_3O_4 和 CoO。

通过等温动力学的分析可知 ,用于描述 CuO/

CuAl₂O₄ 释氧的机理函数为 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{2/3}$, 释氧活化能 *E* 和指前因子 *A* 分别为 226.37 kJ/mol 和 2.99 ×10⁶ s⁻¹;用于描述 Co₃O₄/CoAl₂O₄ 释氧的 机理函数为 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{3/4}$ 释氧的活化能 *E* = 130.06 kJ/mol,对应的指前因子为 *A* = 4.96 ×10³ s⁻¹;用于描述 Mn₂O₃/Al₂O₃ 释氧的机理 函数为 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{2/5}$,对应的活化能 *E* = 65.90 kJ/mol,指前因子为 *A* = 27.37 s⁻¹。由活化能

的大小可判断锰基氧载体的释氧反应最易发生,铜 基氧载体最难释氧,而钴基氧载体的释氧难易程度 适中。

三种氧载体释氧过程均可由成核-核生长模型 来描述。释氧过程中氧载体内部结构、成分的变化 过程可由化学反应的成核过程和物理反应的核生长 过程共同描述。

参考文献

- [1] XIONG J, ZHAO H, ZHENG C, LIU Z, ZENG L, LIU H, QIU J. An economic feasibility study of O₂/CO₂ recycle combustion technology based on existing coal-fired power plants in China[J]. Fuel, 2009, 88(6): 1135-1142.
- [2] LYNGFELT A, MATTISSON T. Trestegsförbränning för avskiljning av koldioxid [P]. Sweden, 2005.
- [3] ABAD A, ADÁNEZ-RUBIO I, GAYÁN P, GARCÍA-LABIANO F, DIEGO L F, ADÁNEZ J. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5kW_{th} continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier [J]. Int. J. of Greenh. Gas Con., 2012, 6(1): 189-200.
- [4] MATTISSON T, LYNGFELT A, LEION H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels [J]. Int. J. Greenh. Gas Con., 2009, 3(1): 11-19.
- [5] LEION H, MATTISSON T, LYNGFELT A. Using chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of six different solid fuels [J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 447-453.
- [6] LEION H, MATTISSON T, LYNGFELT A. Chemical Looping Combustion of Solid Fuels in a Laboratory Fluidized-bed Reactor[J]. Oil & Gas Science and Technology – Revue d' IFP Energies nouvelles, 2011, 66(2): 201-208.
- [7] ADÁNEZ-RUBIO I, GAYÁN P, GARCÍA-LABIANO F, DIEGO L F, ADÁNEZ J, ABAD A. Development of CuO-based oxygen-carrier materials suitable for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process [J]. Energy Procedia, 2011, 4(1): 417-424.
- [8] GAYÁN P, ADÁNEZ-RUBIO I, ABAD A, DIEGO L F, GARCÍA-LABIANO F, ADÁNEZ J. Development of Cu-based oxygen carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process [J]. Fuel, 2012, 96(1): 226-238.
- [9] ARJMAND M, AZAD A, LEION H, LYNGFELT A, MATTISSON T. Prospects of Al₂O₃ and MgAl₂O₄-Supported CuO Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion (CLC) and Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) [J]. Energy Fuels, 2011, 25(11): 5493– 5502.
- [10] WEN Y, LI Z, XU L, CAI N. Experimental Study of Natural Cu Ore Particles as Oxygen Carriers in Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) [J]. Energy Fuels, 2012, 26(6): 3919-3927.
- [11] LIZ, ZHANG T, CAI N. Experimental Study of O₂-CO₂ Production for the Oxyfuel Combustion Using a Co-Based Oxygen Carrier [J]. Ind. Eng. Chem. Res. ,2008, 47(19): 7147-7153.
- [12] ZHANG T, LI Z, CAI N. Continuous O₂-CO₂ production using a Co-based oxygen carrier in two parallel fixed-bed reactors [J]. Korean J. Chem. Eng., 2009, 26(3): 845-849.
- [13] 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.
- [14] AZIMI G., LEION H, MATTISSON T, LYNGFELT A. Chemical-looping with oxygen uncoupling using combined Mn-Fe oxides, testing in batch fluidized bed[J]. Energy Procedia, 2011, 4(1): 370-377.
- [15] 梅道锋,赵海波,马兆军,郑楚光. Fe₂O₃/Al₂O₃氧载体制备方法的研究[J]. 燃料化学学报,2012,40(7):795-802. MEI Dao-feng,ZHAO Hai-bo,MA Zhao-jun,ZHENG Chu-guang. Preparation method study on Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2012,40(7):795-802.
- [16] 赵海波,刘黎明,徐迪,郑楚光,刘国军,蒋林林. 气体燃料化学链燃烧技术中的溶胶凝胶 Ni 基氧载体研究 [J]. 燃料化学学报, 2008,36(3): 261-266. ZHAO Hai-bo,LIU Li-ming,XU Di,ZHENG Chu-guang,LIU Guo-jun,JIANG Lin-lin. NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(3): 261-266.
- [17] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,史启祯,张同来,张建军. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2008. 127-131.
 HU Rong-zhu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, SHI Qi-zhen, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-jun. Thermal Analysis Kinetics [M].
 Beijing: Science Press, 2008. 127-131.