

化学链制氧技术中铜-锆氧载体的动力学分析

王 坤, 于庆波, 秦 勤, 李玖重, 王志美

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 化学链空气分离制氧是利用氧载体在脱氧反应器中脱氧-在吸氧反应器中吸氧、再生实现连续或间断制氧的新颖技术。本研究通过机械混合法制备铜-锆氧载体, 并对制备材料的物相组成、表面形貌及比表面积进行表征, 在 STA409PC 热重分析仪上采用程序升温法作相关机理探索, 分析气体流量、样品质量、升温速率、惰性载体添加比例对铜-锆氧载体脱氧和吸氧性能的影响。采用等转化率法求解活化能, 采用主曲线法确定动力学模型机理函数。结果表明, 所制备的铜-锆氧载体物相稳定, 没有烧结现象的发生, 随 ZrO_2 添加比例的增大, 制备氧载体的比表面积逐渐增大; 当气体流量大于 30 mL/min, 样品质量小于 10 mg 时, 氧载体的转化速率已不受样品传热和传质等内外扩散的影响; 随升温速率的增大及惰性载体添加比例的减小, 氧载体反应起始温度、最大反应速率出现温度及转化完全温度均向高温移动。等转化率法计算得到不同转化率下氧载体的活化能基本相同, 且不同惰性载体添加比例下活化能数值也相差不大; 氧载体脱氧和氧化反应都可用成核和核增长机理模型描述, 但模型中两种反应的级数不同, 前者为 3, 后者为 1.5。

关 键 词: 化学链制氧; 铜-锆氧载体; 机理实验; 分布活化能; 动力学模型

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Kinetics Analysis of Cu-Zr Oxygen Carrier for Chemical Looping Oxygen Production

WANG Kun, YU Qing-Bo, QIN Qin, LI Jiu-Chong, WANG Zhi-Mei

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Chemical looping oxygen production (CLOP) is a new air separation technology for producing oxygen. The features of CLOP are operation-simple, cost-effective and energy-extensive. The continuous or discontinuous oxygen production process is achieved by cycling of oxygen carriers between the reduction and oxidation reactors. In this study, the CuO/ZrO₂ oxygen carrier was prepared by mechanical mixing. BET, SEM and XRD were used to analyze the specific surface area, surface morphology and phases of oxygen carrier. The phases of oxygen carrier are only CuO and ZrO₂. There is no agglomeration in the surface of oxygen carrier. The BET values increase with the increase of weight ratio of binder. The mechanism experiments were carried out in STA409PC thermal analyzer and the temperature programmed thermogravimetry was used to investigate the effects of gas flow, sample mass, heating rate and weight ratio of binder on reduction and oxidation reactions. The results show that the CuO/ZrO₂ oxygen carrier has high reactivity of releasing and adsorbing oxygen. When the gases flows are higher than 30 mL/min and sample mass is less than 10 mg, the reaction rates are not controlled by the internal and external diffusion

收稿日期: 2013-06-22; 收到修改稿日期: 2013-08-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51274066); 东北大学研究生科研创新项目 (120602004); 教育部学术新人资助项目 (02080020203023)

National Natural Science Foundation of China (51274066); Postgraduate Innovation Foundation of NEU (120602004); Academic New Artist Ministry of Education Doctoral Post Graduate (02080020203023)

作者简介: 王 坤(1987-), 男, 博士研究生. E-mail: wangk_neu@126.com

通讯作者: 于庆波, 教授. E-mail: yuqb@smm.neu.edu.cn

through gas film around the particle. Besides the start and end points, all peaks of DTG curves of reduction-oxidation reactions move forward to high temperature with an increase heating rate. The time for overall conversion decreases with the increase of weight ratio of binder. Based on the experimental data, the kinetics of the CuO/ZrO₂ oxygen carrier was determined by the isoconversional model. The differences of distributed activation energy, calculated at different conversion ratios, are all very small. The reduction-oxidation reactions of CuO/ZrO₂ oxygen carrier are one-step and the mechanism functions can be explained by nucleation and nuclei growth theory. The kinetics equations of reduction and oxidation reaction are $f(\alpha)=3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$ and $f(\alpha)=1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$, respectively.

Key words: chemical looping oxygen production; oxygen carrier; mechanism experiment; distributed activation energy; kinetic mechanism

氧气是一种重要的工业原料,在冶金、化工、国防以及医疗保健行业有着广泛的应用。2011 年全球氧气的需求量为 955 亿立方米,并以每年约 6% 的速度增长,氧气产量已位居全球气体生产量的第二位。空气分离法是目前最主要的制氧技术,包括低温精馏、变压吸附和膜分离三种方式^[1],其中低温精馏氧气生产规模大、工艺流程复杂、生产成本低、能耗高(约为 0.4 kWh/m³);变压吸附仅适合小规模生产氧气,而且纯度较低(90%~95%),能耗约达 0.35 kWh/m³;膜分离的生产工艺相对简单,但其膜材料生产困难、成本高,能耗约为 0.4 kWh/m³^[2-3]。因此开发一种能耗低、成本低、设备简单、操作简便的氧气制取技术一直以来都是人们关注的重点。

化学链空气分离制氧(chemical looping oxygen production, CLOP)是 2010 年国际上提出的一种新的制氧技术,其能耗为 0.08 kWh/m³,仅为现有最先进低温精馏制氧能耗的 26%左右^[4]。CLOP 是基于化学链的思想提出的,其原理是利用氧载体在合适的温度和氧气分压下,发生氧脱耦反应生成氧气;当系统温度降低或氧分压增大时,氧载体发生吸氧反应,得以再生。化学链制氧的反应器分为脱氧反应器和吸氧反应器,氧载体在脱氧反应器中释放氧气,释放的氧气由下部通入的载气带出,载气可以为水蒸气或纯氧,也可以为工业烟气用以生产富氧气体;脱氧后的氧载体在吸氧反应器中与通入的空气发生反应、吸收空气中的氧得以再生。

化学链制氧技术的关键之一在于氧载体的研究,作者所在课题组已通过热力学分析的手段筛选出了热力学性质满足要求的金属氧化物,这些氧化物主要包括: CuO、Co₃O₄、Mn₂O₃、PbO₂、CrO₂、CeO₂、SrO₂等^[5]。Moghtaderi^[4]验证了利用 CuO、Co₃O₄和 Mn₂O₃ 制备氧载体用于化学制氧的可行性,这三种氧化物同时也是化学链燃烧及氧脱耦化学链燃烧技

术中常见的氧载体活性成分^[6-8]。实际应用中为了提高这些金属氧化物的抗烧结能力、反应性、循环稳定性、机械强度等性能,通常添加惰性载体并通过合适的方法制备成氧载体。常用的惰性载体主要包括: SiO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、YSZ、MgAl₂O₄等,机械混合、溶胶-凝胶、喷雾干燥、冷冻成粒、浸渍等是常见的氧载体制备方法^[9-11]。

相比与 Co₃O₄和 Mn₂O₃, CuO 具有最大的氧传递能力(0.1g O₂/g CuO, 0.03g O₂/g Mn₂O₃, 0.06g O₂/g Co₃O₄)。Gayán^[12]等在研究氧脱耦化学链燃烧的实验中,考察了铜基氧载体在 900、950 和 1000℃以及不同氧浓度下脱氧和吸氧的性能,结果表明温度越高铜基氧载体脱氧越快而氧化越慢,氧浓度越大氧载体脱氧越慢而氧化越快。Gayán 等^[13]还考察了不同制备工艺和添加不同惰性载体时铜基氧载体对脱氧和吸氧性能的影响,发现当采用 ZrO₂、sepiolite 和 SiO₂ 作为惰性载体时,铜基氧载体表现出了高的反应性和循环稳定性。

目前国内外关于 CLOP 的研究主要集中在氧载体选择的热力学分析、系统的构建、热力学过程模拟和氧载体性能的研究^[4-17],对氧载体脱氧和吸氧反应的动力学研究较少。而氧载体脱氧和吸氧反应的动力学参数是制氧系统反应器设计、工艺计算、过程模拟等过程必须参数。Sahir 等^[18]基于 Mattisson 等得出的铜基氧载体与石油焦在流化床内反应的实验数据分析了氧载体与固定燃料共存条件下的铜基氧载体脱氧反应的动力学参数,活化能求得为 280 kJ/mol,但化学链制氧过程中没有固定燃料的供应。本研究利用热重技术进行了铜基氧载体单独存在条件下脱氧和吸氧反应的机理实验,并在机理实验的数据基础之上,利用等转化率法和主曲线法对氧载体脱氧和吸氧反应的动力学参数加以求解。热重机理实验温度控制精确、样品质量变化测

量精确,并可通过调整气体流量消除样品传热和传质的影响,通过热重技术计算得到的动力学参数准确,可望对后续研究有较好的帮助。

1 实验方法

1.1 氧载体制备

为了提高CuO的抗烧结能力和反应性能,实验中选用ZrO₂作为惰性载体,采用机械混合法制备氧载体材料,制备过程中CuO和ZrO₂的质量比分别选用8:2、6:4和4:6。制备过程如下:首先将CuO和ZrO₂粉末(分析纯)以设计的质量比称取,加入质量分数为10%的石墨作为添加剂在玛瑙研钵中充分混合;之后加入适量的去离子水或酒精使之成为具有适当黏度的糊状物;然后压制成型并置于温度分别为80℃和120℃的干燥箱中分阶段干燥,干燥的时间分别为12 h和4 h;将干燥好的氧载体在马弗炉中烧结,烧结温度为950℃,烧结时间为6 h;最后通过破碎和筛分获得粒径为200~315 μm的氧载体颗粒^[19]。

1.2 制备样品表征

将制备的氧载体分别利用荷兰Panalytical公司的PW-3040/60型X射线衍射仪(XRD, CuKα),日本Superscan公司的SSX-550型扫描电镜(SEM)和美国Micromeritics公司的ASAP-2020型比表面积分析仪(BET)进行物性分析、表面形貌和比表面积测试。图1为不同ZrO₂质量比例下氧载体的XRD图谱,三种不同比例下氧载体的物相均由CuO和ZrO₂组成,惰性载体的添加比例并没有影响制备材料的物相,只对物质衍射峰的强度产生影响;物相中没有形成Cu-Zr的化合物而影响CuO的脱氧和吸氧能力^[20],表明了制备方法的稳定性。

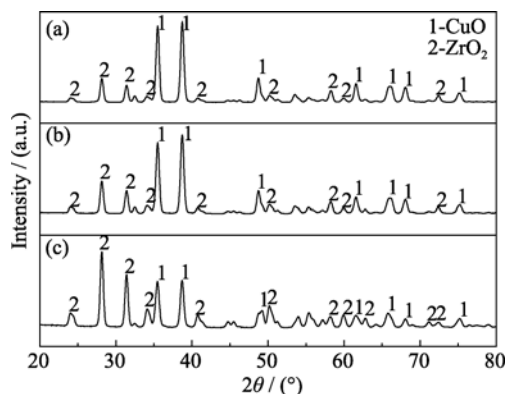


图1 添加不同比例ZrO₂所制备的氧载体XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of oxygen carrier under different ZrO₂ weight ratio
(a) 20wt% ZrO₂; (b) 40wt% ZrO₂; (c) 60wt% ZrO₂

图2为ZrO₂添加质量比为40%条件下氧载体的表面形貌,氧载体由CuO和ZrO₂颗粒相互粘结组成,颗粒中存在小的空隙,增加了颗粒的有效反应面积,提高了氧载体的反应性。由于氧载体经研钵研磨破碎筛选得到,导致氧载体表面相对粗糙,没有观测到氧载体表面烧结现象的发生。

通过比表面积分析仪所测的制备铜锆质量百分比为8:2、6:4和4:6的氧载体的比表面积分别为0.868、1.490和3.162 m²/g,所制备氧载体比表面积与Mattisson等^[21]通过冷冻成粒法制备的CuO/ZrO₂(铜锆质量百分比4:6)氧载体的比表面积(1.4 m²/g)相比,数值偏大。通过后续的热重实验可以看出氧载体在相对较低的比表面积条件下表现出了非常高的脱氧和吸氧速率,可以推测工业应用中可以将氧载体颗粒制备成蜂窝体或小球型态,以减少系统的压力损失。

1.3 实验流程

在STA409PC热重分析仪上采用程序升温法对氧载体的脱氧和吸氧性能加以研究并以此作为基础数据对动力学参数进行求解,升温速率分别为5、10、15、20和25℃/min。氮气作为氧载体脱氧时的载气,温度由室温升温至1000℃。氧载体的再生是在空气氛围下进行的,温度由室温升温至800℃。为减小反应气体由颗粒外表面向内部扩散的阻力,将少量样品均匀平铺于坩锅底面。

2 动力学分析方法

综合热分析仪自动采集不同时刻的样品质量,氧载体的转化率可通过下式计算。

氧载体脱氧反应转化率:

$$\alpha_{\text{red}} = \frac{m_{\text{ox}} - m}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (1)$$

氧载体氧化反应转化率:

$$\alpha_{\text{ox}} = 1 - \frac{m_{\text{ox}} - m}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (2)$$

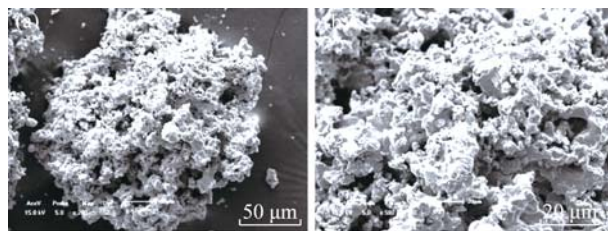


图2 不同放大倍数下制备载氧体的表面形貌
Fig. 2 The surface morphology of prepared oxygen carrier

式中, m 为反应过程中不同时刻氧载体质量(mg); m_{ox} 为氧载体充分氧化的质量(mg); m_{red} 为氧载体完全脱氧后的质量(mg)。

考虑惰性载体在脱氧和氧化过程中不参与化学反应, 实验过程中的质量变化主要是由于 CuO 脱氧变为 Cu₂O 或者 Cu₂O 氧化变为 CuO 引起的。



氧载体的转化速率可以通过转化率对反应时间的微分得到:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_{\text{O}_2})f(\alpha) \quad (4)$$

$$k(T, P_{\text{O}_2}) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

对于程序升温法有:

$$r = \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

式中, A 为指前因子(min^{-1}); β 为升温速率($^\circ\text{C}/\text{min}$); E_a 为不同转化率下的活化能(kJ/mol); R 为气体常数, 8.314(J/(mol·K))。

本文采用积分法求解动力学方程:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^\alpha \exp(-E/RT) dT = \frac{AE}{\beta R} P(\mu) \quad (7)$$

$$P(\mu) = \int_{\mu_r}^\infty \frac{\exp(-\mu)}{\mu^2} d\mu \quad (8)$$

$$\mu = \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

方程(8)很难得到解析解, 只能通过近似的方法得到近似解, Starink 温度积分近似是被全球热分析和量热组织(ICTAC)公认的一种精确的近似方法^[22-24]:

$$P(\mu) \cong \frac{\exp(-1.0008\mu - 0.312)}{\mu^{1.92}} \quad (10)$$

将公式(10)代入方程(7)可以得到:

$$\ln \frac{\beta}{T^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{RT} + C \quad (11)$$

式中, C 为常数, $\ln(\beta/T^{1.92})$ 对 $1/T$ 的图线应该为一条直线, 其斜率为 $-1.0008(E_a/R)$ 。

根据机理实验所得到的不同升温速率下转化率与温度的关系曲线即可得到不同转化率下的 E_a 。

根据计算得到的不同转化率下 E_a 值, 如果在误差允许的范围内有 E_a 基本不变, 则说明氧载体的失重和增重过程可以用单一的机理函数来描述。本文采用主曲线法来确定氧载体脱氧和吸氧反应的最概然机理函数, 对于合理的机理函数应有:

$$\frac{g(\alpha)}{g(\alpha_{0.5})} = \frac{P(\mu)}{P(\mu_{0.5})} \quad (12)$$

式中: $g(\alpha_{0.5})$ 为 $\alpha=0.5$ 时的 $g(\alpha)$; $P(\mu_{0.5})$ 为 $\alpha=0.5$ 时的 $P(\mu)$ 。

常见的气固反应机理函数如表 1 所示^[25-27], 对这些机理函数分别以 $g(\alpha)/g(\alpha_{0.5})$ 对 α 做图得一系列标准曲线, 再根据计算所得的活化能和实验数据中不同 α 处的 T , 即可求得 u , 然后以 $P(u)/P(u_{0.5})$ 对 α 作图, 得一系列实验曲线。如果在反应过程中实验曲线相互重合且都与某一机理函数的标准曲线重合, 则认为与实验曲线重合的那条标准曲线所对应的机理函数即为反应的机理函数。以所得到的机理函数 $g(\alpha)$ 对 $E_a P(u)/\beta R$ 做图, 用最小二乘法进行线性拟合, 由斜率可求得 A 。

表 1 常见的气固反应机理函数

Table 1 Common kinetic mechanism functions of solid-gas reaction

Number	Mechanisms	Symbol	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	1-dimensional diffusion	D ₁	$0.5\alpha^{-1}$	α^2
2	2-dimensional diffusion	D ₂	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
3	3-dimensional diffusion (cylinder)	D ₃	$1.5[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-(2/3)\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$
4	3-dimensional diffusion (sphere)	D ₄	$1.5(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
5	Nucleation and nuclei growth ($n=1$)	A ₁	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
6	Nucleation and nuclei growth ($n=1.5$)	A _{1.5}	$1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
7	Nucleation and nuclei growth ($n=2$)	A ₂	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
8	Nucleation and nuclei growth ($n=3$)	A ₃	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
9	Phase boundary reaction ($n=1$)	R ₁	$(1-\alpha)$	α
10	Phase boundary reaction ($n=2$)	R ₂	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
11	Phase boundary reaction ($n=3$)	R ₃	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
12	Power law ($n=1.5$)	C _{1.5}	$2(1-\alpha)^{3/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}$
13	Power law ($n=2$)	C ₂	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
14	Power law ($n=3$)	C ₃	$(1-\alpha)^3$	$0.5[(1-\alpha)^{-2}-1]$

3 结果及讨论

3.1 消除内外扩散实验

由于所制备的氧载体存在不同的比表面积和孔隙结构, 要获得准确的、通用的铜基氧载体的动力学方程, 必须消除实验过程中的内外扩散, 实验中所采用的坩埚直径为 6.8 mm, 高为 4 mm, 少量样品均匀平铺在坩埚的底面; 实验过程中较大的气体流量可以消除外扩散, 而小的样品质量有利于消除内扩散^[13]。

图 3 为相同质量下氧载体转化率随流量的变化。从图中可以看到, 当氮气流量高于 30 mL/min 时, 氧载体脱氧反应速率基本保持不变, 而当空气流量高于 20 mL/min 时, 氧载体氧化反应速率基本保持不变, 即当气体流量大于 30 mL/min 时, 氧载体的转化速率已不受样品传热和传质等外扩散因素的影响。

图 4 为相同流量下氧载体转化率随样品质量的变化, 从图中可以看到, 当样品质量小于 10 mg 时, 氧载体脱氧和氧化反应速率基本保持不变, 即认为当样品质量小于 10 mg 时, 氧载体的转化速率已不受样品传热和传质等内扩散因素的影响。

3.2 升温速率的影响

图 5 为升温速率对氧载体转化率的影响。从图中可以看出, 随升温速率的增加, 氧载体起始反应温度, 最大反应速率出现温度以及转化完全温度都

会往高温方向移动, 这预示着高温有利于氧载体脱氧和氧化反应的进行^[12]。对脱氧反应, 虽然随升温速率的增加反应整体往高温方向移动, 但是氧载体从开始反应到完全转化完成的时间相差不大。不同升温速率下

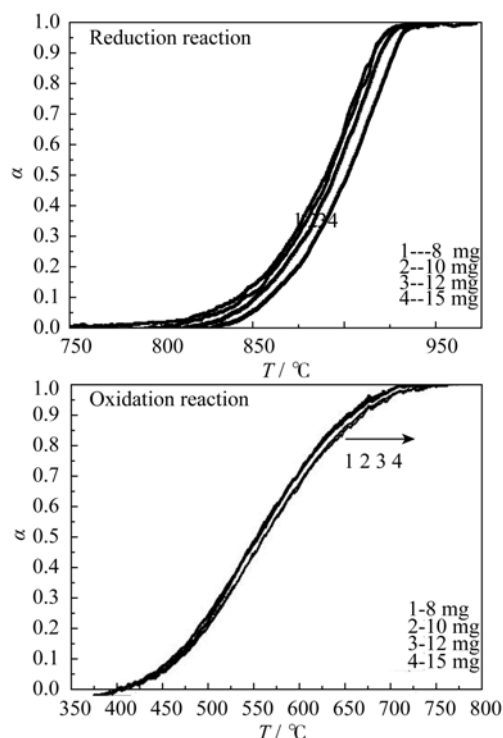


图 4 相同流量下氧载体转化率随样品质量的变化
Fig. 4 The conversion ratio of oxygen carrier under different sample masses

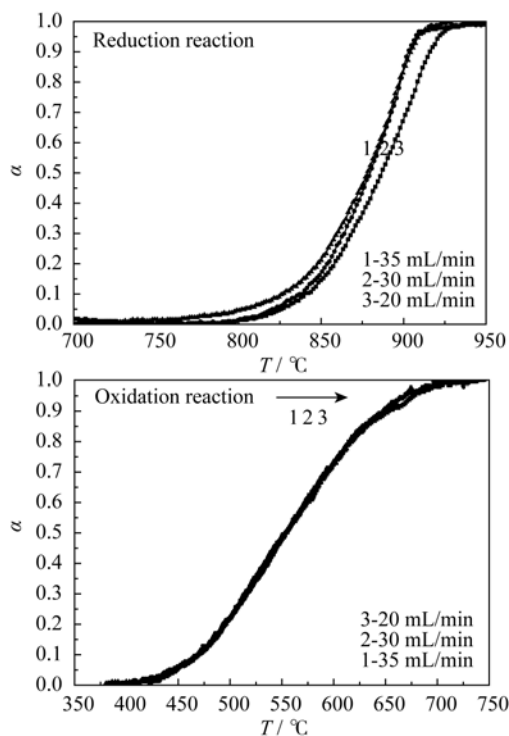


图 3 相同质量下氧载体转化率随流量的变化
Fig. 3 The conversion ratio of oxygen carrier under different gas flow rates

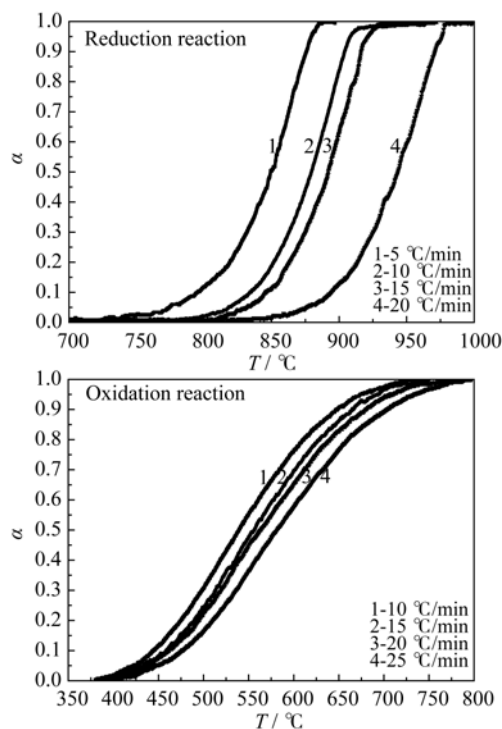


图 5 升温速率对氧载体转化率的影响
Fig. 5 The conversion ratio of oxygen carrier under different heating rates

的曲线形状相似,说明不同的升温速率并没有对脱氧和氧化反应的机理产生影响。

3.3 惰性载体添加比例的影响

图 6 为惰性载体添加比例对氧载体转化率的影响,从图中可以看到,随着惰性载体添加比例的增大氧载体达到完全转化的时间逐渐减小,这是因为在较高惰性载体添加比例的情况下,一方面由于制备氧载体的比表面积较大,氧载体具有较大的有效反应面积,另一方面由于 ZrO_2 的添加可有效阻止氧化铜和氧化亚铜晶粒的长大,抑制氧载体的烧结^[28]。但惰性载体添加比例高时,氧载体中的参与制氧反应的活性成分的量较小,这就意味着制备相同量氧气的情况下,氧载体的需求量增大,制氧设备的体积、载气的量等都需增加。在实际应用中应根据氧载体的烧结情况、反应速率、制备成本等问题,选择合适的惰性载体添加比例。

4 动力学模型

4.1 活化能计算

以得到的不同升温速率下的热重实验数据为基础,在转化率为 0.2~0.8 之间,求解同一转化率下 $\ln(\beta/T^{1.92})$ 和 $1/T$ 的值,并对 $\ln(\beta/T^{1.92})$ 和 $1/T$ 进行线性拟合如图 7 所示。从图中可以看出拟合直线具有较高的线性相关度,证明所选 Starink 近似方法具

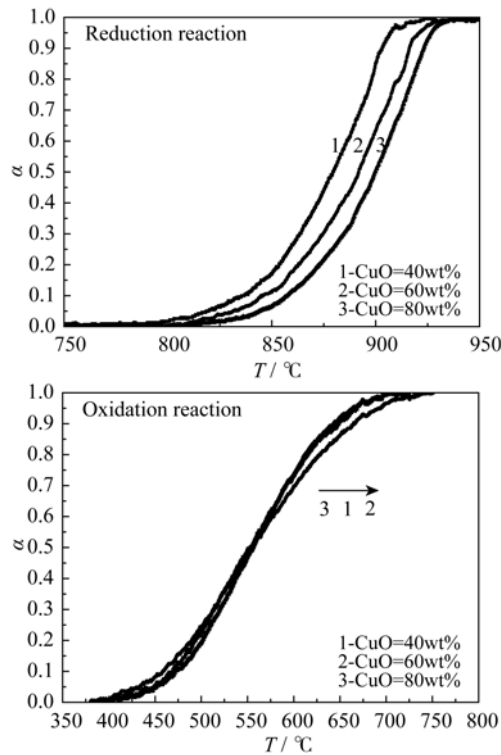


图 6 惰性载体添加比例对氧载体转化率的影响
Fig. 6 The conversion ratio of oxygen carrier under different ZrO_2 weight ratios

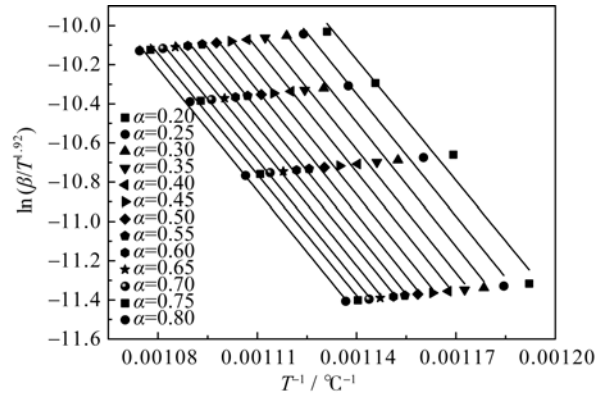


图 7 20wt% ZrO_2 下脱氧过程 $\ln(\beta/T^{1.92})$ 和 $1/T$ 拟合结果
Fig. 7 Trends of $\ln(\beta/T^k)$ and $1/T$ under 20wt% ZrO_2 and different α

有较高的正确度^[22-23],并且所得各直线的斜率相差不大,根据所拟合曲线的斜率计算得到对应转化率下的活化能如表 2 所示。

从活化能计算的结果可以看出,不同转化率下计算得到的活化能基本相同,都集中在平均值左右。并且不同惰性载体添加比例下计算得到的活化能数值也相差不大。

4.2 动力学机理函数确定

本研究采用主曲线法来确定脱氧和氧化反应的动力学机理函数^[26]。根据表 1 中不同的机理函数以 $g(\alpha)/g(\alpha_{0.5})$ 对 α 做图得一系列标准曲线,再根据计算所得的活化能和实验数据中不同 α 处的 T ,即可求得 u ,然后以 $P(u)/P(u_{0.5})$ 对 α 作图。不同惰性载体添加比例下脱氧和氧化反应 $g(\alpha)/g(\alpha_{0.5})$ 和 $P(u)/P(u_{0.5})$ 与 α 的关系曲线如图 8 和 9 所示。

从图 8 和 9 可以看出不同升温速率下氧载体脱氧反应的实验曲线与动力学机理函数 8 的标准曲线吻合较好;对于氧化反应,实验曲线与动力学机理函数 6、9 和 10 的标准曲线吻合较好。结合图 3、图 4 和图 5 中脱氧/氧化过程失重/增重曲线的形状(S 型曲线)可以判定脱氧和氧化反应的机理函数类型为成核和核增长模型^[18]。此类模型的通式可以写成: $f(\alpha)=n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$; $g(\alpha)=(- \ln(1-\alpha))^{1/n}$ 。脱氧反应的机理函数为: $f(\alpha)=3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$ 。氧化反应的机理函数为: $f(\alpha)=1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$ 。

表 2 计算得到活化能(kJ/mol)			
Table 2 The values of E_a (kJ/mol)			
ZrO_2	20wt%	40wt%	60wt%
Reduction	163.27±2.36	152.94±5.12	160.37±4.04
Oxidation	38.52±2.23	37.74±3.45	42.24±2.25

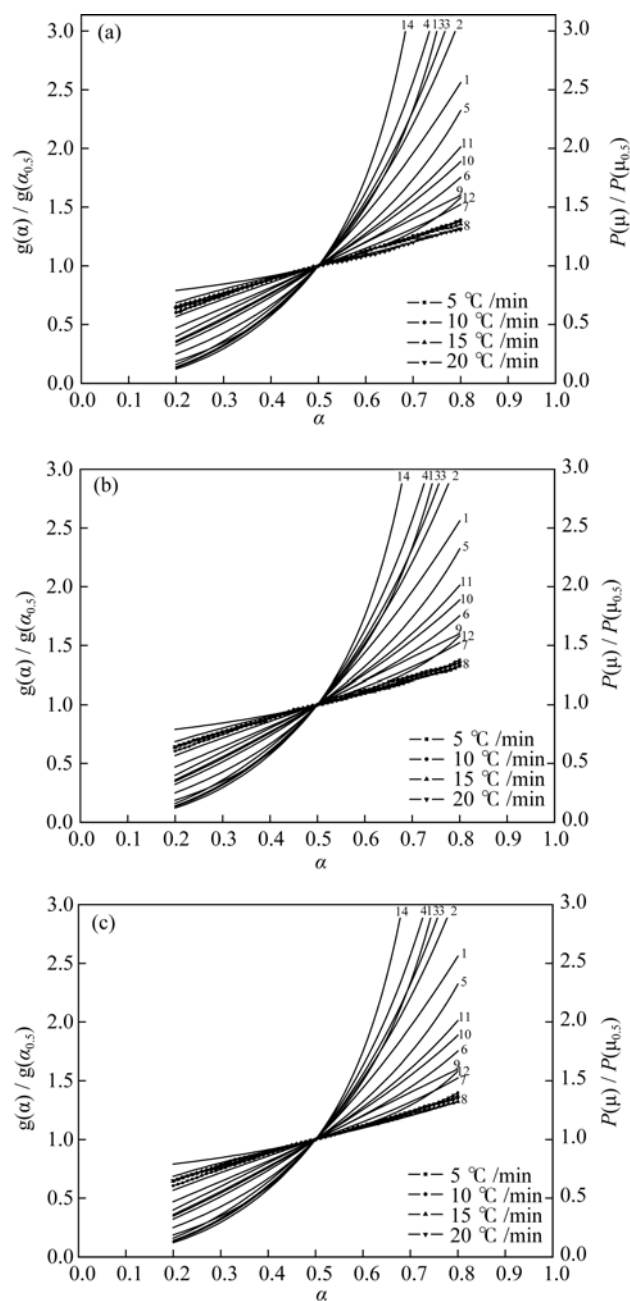


图8 脱氧反应的 $g(\alpha)/g(\alpha_{0.5})$ 和 $P(u)/P(u_{0.5})$ 与 α 的关系曲线
Fig. 8 The trends of $P(u)/P(u_{0.5})$ and α under different heating rates and the trends of $g(\alpha)/g(\alpha_{0.5})$ and α using 14 common mechanism functions

5 结论

1) 机械混合法制备的 CuO/ZrO_2 载氧体物相稳定, 没有形成 Cu-Zr 的化合物; 制备载氧体没有烧结现象的发生; 随 ZrO_2 添加比例的增大, 制备载氧体的比表面积逐渐增大。

2) 采用热重分析的手段研究了铜-锆载氧体脱氧和氧化反应在不同 ZrO_2 添加比例及不同升温速率下的反应特性, 随惰性载体添加比例的增大载氧体达到完全转化的时间逐渐减小; 随升温

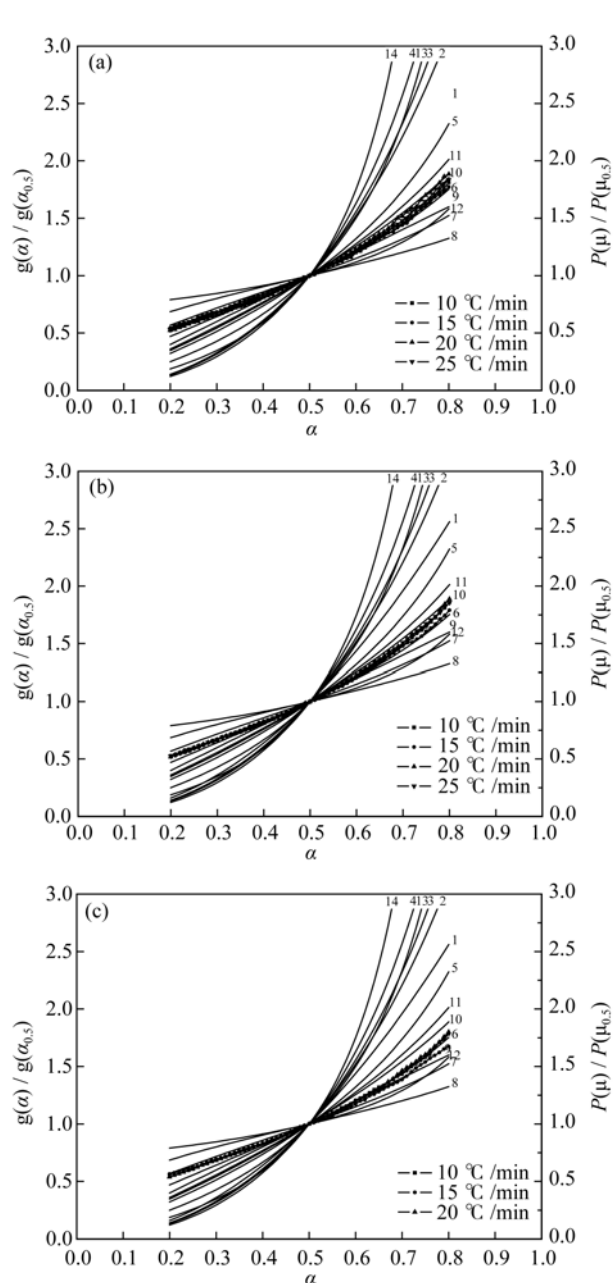


图9 氧化反应的 $g(\alpha)/g(\alpha_{0.5})$ 和 $P(u)/P(u_{0.5})$ 与 α 的关系曲线
Fig. 9 The trends of $P(u)/P(u_{0.5})$ and α under different heating rates and the trends of $g(\alpha)/g(\alpha_{0.5})$ and α using 14 common mechanism functions

速率的增加, 载氧体反应起始温度、最大反应速率出现温度以及转化完全温度都会往高温方向移动。

3) 利用等转化率法和主曲线法求得了反应的活化能及动力学机理函数, 不同转化率下载氧体的活化能基本相同, 且不同惰性载体添加比例下活化能数值也相差不大; 载氧体脱氧和氧化反应都可用成核和核增长机理模型描述:

$$\text{脱氧反应: } f(\alpha) = 3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$$

$$\text{氧化反应: } f(\alpha) = 1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$$

参考文献:

- [1] HASHIM S S, MOHAMED A R, BHATIA S. Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation. *Renew Sust. Energ. Rev.*, 2011, **15**(2): 1284–1293.
- [2] HONG J, CHAUDHRY G, BRISSON J G, *et al.* Analysis of oxy-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor. *Energy*, 2009, **34**: 1332–1340.
- [3] JEE J G, KIM M B, LEE C H. Pressure swing adsorption processes to purify oxygen using a carbon molecular sieve. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, **60**: 869–882.
- [4] MOGHTADERI B. Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures. *Energy Fuel*, 2010, **24**: 190–198.
- [5] WANG K, YU Q, QIN Q. The thermodynamic method for selecting oxygen carriers used for chemical looping air separation. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, **112**(2): 747–753.
- [6] MATTISSON T, JOHANSSON M, LYNGFELT A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel*, 2006, **85**(5/6): 736–747.
- [7] FOSSDAL A, BAKKEN E, OYE B A, *et al.* Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, **5**(3): 483–488.
- [8] SHEN L, ZHENG M, XIAO J, *et al.* A mechanistic investigation of a calcium-based oxygen carrier for chemical looping combustion. *Combust Flame*, 2008, **154**(3): 489–506.
- [9] LIU S, LEE D, LIU M, *et al.* Selection and application of binders for CaSO₄ oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Energy Fuels*, 2010, **24**(12): 6675–6681.
- [10] LINDERHOLM C, ABAD A, MATTISSON T, *et al.* 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**(4): 520–530.
- [11] KOLBITSCH P, BOLHAR-NORDENKAMPF J, PROLL T, *et al.* Comparison of two Ni-based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**: 5542–5547.
- [12] ADÁNEZ-RUBIO I, GAYÁN P, GARCÍA-LABIANO F, *et al.* Development of CuO-based oxygen-carrier materials suitable for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process. *Energy Procedia*, 2011, **4**: 417–424.
- [13] GAYÁN P, ADÁNEZ-RUBIO I, ABAD A, *et al.* Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process. *Fuel*, 2012, **96**(1): 226–238.
- [14] SHAH K, MOGHTADERI B, ZANGANEH J, *et al.* Integration options for novel chemical looping air separation (ICLAS) process for oxygen production in oxy-fuel coal fired power plants. *Fuel*, 2013, **107**: 356–370.
- [15] SHAH K, MOGHTADERI B, WALL T. Effect of flue gas impurities on the performance of a chemical looping based air separation process for oxy-fuel combustion. *Fuel*, 2013, **103**: 932–942.
- [16] WANG KUN, YU QING-BO, XIE HUA-QING, *et al.* Properties of Cu-based oxygen carrier used for chemical looping oxygen production. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(10): 1115–1120.
- [17] WANG K, YU Q B, QIN Q, *et al.* Feasibility study for copper/zirconium oxides as oxygen carrier in chemical looping air separation (CLAS). *Advanced Materials Research*, 2013, **683**: 479–483.
- [18] SAHIR A H, SOHN H Y, LEION H, *et al.* Rate analysis of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for solid fuels. *Energy Fuels*, 2012, **26**(7): 4395–4404.
- [19] WANG KUN, YU QING-BO, QIN QIN, *et al.* Experimental study of chemical looping air separation technology using Cu-based oxygen carrier. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, **34**(1): 107–110.
- [20] HOSSAIN M M, DE LASA H I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations—a review. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, **63**(18): 4433–4451.
- [21] MATTISSON T, LEION H, LYNGFELT A. Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO₂ with petroleum coke. *Fuel*, 2009, **88**: 683–690.
- [22] VYAZOVKINA S, BURNHAMB A K, CRIADOC J M, *et al.* ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta*, 2011, **520**(1/2): 1–19.
- [23] STARINK M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim Acta*, 2003, **404**(1/2): 163–176.
- [24] GARCIA-LABIANO F, DE DIEGO L F, ADÁNEZ J, *et al.* Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**(26): 8168–8177.
- [25] LI P, YU Q B, QIN Q, *et al.* Adaptability of coal gasification in molten blast furnace slag on coal samples and granularities. *Energy Fuels*, 2011, **25**(12): 5678–5682.
- [26] DUAN YUN, LI JIE, LIU YU-WEN, *et al.* Kinetic analysis on the thermal decomposition of bagasse by iso-conversional method. *Biomass Chemical Engineering*, 2010, **44**(5): 25–29.
- [27] XU L, WANG J, LI Z S, *et al.* Experimental study of cement-supported CuO oxygen carriers in chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Energy Fuels*, 2013, **27**(3): 1522–1530.