

CuO/Al₂O₃ 载氧体的制备和表征

程 钢,乐清华*,史小帅

(华东理工大学 化工学院,上海 200237)

摘要:以 CuO 为载氧体,通过化学链燃烧法进行煤层气脱氧的研究。采用共同沉淀法制备了一系列不同负载量的 CuO/Al₂O₃ 载氧体,并通过 TGA、XRD、BET、SEM 等分析技术对载氧体进行了表征,考察了不同 CuO 负载量和氧气体积分数对氧化反应的影响。结果表明:CuO 的负载量和氧气体积分数对氧化反应速率有很大影响。当负载量为 80% 时,CuO/Al₂O₃ 载氧体具有较高氧化活性和化学链循环稳定性。经过循环 20 次,还原性能和氧化性能均未见明显降低。在氧气体积分数为 5.1% 时,氧化反应仍然可以达到 80% 的转化率。

关键词:化学链燃烧;载氧体;氧化反应

中图分类号:TK16

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0127-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.031

Preparation and characterization of CuO/Al₂O₃ oxygen carrier

CHENG Gang, LE Qing-hua*, SHI Xiao-shuai

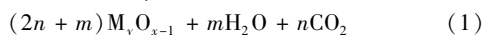
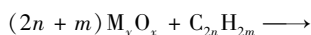
(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: It is a key step to remove oxygen from the coal bed methane for the safe utilization of this resource. Chemical-looping combustion is adopted with CuO as oxygen carrier. A series of CuO/Al₂O₃ oxygen carriers with different CuO loading are prepared by the co-precipitate method and characterized by TGA, XRD, BET and SEM. The effects of CuO loadings and oxygen volume concentration on oxidation reaction are studied. The results show that the CuO loadings and the oxygen volume concentration have great influences on the reactivity of oxidation. The oxygen carrier with a CuO loading of 80% has better activity and redox stability. There is no obvious declination on reductive and oxidizing reactivity after 20 cycles. The oxidation conversion can still be up to 80% with the oxygen volume concentration of 5.1%.

Key words: chemical-looping combustion; oxygen carrier; oxidation reaction

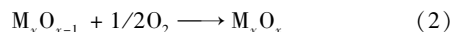
煤层气是以吸附态赋存于煤层中,以甲烷为主的多种气体混合物。直接从抽放气中富集甲烷存在爆炸危险,所以脱氧是含氧煤层气回收利用的关键步骤^[1]。

化学链燃烧法是利用固体载氧体的循环来完成氧化还原过程,近年来该技术在气体净化领域的应用研究广泛^[2-4]。化学链燃烧技术(CLC)突破了传统的燃烧燃料和空气必须直接接触的限制,借助于载氧体的作用,通过氧化-还原反应的循环操作完成原料气的氧化过程和载氧体的再生循环^[5-7]。CLC 系统包括 2 个连接的流化床反应器:空气反应器(air reactor)和燃料反应器(fuel reactor),固体载氧体在 2 个反应器之间进行循环。在燃料反应器中,原料气中的还原性气体与载氧体的晶格氧按照式(1)进行反应,被氧化成 CO₂ 和水,载氧体被还原。



还原后的载氧体(M_yO_{x-1})被输送至空气反应

器中,与空气中的氧发生氧化反应,完成载氧体的再生:



根据化学链燃烧的原理,笔者利用空气反应器脱除煤层气中的氧气,利用燃烧反应器中甲烷氧化反应还原载氧体,实现 CLC 循环脱氧过程,而该设想得以实现的前提是开发性能优良、结构稳定的载氧体。

关于化学链燃烧中使用的载氧体已有很多相关报道^[8-10]。最常用的是 Ni 基、Cu 基、Fe 基载氧体,其中 Cu 基载氧体具有载氧率高,反应活性强,价格适中,对环境友好等优点,但其熔点低,容易烧结。为提高其抗烧结性能,选用 CuO 为载氧体,通过共同沉淀法将 CuO 负载在 Al₂O₃ 上,提高载氧体的机械及抗烧结的性能。

1 实验部分

1.1 化学试剂与仪器

无水碳酸钠,AR,上海凌峰化学试剂有限公司

生产;九水硝酸铝、三水硝酸铜,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;甲烷、氧气,体积分数为 99.99%,上海加杰特中气体有限公司生产;氮气,体积分数为 99.99%,上海思灵气体有限公司生产。

分析天平,FA1004 型,上海精科生产;电导率仪,FE30-FiveEasy 型,Mettler-Toledo 生产;热重分析仪,TGA4000 型,PerkinElmer 生产;气相色谱,GC-7890 型,上海天美科学仪器有限公司生产;数显恒温水浴锅,金坛市杰瑞尔电器有限公司生产;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;马弗炉,上海微行炉业有限公司生产。

1.2 载氧体制备

首先根据 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体的化学计量比准确称取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,加入 100 mL 去离子水,搅拌溶解,25℃ 下稳定 0.5 h 后,滴加 0.5 mol/L 的碳酸钠溶液,待 pH 到 9.5,停止加入碳酸钠溶液,继续搅拌 12 h。最后过滤,去离子水洗涤,直至滤液电导率接近去离子水的电导率。将洗涤后的固体于 100℃ 下烘干,直到样品质量不变化,600℃ 下焙烧 2 h,即制得所需质量配比的载氧体样品。

1.3 反应性能测定

采用 TGA 测定载氧体与 CH_4 和 O_2 反应活性。所用设备是美国 PerkinElmer 公司生产的 TGA4000 型热重分析仪,最高可升温至 1 000℃。还原、氧化反应程序中,为消除外扩散的影响,保护气(氮气)流量、反应气体的流量都设为 40 mL/min,升温速率为 40℃/min。

还原/氧化程序为:在流量为 40 mL/min 的氮气氛围下,以 40℃/min 的升温速率从 50℃ 升温到 100℃ 后,将气体切换成 40 mL/min CH_4/O_2 气体,继续保持升温速率升温,直到载氧体的质量不再改变。

1.4 载氧体表征

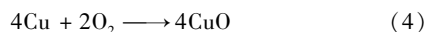
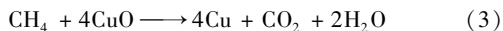
XRD 分析:利用 D8 Focus(德国 Bruker)X 射线衍射仪测定反应前后的物相成份变化。测试条件为:Cu-K α 辐射,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描速率为 10°/min,衍射角度为 10~80°,步长为 0.02°。

SEM 分析:利用 Hitachi S-3400N(日立)扫描电子显微镜观察载氧体在还原、氧化反应过程中微观形貌的变化,该扫描电子显微镜可以放大 5~30 000 倍。

BET 测定:利用 Micromeritics ASAP 2000 测定载氧体的比表面积,采用 BET 模型计算比表面积。

1.5 数据处理

在还原—氧化过程中,载氧体与 CH_4 和 O_2 可发生如下化学反应:



还原转化率是衡量载氧体被 CH_4 还原的能力,为反应转化的 CuO 摩尔质量与初始摩尔质量之比:

$$X(t) = [(m_0 - m_t)/m_0 A] \times (M_{\text{CuO}}/M_0) \times 100\% \quad (5)$$

其中, $X(t)$ 为 t (min) 时刻时,载氧体的还原转化率,%; m_0 为载氧体的初始质量,mg; m_t 为 t (min) 时载氧体的质量,mg; M_0 为氧原子的摩尔质量,g/mol; M_{CuO} 为 CuO 分子的摩尔质量,g/mol; A 为 CuO 负载量。

氧化转化率是衡量载氧体的氧化能力,为反应转化的 Cu 的摩尔质量与还原生成的 Cu 的摩尔质量之比:

$$Y(t) = [(m_t - m_{\text{red}})/(m_0 - m_{\text{red}})] \times 100\% \quad (6)$$

其中, m_{red} 为被还原后的载氧体质量,mg; m_t 为氧化反应 t min 载氧体质量,mg。

循环转化率是衡量载氧体在氧化还原循环反应中的稳定性。还原循环转化率(X_n)定义为:第 n 次,还原反应转化的 CuO 摩尔质量与初始摩尔质量之比;氧化循环转化率(Y_n):第 n 次,反应转化的 Cu 的摩尔质量与还原生成的 Cu 的摩尔质量之比,计算式分别为:

$$X(n) = [(m_0 - m_{n,\text{red}})/m_0 A] \times (M_{\text{CuO}}/M_0) \times 100\% \quad (7)$$

$$Y(n) = [(m_{n,\text{oxid}} - m_{n,\text{red}})/(m_0 - m_{n,\text{red}})] \times 100\% \quad (8)$$

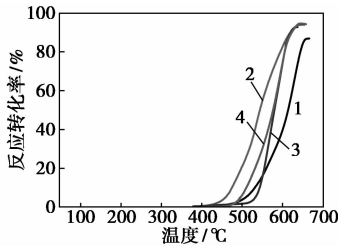
其中, $m_{n,\text{red}}$ 为第 n 次被还原后的载氧体质量,mg; $m_{n,\text{oxid}}$ 为第 n 次氧化反应的载氧体质量,mg。

2 结果与讨论

2.1 CuO 负载量的影响

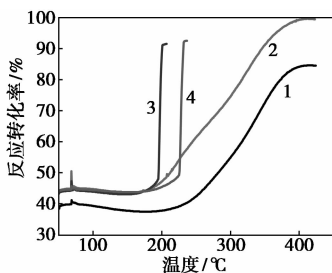
不同 CuO 负载量的载氧体在 TGA 中进行还原和氧化反应的结果如图 1、图 2 所示。由图 1 可知,不同 CuO 负载量的还原转化率曲线的变化趋势相似,当温度达到 660℃ 时,除负载量为 60% 的转化率较低外,其他负载量的载氧体的还原转化率均可达到 90% 以上,但还原反应的启动温度存在差异,其中 80% 负载量的启动温度最高,为 539℃,且反应速度最快,这与 CuO 在载体中的分布有关。由图 2 可知,不同负载量的载氧体的氧化反应速率差别很大,负载量为 60%、70% 的载氧体的氧化反应速率明显低于负载量为 80%、90% 的载氧体,后者在达到反

应起始温度后,瞬间完成反应,达到90%的转化率。这说明载氧体中活性组分 CuO 的质量分数对氧化反应速率有显著影响,这个结论也被其他学者的研究所证明^[11]。载氧体中添加的 Al₂O₃ 载体虽然可提高载氧体的稳定性,降低 CuO 的烧结,但阻碍了氧气的传递,抑制反应速度。



1—60% ;2—70% ;3—80% ;4—90%

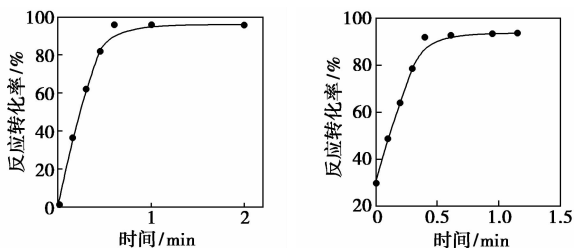
图1 CuO 负载量对还原反应的影响



1—60% ;2—70% ;3—80% ;4—90%

图2 CuO 负载量对氧化反应的影响

针对上述研究结果,选用 CuO 负载量为 80% 的载氧体在 600℃ 与 CH₄ 进行还原反应,在 300℃ 与 O₂ 进行氧化反应,结果如图 3 所示。由图 3 可知,载氧体仅用了约 0.6 min 还原率就达到 95.7%,约 1 min 氧化率达到 91.8%。氧化反应的起点并不是零点,这是因为在高温还原后,载氧体降温至氧化温度的过程中,有少量氧气混入 TGA 炉膛内,导致样品被氧化。崔^[12]将载氧体的氧化反应分为快速氧化和慢速氧化 2 个阶段。快速氧化阶段中,分布在载体表面的 Cu 首先与氧反应,当载体表面的 Cu 被反应完,氧化反应进入慢速氧化阶段,质量传递限制



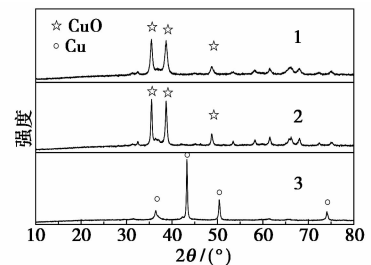
(a) 还原反应

(b) 氧化反应

图3 CuO 负载量为 80% 载氧体的还原、氧化反应转化率随时间变化关系

这一阶段反应速率。

CuO 负载量为 80% 新制载氧体一次还原和氧化后的载氧体的 XRD 分析结果如图 4 所示。由图 4 可见,煅烧后的载氧体样品中 Cu 以 CuO 形式存在,说明铜的碳酸盐沉淀在煅烧过程中完全分解成 CuO。通入甲烷还原反应后,CuO 被彻底还原成单质 Cu,另外检测到少量还原不彻底生成的 Cu₂O。在氧化反应后,Cu 主要被氧化为 CuO,同时含有少量活性不高的 Cu₂O。在 XRD 分析中并未检测到 Al₂O₃ 的存在,但是检测出少量的 CuAl₂O₄,证实了 CuO 与 Al₂O₃ 之间会发生化学反应。Chuang 等^[13-14]认为 Al₂O₃ 以一种无定形的形式存在,CuAl₂O₄ 在高温下也能够被还原,不会影响转化率。



1—新制载氧体样品;2—第 1 次氧化后;3—第 1 次还原后

图4 CuO 负载量为 80% 新制载氧体样品的 XRD 图谱

CuO 负载量为 80% 新制载氧体样品、第 1 还原和氧化后的比表面积测定结果如表 1 所示。由表 1 可见,样品经还原后,比表面积增大,经氧化后,比表面积减少。这是由于在还原过程中,CuO 被还原成 Cu,CuO 体积收缩,颗粒中被堵塞的内孔打开,所以比表面积增加。同理,经过氧化后,CuO 体积增加,会造成颗粒中的内孔堵塞,导致测得比表面积减少。

表 1 CuO 负载量为 80% 新制载氧体样品、第 1 还原和氧化后的比表面积

样品名	载氧体新制样品	第 1 次还原	第 1 次氧化
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	39.6928	44.6395	29.6905

2.2 循环稳定性

CuO 的熔点比较低,为 1026℃,所以高温下易烧结、结块,严重影响化学活性,限制了其在化学链燃烧中的应用。采用共同沉淀法可将 CuO 均匀负载在 Al₂O₃ 上,提高 CuO 的循环使用能力。循环次数与还原/氧化转化率关系如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着循环次数的增加,还原、氧化都保持在 90% 左右的转化率,没有明显下降的趋势。

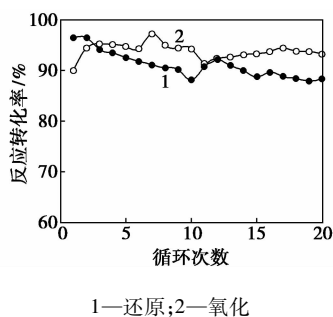


图 5 循环次数与还原/氧化转化率关系

载氧体微观形貌的 SEM 分析结果如图 6 所示。图 6(a) 中, 白色代表 CuO 负载区域, 可以看出共同沉淀, 可以将 CuO 均匀地分布在 Al_2O_3 上。图 6(b)、图 6(c) 中, 随着循环次数的增加, 白色的 CuO 区域变大, 有烧结的趋势。高正平等^[15]认为这是循环再生过程中释放的巨大热量导致了载氧体颗粒表面 CuO 熔化、结块在一起。虽然载氧体有烧结的趋势, 但是其还原和氧化转化率都保持稳定, 说明烧结程度较小, 不足以影响 CuO 的活性。Diego^[16]观察到烧结现象往往总是发生在氧化反应开始阶段, 烧结与制备过程中煅烧温度、CuO 还原转化率有关, 降低煅烧温度和还原转化率可以减少烧结。

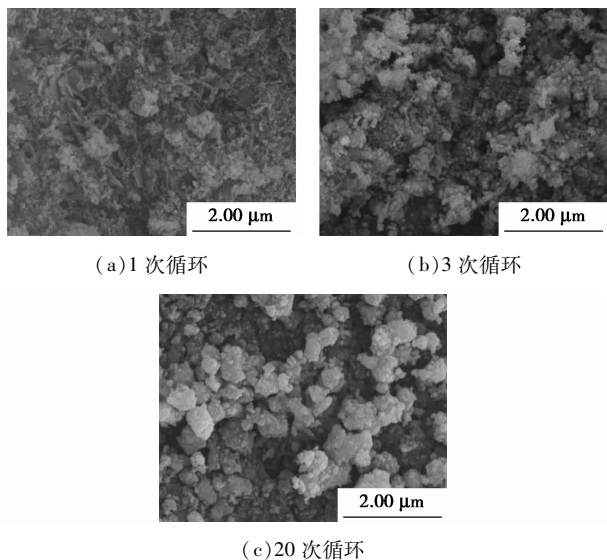


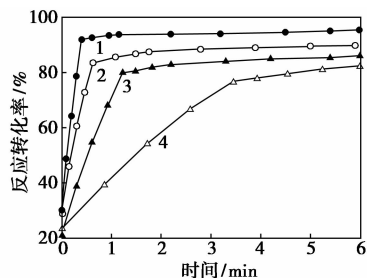
图 6 CuO 负载量为 80% 载氧体不同循环次数 SEM 图像

2.3 氧气体积分数对氧化反应的影响

当氧气体积分数低于 12% 时, 煤层气不具爆炸性。为考察载氧体对氧气体积分数变化的适应性, 考察了氧气体积分数对载氧体氧化速率的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可见, 随着氧气体积分数的下降, 载氧体快速氧化阶段的反应速率和最终转化率都在降低。

在反应温度为 300℃, 氧气体积分数为 5.1%, 载氧体的反应转化仍然在 6 min 内达到 80%, 证明以 CuO 为载氧体, 采用化学链燃烧法进行煤层气脱氧在技术上具有可行性。



1—100%; 2—44.733%; 3—22.467%; 4—5.100%

图 7 体积分数对氧化反应的影响

3 结论

通过共同沉淀的方法制备了不同 CuO 负载量的 CuO/ Al_2O_3 载氧体, 采用 TGA、XRD、BET、SEM 等分析技术研究了负载量和氧气体积分数对氧化反应的影响, 得到以下结果:

(1) 不同 CuO 负载量载氧体氧化反应速率差别很大, 这主要由于载体含量增加, 阻碍了氧气的传递。

(2) 当负载量为 80% 时, CuO/ Al_2O_3 载氧体具有较高氧化还原活性和化学链循环稳定性。经过 20 次循环, 还原性能和氧化性能均未见明显降低。

(3) 氧气体积分数下降, 载氧体反应速率和最终转化率都在降低, 但当氧气体积分数为 5.1%, 载氧体的反应转化率仍然在 6 min 内达到 80%。

参考文献

- [1] 于秋红, 杨江峰, 赵强, 等. 煤层气脱氧的研究进展[J]. 天然气化工, 2012, 37(3): 63-68.
- [2] Mohammad M Hossain, Hugo I de Lasa. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO_2 separations: A review [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(18): 4433-4451.
- [3] 魏国强, 何方, 黄振, 等. 化学链燃烧技术的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(4): 713-725.
- [4] 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.
- [5] 郑瑛, 王保文, 宋侃, 等. 化学链燃烧技术中新型氧载体 CaSO_4 的特性研究[J]. 工程热物理学报, 2012, 27(3): 531-533.
- [6] Wang Bao-wen, Yan Rong, Zheng Ying, et al. Simulated investigation of chemical looping combustion with coal-derived syngas and CaSO_4 oxygen carrier [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(40): 251-257.

VERSA THERM HM TGA 分析热重仪; ZNN-D6B 型六速旋转黏度计; D2004W 电动搅拌机; 电子天平; HH-2 型数显恒温水浴锅; DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱; GJS-B12K 变频高速搅拌机; GW300 型变频高温滚子加热炉; LHG-3 型陈化釜; JP-250A-2 高速多功能粉碎机; 玛瑙研钵; pH 试纸等。

药品: 丙烯酰胺 (AM), 分析纯; 2-丙烯酰胺基 2-甲基丙磺酸 (AMPS), 工业品; 阳离子单体 DMDAAC, 工业品; 引发剂 B, 化学纯; 过二硫酸钾, 分析纯; 亚硫酸氢钠, 分析纯; 氢氧化钠, 分析纯。

1.2 增黏提切剂-ZJA 的合成

将 AMPS 溶于水, 加入 NaOH 调节溶液 pH 至中性, 分别加入 AM 和 DMDAAC, 搅拌并恒温加热; 加入一定量的引发剂 B、 $K_2S_2O_8$ 以及 $NaHSO_3$, 开始反应; 2 h 后停止搅拌和加热, 反应结束; 将产物于 70℃ 下干燥, 粉碎待用。

1.3 基浆配制^[20]

淡水基浆(4%): 在 500 mL 水中依次加入 20 g 钠基膨润土和 2.5 g 无水碳酸钠, 搅拌 4 h 后室温下养护 24 h。

盐水基浆: 在 500 mL 水中依次加入 40 g 钠基膨润土、2.5 g 无水碳酸钠以及 20 g 氯化钠, 高速搅拌 20 min, 室温下养护 24 h。

饱和盐水基浆: 在 500 mL 水中依次加入 40 g 钠基膨润土、2.5 g 无水碳酸钠以及 180 g 氯化钠, 高速搅拌 20 min, 室温下养护 24 h。

复合盐水基浆: 在 500 mL 水中依次加入 40 g 钠基膨润土、2.5 g 无水碳酸钠、22.5 g 氯化钠、

2.5 g 无水氯化钙以及 6.5 g 氯化镁, 高速搅拌 20 min, 室温下养护 24 h。

含钙盐水基浆: 在 500 mL 水中依次加入 40 g 钠基膨润土、2.5 g 无水碳酸钠、20 g 氯化钙和 50 g 氯化钠, 高速搅拌 20 min, 室温下养护 24 h。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

2.1.1 红外光谱分析

将提纯后的增黏提切剂粉末用氯化钾压片制样, 并进行红外光谱分析^[21-23] (图 1)。

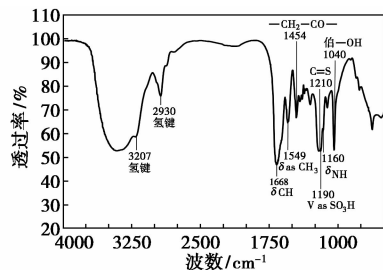


图 1 样品的红外光谱图

样品的红外光谱图中显示, 存在归属于氢键的特征峰 3207 cm^{-1} 和 2930 cm^{-1} ; 聚合物的其他主要特征吸收带如下: 1668 cm^{-1} (δCH 伸缩带)、 1549 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ 伸缩带)、 1454 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 伸缩带)、 1210 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$ 伸缩带)、 1190 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3\text{H}$ 伸缩带)、 1160 cm^{-1} (δNH 伸缩带)、 1040 cm^{-1} (伯—OH 伸缩带)。合成的共聚物为 3 种单体的共聚物。

(上接第 130 页)

- [7] Kelly E Sedor, Mohammad M Hossain, Hugo I de Lasa. Reactivity and stability of Ni/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC) [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63 (11): 2994-3007
- [8] Tobias Mattisson, Marcus Johansson, Anders Lyngfelt. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2006, 85 (5): 736-747.
- [9] Baowen Wang, Rong Yan, Dong Ho Lee, et al. Characterization and evaluation of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91 (1): 105-113.
- [10] Miguel A Pans, Pilar Gayan, Luis F de Diego, et al. Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for chemical looping combustion of gaseous fuels [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 93: 736-746.
- [11] Luis F de Diego, Francisco Garcia-Labiano, Juan Adanez. Develop-

ment of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2004, 83 (13): 1749-1757.

- [12] Cui Yaowen, Cao Yan, Pan Wei-ping. Preparation of copper-based oxygen carrier supported by titanium dioxide [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 114 (3): 1089-1097.
- [13] 王保文, 赵海波, 郑瑛, 等. 惰性载体 Al₂O₃ 对 Fe₂O₃ 以及对 CuO 氧载体煤化学链燃烧的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2011, 31 (32): 53-61.
- [14] Chuang S Y, Dennis J S, Hayhust A N, et al. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Combustion and Flame, 2008, 154 (1): 109-121.
- [15] 高正平, 沈来宏, 肖军, 等. 煤化学链燃烧 Fe₂O₃ 载氧体的反应性研究 [J]. 燃料化学学报, 2009, 37 (5): 513-520.
- [16] Luis F de Diego, Pilar Gayan, Francisco Garcia-Labiano. Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: Avoiding fluidized bed agglomeration [J]. Energy & Fuels, 2005, 19 (5): 1850-1856. ■