

文章编号:0253-9993(2012)02-0328-04

金属载氧体的积碳特性研究

路 遥,金 晶,陈 磊,何丹丹,蔡灿稳

(上海理工大学 能源与动力工程学院,上海 200093)

摘 要:以 CO 为燃料(即还原性气氛),在热天平上分别对 Ni 基、Fe 基、Cu 基和 Co 基 4 种制备金属载氧体进行热重实验,通过分析各自的 TG 曲线,了解到 4 种载氧体均出现了不同程度的积碳现象,其中 Cu 基载氧体可以在一定程度上抑制积碳。为了避免因积碳而带来的载氧体失活,在管式炉内进行 CO 和载氧体的燃烧反应时,向炉内通入水蒸气,发现 CO 还原金属载氧体时,通入水蒸气可以有效地抑制积碳。最后利用 X 射线衍射仪(XRD)扫描反应产物,分析结果显示,通水蒸气时 C 的特征峰已经消失,进一步验证了水蒸气的抑碳效果。

关键词:载氧体;积碳特性;化学链燃烧;水蒸气

中图分类号:TQ511.1 **文献标志码:**A

Research on the carbon deposition characteristics of the metal oxygen carrier

LU Yao, JIN Jing, CHEN Lei, HE Dan-dan, CAI Can-wen

(College of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science & Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: TGA(Thermal Gravimetric Analysis) was used to research on Ni-based, Fe-based, Cu-based and Co-based prepared oxygen carriers, and the TG test curves reflect the carbon deposition characteristics of different prepared oxygen carriers and indicate that the Cu-based oxygen carrier can restrain carbon deposition to some extent. When combustion reaction of CO was conducted in the tube furnace, adopting the method of feeding water vapour into the furnace can avoid carbon deposition effectively. Finally, the XRD(X-Ray Diffraction) was used to scan the reaction product to evaluate the anti-carbon effect of the experiment. Compared with the no steam condition, it can be found that the characteristic peaks of carbon are disappeared on feeding steam condition, and carbon deposition controlled by the addition of steam is confirmed further.

Key words: oxygen carrier; carbon deposition characteristics; chemical-looping combustion; water vapour

化学链燃烧(Chemical-Looping Combustion, CLC)的概念由德国科学家 Richter 和 Knoche 等^[1]在 1983 年首次提出,他们认为其具有比传统燃烧方式更高的能量利用效率,之后人们发现该燃烧方式具有天然的 CO₂ 富集特点,而对温室气体的广泛关注促使化学链燃烧技术在 20 世纪 90 年代开始飞速发展^[2]。

化学链燃烧(CLC)技术是一项高效、洁净的新型无焰燃烧技术^[3-4]。该种燃烧形式把一步化学反应转变成了两步化学反应来完成,实现了能量的梯级利用,提高了能源利用率。特别是整个 CO₂ 的内分离过程并不需要额外消耗能量^[5]。因此,化学链燃烧技术被认为是同时解决能源与环境问题的重要突破

口^[6]。载氧体是制约整个化学链燃烧系统的关键因素,它除了具备良好的反应性能外,还要有合理的经济性以及对环境友好的特点。其中,载氧体反应性能的好坏直接影响整个化学链燃烧系统的运行^[7],而制约其反应性能的一个重要因素是载氧体的抗积碳能力。在化学链燃烧反应中,载氧体表面一旦积碳,其活性就大大降低,还会影响 CO₂ 的捕集效率^[8-9]。

国内外学者对载氧体的积碳做了很多研究工作,王华等^[10]研究了 Fe₂O₃/Al₂O₃ 和 NiO/NiAl₂O₄ 氧载体表面的积碳反应;Jin、Ryu 和 Villa 等^[11-13]也研究了 NiO/YSZ 或 NiO/NiAl₂O₄ 等不同金属载氧体的积碳反应,均发现在甲烷等气体燃料中加入一定比例的

收稿日期:2011-03-28 责任编辑:许书阁

基金项目:上海市教委自然科学基金重点资助项目(05ZZ23);上海市科委白玉兰人才基金资助项目(2009B101);上海市教委科研创新资助项目(12ZZ141)

作者简介:路 遥(1986—),男,山东乐陵人,硕士研究生。E-mail:luyaoleon@163.com

水蒸气可以很明显地抑制反应过程中积碳的发生; Cho P 等^[14]对载氧体的积碳问题在流化床试验台上进行了研究,研究表明:对于 Ni 基金属载氧体的积碳很大程度上取决于载氧体的供氧量,当载氧体可以提供充足的晶格氧时,基本没有积碳效应,随着反应的进行,当 80% 的载氧体失活以后,积碳便开始了; Mattisson 等^[15]在 NiO 和甲烷的反应过程中发现,积碳是伴随着甲烷的热分解而发生,并且积碳的程度和 NiO 的供应量以及反应的温度、压力有关,当温度和压力一定时, NiO 的供应量越大越不容易积碳;当 NiO 的供应量一定时,温度越高压力越低,积碳越不容易发生。针对上述问题,笔者发现关于以 CO 为还原性气氛下,常用 4 种金属载氧体积碳特性的相关研究鲜有报道。本文利用 CO 和经过水蒸气饱和的 CO 为还原性气体,通过对比两种情形下的积碳反应,考察水蒸气对 Ni 基、Fe 基、Cu 基和 Co 基 4 种机械混合法制备金属载氧体积碳的影响。

1 实验流程及工况

在热天平上以 CO 为还原性气氛,对载氧体进行程序升温热重实验,分析其 TG 曲线。

在管式炉中以 CO 为还原性气氛,使载氧体和 CO 在两种情形下发生反应:一种是不通水蒸气;另一种是通入水蒸气。然后将管式炉中反应完的样品放入热天平上进行恒温热重实验(氧化反应),再次分

析其 TG 曲线。最后对该样品进行 XRD 衍射,分析其组份。热天平的实验工况见表 1 中。管式炉的实验工况:加热方式为恒温;反应温度为 600 °C;载气气氛为高纯氮气(99.999%);还原气氛为高纯一氧化碳(99.999%);总气体流量为 300 mL/min;水蒸气流量为 150 mL/min;样品质量为 1 g。

表 1 实验工况

参 数	加热方式	
	程序升温	恒温
反应温度/°C		900
升温速率/(°C · min ⁻¹)	20	
载气气氛	高纯氮气 (99.999%)	高纯氮气 (99.999%)
氧化气氛		压缩空气
原气氛	高纯一氧化碳 (99.999%)	
气体流量/(mL · min ⁻¹)	40	40
参比物	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
坩锅	铂金	铂金
样品质量/mg	10	10

2 实验结果及分析

2.1 4 种金属载氧体的积碳特性分析

载氧体在 CO 气氛下进行还原反应,必然会产生积碳现象,其积碳特性如图 1 所示。

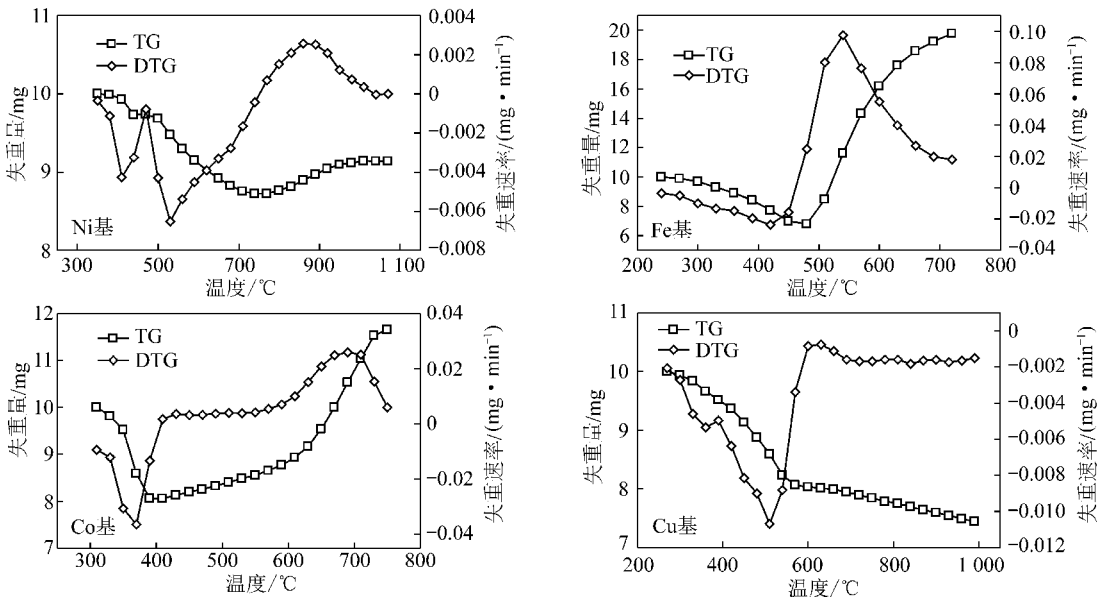


图 1 载氧体在 CO 气氛下积碳热重实验曲线

Fig. 1 TG test curves of the carbon deposition of oxygen carrier in the atmosphere of CO

观察 4 种载氧体在 CO 气氛下的热重实验曲线,发现均出现了不同程度的积碳现象。积碳的原因主要是由 CO 裂解引起的。实验过程是一个 CO 还原载

氧体与自身裂解积碳复合在一起的反应过程。其总的反应速率与增失重方向取决于两反应之间的相互叠加关系。由图 1 可以看出, Ni 基载氧体与 CO 从

350 °C 左右开始反应, TG 曲线下降, 此时积碳反应速率还很低; 在 440 ~ 500 °C 出现了一个短暂的平台, 这可能是因为还原反应与积碳反应的速率相等引起的; 到 750 °C 时, 开始增重, 说明积碳速率超过了还原速率。Fe 基载氧体与 CO 开始发生反应的温度约是 240 °C, 在 480 °C 左右 TG 曲线出现拐点, 开始增重。Co 基载氧体与 CO 反应时, 这两个温度节点分别是 300 °C 和 390 °C。Cu 基载氧体与 CO 的反应和其他 3 种载氧体与 CO 的反应表现出不同的情形。Cu 基载氧体从 270 °C 左右开始发生反应, 在 570 °C 左右时 TG 曲线出现拐点, 但是样品并没有增重, 而是以较为缓慢的速度失重。这就说明 Cu 基载氧体在与 CO 发生反应的过程中, 积碳反应没有其它 3 种情形剧烈, 自始至终积碳反应的速率没有超过还原反应的速率, 可见 Cu 基载氧体的抗积碳能力要优于其他 3 种金属载氧体的抗积碳能力。

2.2 水蒸气对 4 种金属载氧体积碳特性的影响

图 2 为在管式炉内与 CO 发生反应后的样品又放进热天平在 900 °C 恒温反应(金属载氧体的氧化反应)时产生的热重曲线。

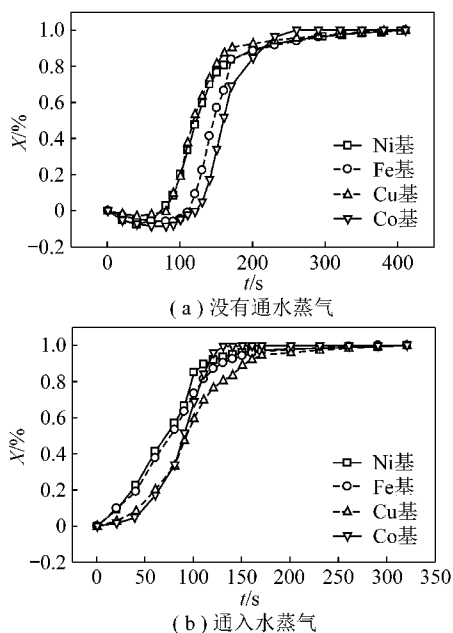


图 2 水蒸气的存在对积碳的影响

Fig. 2 Effect of steam on carbon deposition

图 2 中纵坐标 X 定义为转化率, 其意义是反应物的即时质量失重与整个反应初始质量损失之比, 即

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

式中, m_0 为样初始质量; m_∞ 为应结束时试样质量; m_t 为 t 时刻的试样质量。

图 2(a) 中在反应的开始阶段, 样品的转化率 X

出现不同程度的下降, 这是由于载氧体表面的积碳和空气发生反应缘故。对 4 条曲线的失重段进行比较, Co 基载氧体的失重程度最大, 然后是 Fe 和 Ni 基载氧体, 失重程度最小的是 Cu 基载氧体, 这和 4 种载氧体在 CO 气氛下的积碳热重曲线分析结果一致。Ni 基载氧体在 80 s 后迅速增重, 直至反应结束。而 Fe 基、Cu 基、Co 基载氧体分别在 101, 61, 91 s 后开始增重, 直至曲线先后达到平稳, 反应结束。

图 2(b) 中已经看不到反应初期的失重阶段。载氧体的质量从氧化反应的一开始就增加, 这对应着载氧体恢复晶格氧的过程。从这个角度来看, 已经可以说明 CO 还原金属载氧体时, 通入水蒸气可以有效地抑制积碳。

2.3 实验后载氧体的 XRD 分析

为了进一步研究载氧体与 CO 反应时, 水蒸气能否抑制积碳, 对两种情况下的管式炉实验所得样品进行了 XRD 衍射, 分析结果如图 3, 4 所示。

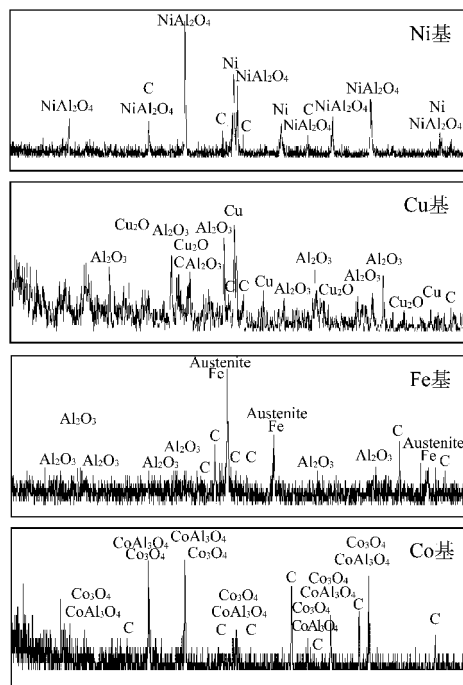


图 3 载氧体与 CO 在没有通入水蒸气的情况下反应产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of products of oxygen carriers reacting with CO without access to steam

通过对比, 可以很明显地看出区别, 即图 3 中 C 的特征峰在图 4 中已经消失, 这就说明在 CO 与载氧体发生反应时通入的水蒸气已经有效地抑制了积碳反应。

3 结 论

(1) 通过热重实验发现, 4 种载氧体在 CO 气氛

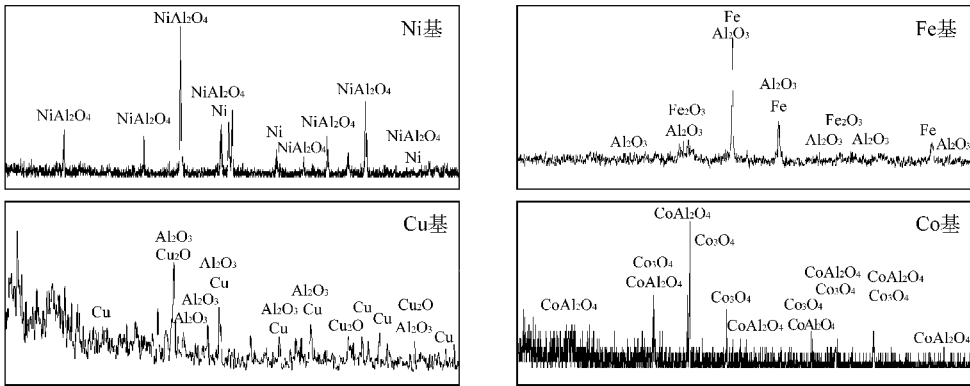


图4 载氧体与CO在通入水蒸气的情况下反应产物的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of products of oxygen carriers reacting with CO on feeding steam condition

下的还原反应均出现了不同程度的积碳现象,其中Cu基载氧体可以在一定程度上抑制积碳。这可能是由于Cu基载氧体在低温段和CO反应较其他3种载氧体快,该反应也比CO在该温度段的热分解迅速,从而降低了CO的浓度,抑制了CO的裂解反应,使积碳减少。

(2)比较两种情况下的管式炉实验所得样品的TG曲线,可以看到通水蒸气时,已没有反应初期的失重阶段。载氧体的质量从氧化反应的一开始就增加,这对应着载氧体恢复晶格氧的过程。由此可以说明CO还原金属载氧体时,通入水蒸气可以有效地抑制积碳。载氧体和CO反应,可能出现的反应生成物包括C和CO₂,这两种产物的反应路径完全取决于供氧量的多少或者CO的量,由于水蒸气和CO的反应是放热反应,所以该反应在低温时容易进行,这样添加水蒸气就会降低CO的浓度,相当于增加了氧的供给速度,因此抑制了积碳。

(3)对两种情况下的管式炉实验所得样品进行了XRD衍射,分析结果显示通水蒸气时C的特征峰已经消失,进一步说明在CO与载氧体发生反应的时候通入水蒸气可以有效地抑制积碳。

参考文献:

[1] Richter H, Knoche K. Reversibility of combustion processes [J]. ACS Symposium Series, 1983, 235 (1): 71-86.
 [2] 陈磊. 化学链燃烧技术中金属载氧体的理论与应用研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2010: 28-29.
 [3] Jin H, Ishida M. A novel gas turbine cycle with hydrogen-fueled chemical-looping combustion [J]. Int. J. of Hydrogen Energy, 2000, 25 (12): 1209-1215.
 [4] Ishida M, Jin H. A novel chemical-looping combustor without NO_x formation [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35 (7): 2469-2472.
 [5] Sung Real Son, Sang Done Kim. Chemical-looping combustion with inherent CO₂ separation in a circulating fluidized bed reactor [A].

Circulating Fluidized Bed Technology VIII, Proceedings of the 8th International Conference on Circulating Fluidized Beds [C]. Beijing: World Book Publishing Company, 2005: 623-629.

[6] 金红光, 洪慧, 韩涛. 化学链燃烧的能源环境系统研究进展 [J]. 科学通报, 2008, 53 (24): 2994-3005.
 Jin Hongguang, Hong Hui, Han Tao. Advances in energy and environmental systems of chemical-looping combustion technology [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53 (24): 2994-3005.
 [7] 姜江, 金晶, 段慧维, 等. 金属载氧体可持续循环能力特性研究 [J]. 工程热物理学报, 2009, 30 (3): 505-508.
 Jiang Jiang, Jin Jing, Duan Huiwei, et al. The sustainable capability research of the metal oxygen carrier [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30 (3): 505-508.
 [8] Corbella B M, de Diego, Garcia-Labiano L F, et al. Performance in a fixed-bed reactor of titania-supported nickel oxide as oxygen carriers for chemical-looping combustion of methane in multicycle tests [J]. Energy & Fuels, 2005, 19: 433-441.
 [9] Corbella B M, de Diego L F, Gracia-Labiano F, et al. Characterization study and five-cycle tests in a fixed-bed reactor of titaniasupported nickel oxide as oxygen carriers for the chemical-looping combustion of methane [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 5736-5803.
 [10] 王华, 何方. 熔融盐循环热载体无烟燃烧技术基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 107-108.
 [11] Jin H, Ishida M. A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2004, 83: 2411-2417.
 [12] Ryu H J, Bae D H, Jin G T. Effects on reduction temperature of oxygen-carrier particles on a fixed bed chemical-looping combustion [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2003, 20: 960-966.
 [13] Villa R, Cristiani C, Groppi G, et al. Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 204-205: 637-646.
 [14] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 668-676.
 [15] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. Fuel, 2006, 85: 736-747.