

溶胶凝胶 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体与甲烷的循环反应性研究

蒋林林 赵海波 张少华 王保文 王建 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 高性能的氧载体是化学链燃烧技术实施的关键。本文采用溶胶凝胶法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体, 在固定床反应器中研究了它与 $\text{CH}_4/\text{空气}$ 在 900°C 下的循环反应性, 并利用 XRD、ESEM 和 BET 对反应前后的氧载体进行了物化表征。试验结果表明, 溶胶凝胶法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体具有良好的循环反应能力。随着循环次数的增多, 氧载体与 CH_4 反应生成 CO_2 的最大浓度值从 44.9%~51.2% 逐渐增加, 氧载体的还原氧化反应性逐渐增大。循环反应后, 氧载体表面出现了一定程度的烧结现象, 氧载体的比表面积、内孔容积和平均孔径均有所减小, 但仍足够大。这些结果初步证明采用溶胶凝胶法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体具有实现气体燃料化学链燃烧技术的可行性, 用于双连通循环流化床的化学链燃烧过程时, 床料量约为 $51\sim 212 \text{ kg/MW}_{\text{th}}$, 循环倍率约为 $8.2 \text{ kg/s, MW}_{\text{th}}$ 。

关键词 化学链燃烧; 二氧化碳捕捉; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体; 固定床

中图分类号: TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2011)02-0329-04

MULTIPLE-CYCLE REACTION PERFORMANCE OF SOL-GEL-DERIVED

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ OXYGEN CARRIER WITH METHANE

JIANG Lin-Lin ZHAO Hai-Bo ZHANG Shao-Hua WANG Bao-Wen

WANG Jian ZHENG Chu-Guang

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

Abstract High-performance oxygen carriers are the key point for chemical looping combustion technology. The circle reactivity of Sol-gel-derived $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers and CH_4/air is researched in a fixed-bed reactor at the temperature 900°C in this paper. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and N_2 adsorption-desorption (BET) methods are utilized to characterize the physicochemical properties of oxygen carriers before and after the circular reaction. The experimental results show that $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ demonstrates extremely good recyclability of the reduction-oxidation reaction. As the circulation progresses, the maximum concentration of CO_2 is increasing from 44.9% to 51.2% and the reduction-oxidation reactivity of the oxygen carrier also increases gradually. After circle reduction-oxidation reactions, the sintering behavior is observed on the surface of the particles, and the specific surface area, volume inside the pore and average pore size of the oxygen carrier decrease, but they are still large enough. These experimental results prove that the sol-gel-derived $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ is capable of being used in chemical looping combustion fueled by CH_4 .

Key words chemical looping combustion; carbon dioxide capture; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier; fixed-bed reactor

0 引言

化学链燃烧 (CLC) 可以实现 CO_2 的低耗回收, 化学能的梯级利用^[1], 抑制和根除 NO_x 的生成, 提高系统效率。CLC 系统由空气反应器、燃料反应器和氧载体组成, 氧载体一般为过渡金属氧化物。在燃料反应器中, 气体燃料与固体氧载体中的晶格氧发

生反应, 生成 CO_2 和水蒸气, 通过冷凝得到高纯度的 CO_2 , 被还原的氧载体循环到空气反应器中, 与空气反应恢复晶格氧, 气体产物为 N_2 和未反应的 O_2 。通过氧载体的循环, 实现燃料的连续无焰燃烧。

目前已经测试的氧载体有 600 多种材料, 集

收稿日期: 2009-12-18; 修訂日期: 2011-01-09

基金项目: 国家重点基础研究规划项目 (No.2006CB705807)

作者简介: 蒋林林 (1985-), 男, 山东东营人, 硕士生, 主要从事化学链燃烧的研究。

中在 Fe、Ni、Cu、Mn、Co 和它们的氧化物上^[2]。铁基氧载体，价格便宜，对环境无二次污染。常见的氧化物有 FeO、Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃，还原产物通常同时包含 Fe、FeO 和 Fe₃O₄。常用的惰性载体有：Al₂O₃、TiO₂、MgAl₂O₄、sepiolite、YSE、ZrO₂、SiO₂^[3]。Adánez 等^[4]对铁基氧载体进行了研究，发现其最佳惰性载体是 Al₂O₃，烧结温度要高于 1100℃。Mattisson 等^[5,6]研究天然钛铁矿、冷冻成粒法合成的铁基氧化物，发现无碳沉积趋势，熔点较高，机械强度较大。但是氧载体的性能与制备方法和制备参数有着紧密联系，常规的制备方法所得氧载体组分混合不够均匀，可能影响氧载体的物化性能。溶胶凝胶 (sol-gel) 法^[7]具有产品均匀性好、产品微观结构可控、热处理温度低、化学计量准确、产品纯度高等优点。目前尚无采用该方法制备 Fe₂O₃/Al₂O₃ 氧载体用于 CLC 的相关报道。本文采用 sol-gel 制备的 Fe₂O₃/Al₂O₃ 氧载体，在固定床中研究了其与气体燃料 (CH₄) 实现循环还原–氧化反应 (即 CLC) 的可行性，并通过检测反应过程中氧载体的形貌、成分、比表面积等，对其物理性能和循环性能进行表征，最后基于实验结果计算了利用这种氧载体的双连通流化床的一些基本参数。

1 实验装置及实验条件

1.1 实验装置

化学链燃烧实验系统如图 1 所示，它由固定床反应器、温度控制器、气体分析装置和数据采集系统组成。固定床反应器长 900 mm，内径 20 mm，加热炉高 850 mm，中间段恒温区 300 mm。尾气采用 GASBOARD-3151 煤气成分分析仪进行测定。

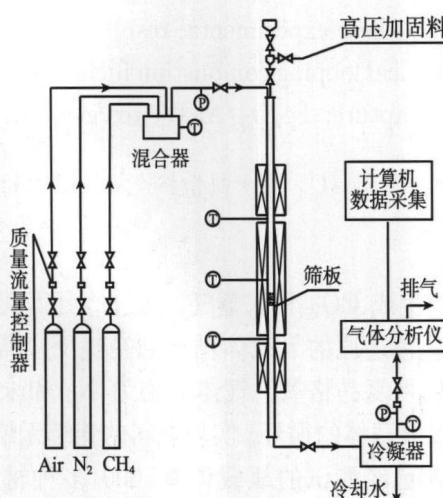


图 1 实验系统图

Fig. 1 Schematic diagram of fixed bed reactor

1.2 实验条件

Fe₂O₃/Al₂O₃ 氧载体的 sol-gel 法制备参数为：以 Al(OC₃H₇)₃(化学纯)、Fe(NO₃)₃·9H₂O(化学纯)、HNO₃(分析纯) 为原料，活性成分 Fe₂O₃ 的含量为 60%，在 1100℃ 的温度下烧结 6 h，粒径为 125~180 μm。氧载体的质量为 10 g，反应温度为 900℃，还原气采用 99.99% 的 CH₄，流量为 300 mL/min，氧化气直接采用空气，流量为 900 mL/min，还原与氧化过程之间采用 99.999% 的 N₂ 排空反应气体，流量为 300 mL/min。

2 实验结果及讨论

2.1 实验结果

Fe₂O₃/Al₂O₃ 与 CH₄/空气 4.5 次循环反应的尾气成分及浓度曲线见图 2，其中图 2(b) 为第 1 次循环反应尾气成分及浓度曲线。900℃ 时，氧载体与 CH₄ 反应，首先生成 CO₂，最大浓度值为 44.9%，随着反应的进行，其活性氧逐渐减少，加之接触时间较短，反应速率不高，CH₄ 未能完全反应，生成了少量的 CO、H₂。CH₄ 切换为 N₂ 之后，尾气浓度逐渐减少。将 N₂ 切换为空气之后，还原态的氧载体与空

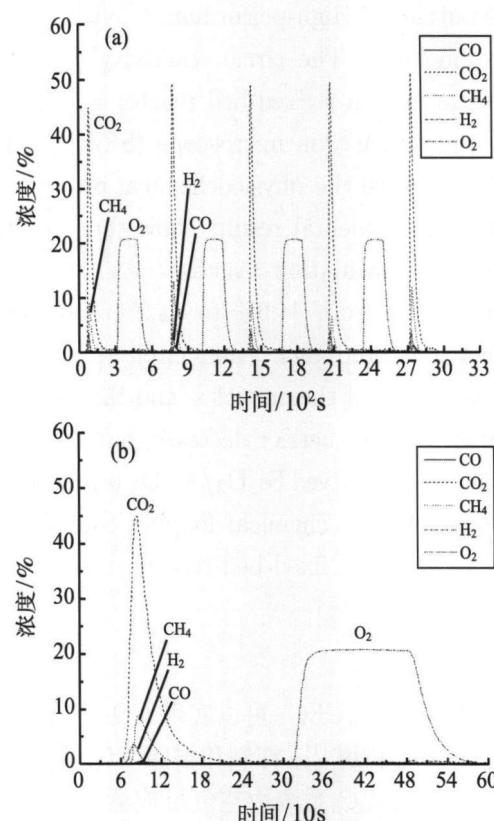


图 2 氧载体与 CH₄/空气在固定床中循环反应的尾气成分及浓度曲线

Fig. 2 Outlet gas concentrations for multiple-cycle reaction between oxygen carrier and CH₄/air in the fixed-bed reactor

气反应, 完成再生过程。然后将空气切换成 N_2 , 排空反应气体。在氧化过程中没有 CO 、 CO_2 生成, 表明还原阶段无碳沉积发生。由图 2(a) 可知, 随着循环次数的增加, CO_2 的最大浓度值从 44.9%~51.2% 逐渐增加, 并趋于稳定, 整个反应过程中 CO 、 H_2 的浓度都较低 (CO 低于 2%, H_2 低于 5%), 未反应的 CH_4 浓度在 10% 左右。

2.2 数据分析

参照文献 [6] 所给定的相关公式, 可依据气体分析仪等所测定的数据来分别计算 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的还原转化率 X_{red} 、还原转化速率 dX_{red}/dt 、氧化转化率 X_{ox} 、氧化转化速率 dX_{ox}/dt 、质量转化率 ω 、质量转化速率 $d\omega/dt$ 。图 3 为氧载体与 CH_4 还原反应的转化率与转化速率之间的关系, 还原转化率在 1~0.80 之间, 随着循环次数的增加逐渐减小, 表明其还原反应性逐渐增大。当转化率大于 0.88 时, 转化速率维持在 45%/min 左右, 当转化率小于 0.88 时, 转化速率随着循环次数的增加有增大的趋势。

氧化反应的转化率与转化速率之间的关系如图 4 所示, 其氧化转化率在 0~0.22 之间变化, 且随循

环次数增加有增大的趋势, 表明氧载体反应性逐渐增大。当转化率小于 0.16 时, 所有循环的转化速率为 15%/min, 当转化率大于 0.16 时, 转化速率随循环次数增加有增大的趋势。

图 5 为氧载体还原氧化质量转化率与质量转化速率之间的关系, 其中图 5(a) 为还原过程, 图 5(b) 为氧化过程。氧载体的还原质量转化率在 1.000~0.965 之间变化, 氧化质量转化率在 0.962~1.000 之间变化, 且还原和氧化质量转化率、转化速率有增大的趋势。

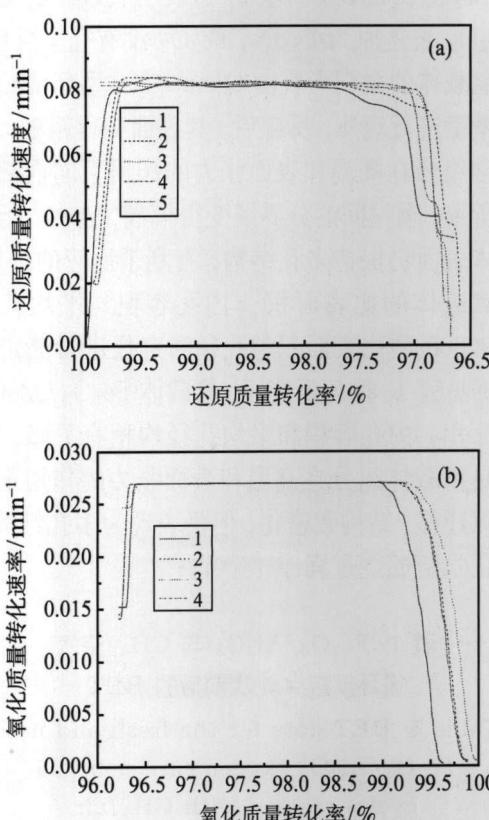


图 5 氧载体与 $\text{CH}_4/\text{空气}$ 进行 4.5 次循环
质量转化率与质量转化速率之间的关系

Fig. 5 The rate of mass conversion as a function of mass conversion for the 4.5 cycles reaction between oxygen carrier and CH_4/air

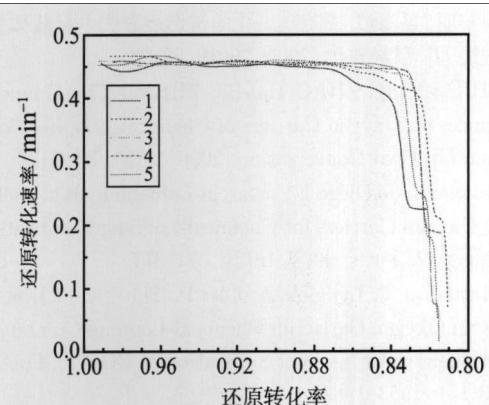


图 3 5 次还原反应转化率与转化速率之间的关系

Fig. 3 The rate of reaction as a function of the conversion for the five reduction cycles

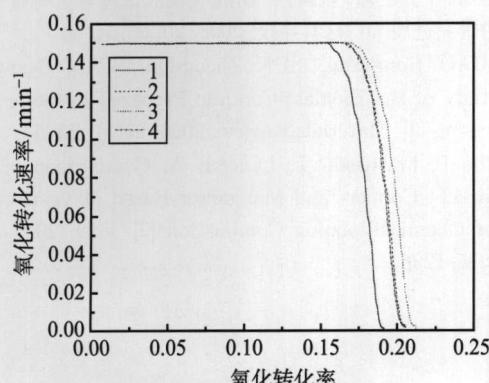


图 4 4 次氧化反应转化率与转化速率之间的关系

Fig. 4 The oxidation rate as a function of the conversion for the four oxidation cycles

采用文献 [6] 中的计算方法, 得到溶胶凝胶法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的床料量约为 51~212 kg/MW_{th}, 循环倍率为 8.2 kg/s, MW_{th}。床料量和循环倍率是循环流化床设计和运行的关键参数, 取决于氧载体材料密度、载氧量、氧载体反应性等参数。床料量和循环倍率越小, 则越节省氧载体在两个反应器内传输所需能量, 更有利于实际 CLC 系统的运行。文献 [6] 中采用冷冻成粒法合成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体, 需要的床料量小于 500 kg/MW_{th}, 循环倍率为 6~8 kg/s, MW_{th} 或更高; 而我们制备的氧载体的床料量甚至依次小于文献 [8] 中冷冻成粒法制备

的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Kaolin}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_4$ 等的床料量和循环倍率，但稍高于 $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 的床料量和循环倍率，这表明溶胶凝胶法制备的氧载体具有相对较好的化学反应性和循环性能。但是，Fe 基氧载体的反应性能通常都比 Ni 基氧载体低一些，还需进一步发展制备方法和优化制备参数来提高 Fe 基氧载体的化学反应性。

2.3 样品表征

氧载体的物相组成由 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定。新鲜氧载体由 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 组成；反应后为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_3O_4 ，这表明氧载体的活性成分 Fe_2O_3 被还原为 Fe_3O_4 ， Fe_2O_3 没有完全反应。

氧载体的微观形貌由 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜进行观测。反应后，其表面变得粗糙，可能是所含组分在高温和表面张力的作用下向内部孔隙迁移所致，颗粒间的分界线变得模糊，连在一起，但氧载体表面仍保持多孔结构，有利于反应的进行。

氧载体的比表面积、内孔容积与平均孔径由 ASAP2000 型比表面积与孔径测定仪进行测定，测试数据见表 1。循环反应后，氧载体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积、内孔容积和平均孔径均稍有下降，原因可能是氧载体组分在高温和表面张力的作用下向内部孔隙迁移，结构致密化，但仍表现为多孔结构，可用于化学链燃烧过程。

表 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{CH}_4/\text{空气}$ 循环反应 4.5 次前后的 BET

Table 1 BET data for the fresh and used $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier in 4.5 cycles reacted with CH_4/air

| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 比表面积 (m^2/g) | 内孔容积 (cm^3/g) | 平均孔径 (μm) |
|---|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| 反应前 | 2.281 | 0.0141 | 0.084162 |
| 反应后 | 2.241 | 0.0084 | 0.078581 |

3 结 论

(1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体与 $\text{CH}_4/\text{空气}$ 在固定床中的 4.5 次循环反应， CO_2 的最大浓度值从 44.9%~51.2% 逐渐增加，并趋于稳定，整个反应过程中 CO 、 H_2 的浓度都较低 (CO 低于 2%， H_2 低于 5%)，未反应的 CH_4 浓度在 10% 左右。

(2) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体的反应性随着循环次数的增加而增大。

(3) 循环反应后，氧载体的表面出现了一定程度的烧结现象，但其表面仍具有丰富的孔隙结构。

(4) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体与 $\text{CH}_4/\text{空气}$ 4.5 次循环反应后，其比表面积、内孔容积和平均孔径均稍有下降，但仍表现为多孔结构，可用于 CLC 过程。

(5) 采用溶胶凝胶法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体用于化学链燃烧技术时，需要的床料量约为 51~212 kg/MW_{th}，循环倍率为 8.2 kg/s，MW_{th}。

参 考 文 献

- [1] 金红光, 洪慧, 王保群, 等. 化学能与物理能综合梯级利用原理 [J]. 中国科学 E 辑 - 工程科学材料科学, 2005, 35(3): 299~313
JIN Hong-Guang, HONG Hui, WANG Bao-Qun, et al. A New Principle of Synthetic Cascade Utilization of Chemical Energy and Physical Energy [J]. Science in China Series E-Engineering & Materials Science, 2005, 35(3): 299~313
- [2] Lyngfelt A, Johansson M, Mattisson T. Chemical-Looping Combustion-Status of Development [C]//9th International Conference on Circulating Fluidized Beds. Hamburg, Germany, 2008
- [3] 刘黎明, 赵海波, 郑楚光. 化学链燃烧方式中氧载体的研究进展 [J]. 煤炭转化, 2006, 29(3): 83~93
LIU Li-Ming, ZHAO Hai-Bo, ZHENG Chu-Guang. Advances on Oxygen Carriers of Chemical-Looping Combustion [J]. Coal Conversation, 2006, 29(3): 83~93
- [4] Adanez J, de Diego L F, Garcia-Labiano F, et al. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(2): 371~377
- [5] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. The Use of Iron Oxide as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion of Methane with Inherent Separation of CO_2 [J]. Fuel, 2001, 80(13): 1953~1962
- [6] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle Reduction and Oxidation of Different Types of Iron Oxide Particles -Application to Chemical-Looping Combustion [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(3): 628~637
- [7] 苗鸿雁, 孙正球, 谈国强. 溶胶 - 凝胶法制备生物微晶玻璃的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(1): 54~56
MIAO Hong-Yan, SUN Zheng-Qiu, TAN Guo-Qiang. Study of the Bioglass-Ceramic Prepared by Sol-gel Processing [J]. Materials Review, 2006, 20(1): 54~56
- [8] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of Iron-, Nickel-, Copper- and Manganese-Based Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustion [J]. Fuel, 2004, 83(9): 1215~1225