

文章编号: 0253-2409(2016)03-0349-08

基于层状氢氧化物衍生复合氧载体的 生物质化学链气化实验研究

魏国强¹, 何方^{1,*}, 赵增立¹, 赵伟娜², 黄振¹,
郑安庆¹, 赵坤¹, 冯宜鹏¹, 李海滨¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 广东机电职业技术学院, 广东 广州 510515)

摘要: 通过低饱和共沉淀法合成了类水滑石结构的层状氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)前驱体,经煅烧获得衍生Cu/Al/Zn、Cu/Al/Ni、Cu/Al/Ni/Zn高分散复合氧载体。采用XRD、XRF、H₂-TPR、SEM及BET等分析手段对氧载体的结构及反应性能进行了表征,并通过固定床反应器开展了氧载体与生物质化学链气化实验。结果表明,合成的三种前驱体都具有典型的水滑石特征衍射峰,且层板稳定。Cu/Al/Zn前驱体层间厚度为0.264 2 nm, Ni²⁺引入后,层间距减小。前驱体煅烧后形成的复合氧载体中元素含量与制备试剂基本一致。氧载体中Zn、Ni元素的引入可提升CuO的反应活性,降低H₂还原的反应温度,Zn元素与Cu具有更好的协同作用。Cu/Al/Ni/Zn氧载体在固定床化学链气化中具有较好的碳转化率和气体产率,其碳转化率为82.03%。反应后氧载体比表面积为5.995 m²/g,具有较好的可再生性与抗烧结性,是生物质化学链气化反应较为理想的氧载体。

关键词: 层状氢氧化物; 水滑石; 化学链气化; 氧载体; 生物质

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A

Chemical looping gasification of biomass based on the oxygen carrier derived from the layered double hydroxide (LDH) precursor

WEI Guo-qiang¹, HE Fang^{1,*}, ZHAO Zeng-li¹, ZHAO Wei-na², HUANG Zhen¹,
ZHENG An-qing¹, ZHAO Kun¹, FENG Yi-peng¹, LI Hai-bin¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion,
Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Mechanical & Electrical College, Guangzhou 510515, China)

Abstract: Layered double hydroxide (LDH) precursors with different metal elements were prepared by co-precipitation method at constant pH value; highly dispersed Cu/Al/Zn, Cu/Al/Ni and Cu/Al/Ni/Zn mixed metal oxygen carriers were obtained by calculation of the corresponding precursors. These oxygen carriers were characterized by XRD, XRF, H₂-TPR, SEM and nitrogen adsorption and their activity in the chemical looping gasification (CLG) of biomass was investigated in a fixed bed reactor. The results indicated that typical hydrotalcite structure appears in the three precursors with stable layer board. The interlayer spacing of Cu/Al/Zn precursor is 0.264 2 nm, larger than that of the Cu/Al/Ni precursor. The oxygen carriers derived from the corresponding precursors display similar elements contents as the preparation reagents. Due to the synergy among various metals, the Cu/Al/Ni/Zn oxygen carrier shows the highest reaction activity and anti-sintering ability. The addition of Ni and Zn has a positive effect on the activity of CuO and reduce its reduction temperature; Zn shows a better synergistic effect than Ni with Cu. The carbon conversion reaches 82.03% for the CLG of biomass with Cu/Al/Ni/Zn as oxygen carrier; the surface area of Cu/Al/Ni/Zn remanis 5.995 m²/g after the CLG reaction, suggesting that it could be an ideal candidate for the CLG of biomass.

Key words: layered double hydroxide; hydrotalcite; chemical looping gasification; oxygen carrier; biomass

由德国科学家 Richter 1983 年提出的化学链燃烧技术 (Chemical looping combustion) 是一种新颖

的燃烧方式^[1]。该技术采用氧载体中晶格氧代替分子氧为燃料提供氧源实现燃烧过程,燃料不与空

Received: 2015-08-23; Revised: 2015-11-30.

* Corresponding author. E-mail: hefang@ms.giec.ac.cn.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (51406214) and the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2015A020215023).

国家自然科学基金(51406214)和广东省科技计划项目(2015A020215023)资助

气直接接触,提高了能量利用效率,具有内分离的 CO_2 特性,可避免 NO_x 等污染物的生成。由化学链燃烧技术衍生的化学链气化技术(Cheical looping gasification, CLG)因具有成本低、热值高,焦油含量低等优点也成为当前研究的热点^[2,3]。

化学链气化技术采用氧载体中的晶格氧代替纯氧或水蒸气等气化剂实现燃料的气化过程。氧载体在反应过程中既传递了晶格氧,又传递了反应生成的热量,是整个过程中最重要的因素。当前研究较多的氧载体主要集中在Ni、Fe、Cu、Co、 M_n 和 C_d 等金属的单一或混合氧化物^[4-7]。其中,单一金属氧化物中镍基氧载体反应活性高、耐高温、载氧量大,但其价格高,对环境有害,并且积炭严重;铜基氧载体具有较高的活性,但易烧结;铁基、锰基氧载体价格低廉,但载氧能力差。而复合金属氧化物可以通过不同金属的协同作用来提高氧载体的反应性能,如Adáñez-Rubio等^[8]报道了Cu-Ni/ Al_2O_3 复合金属氧化物氧载体,认为Cu和Ni之间能相互协同使得氧载体在高温下产生很高的活性和较大的载氧能力;Siriwardane等^[9]制备了CuO- Fe_2O_3 / Al_2O_3 氧载体,并在流化床中考察了其化学链燃烧性能,结果表明,该复合氧载体在25次测试中显示出优异的反应性能,没有烧结现象出现。Li等^[10]制备并测试了 CeO_2 - Fe_2O_3 、 CeO_2 - ZrO_2 等多种复合金属氧载体,XRD测试显示, Fe_2O_3 颗粒能很好地分散在 ZrO_2 表面, CeO_2 - ZrO_2 可形成Ce-Zr固溶体。实验结果证实,复合金属氧载体具有较高的催化活性和结构稳定性。

在复合氧载体的制备过程中,需加入不同的金属以及惰性载体如 Al_2O_3 、 SiO_2 等来提高材料的抗烧结性和机械性能,但传统的添加方式如机械混合、浸渍等很难达到满意的分散度,而稳定的活性分散对氧载体性能至关重要。

层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)是水滑石(Hydrotalcite, HT)和类水滑石化合物(Hydrotalcite-Like Compounds, HTLCs)的统称,是由一种或是两种以上金属元素组成的具有特殊结构和性能的层状氢氧化物材料,其通式为 $[(\text{M}^{2+})_n(\text{M}^{3+})_m(\text{OH})_{2(n+m)}]^{m+}[(\text{A}^-)_{m/x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$,其中, M^{2+} 是二价金属阳离子, M^{3+} 是三价金属离子,位于主层板上八面体空隙中; A^- 为阴离子,位于层间; m 是三价金属阳离子物质的量与总的金属阳离子物质的量之比; y 是层间水分子数^[11],示意图见图1。LDH受热分解,在一定温度下可脱除层间水、层间 CO_3^{2-} 、 OH^- 等,形成高分散性复合金属

氧化物,表现出优异的催化性能,已在催化剂或催化剂载体等领域得到了广泛应用^[12]。此外,当前已有研究表明,基于LDH衍生复合金属氧载体可用于化学链反应过程,Song等^[13]研究发现,基于水滑石结构衍生Cu/Al氧载体具有高分散性、高反应活性和稳定性,能在化学链氧解耦过程中多次稳定地释放和存储晶格氧,可用于清洁能源的制备与 CO_2 的捕集。但文献没有对该类型氧载体与固体燃料(如生物质)的化学链反应性能开展更为深入的研究。

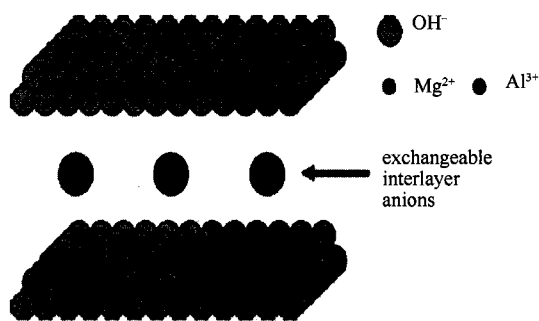


图1 镁铝水滑石结构示意图
Figure 1 Structure of hydrotalcite

基于以上研究现状,研究拟通过合成类水滑石结构前驱体来制备高分散性复合金属氧载体,并采用XRD、SEM、XRF、BET、 H_2 -TPR等多种分析方法对其晶型形貌、元素含量、比表面积以及晶格氧释放性能进行表征。同时,在固定床反应器中进一步考察氧载体与生物质的化学链气化反应性能。

1 实验部分

1.1 氧载体制备方法

通过低饱和共沉淀法合成Cu、Al、Ni金属的层状氢氧化物前驱体,在室温条件下,将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 按原子物质的量比1:1:1:1分别配成Cu/Al/Ni、Cu/Al/Zn、Cu/Al/Ni/Zn三种混合硝酸盐溶液,溶液浓度为1 mol/L;将NaOH(分析纯)、 Na_2CO_3 (分析纯)按物质的量比1:1混合加去离子水配成1 mol/L混合碱溶液。在三口瓶中预先注入100 mL去离子水,在剧烈搅拌条件下,采用恒压进液漏斗分别将混合硝酸盐溶液以和混合碱液逐滴加入三口瓶中,保持体系pH值在 9.6 ± 0.1 ,滴定完毕后,停止搅拌,陈化24 h,经过滤洗涤后,在60℃空气气氛中烘干24 h,得到不同金属的层状氢氧化物前驱体,将相应前驱体置于马弗炉中,在950℃条件下煅烧6 h即可得到Cu/Al/Ni、Cu/Al/Zn、Cu/Al/Ni/Zn三种复合金属氧载体。此

外,采用 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 分析纯,按质量比为 7:3 混合研磨均匀后于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h,作为化学链气对比氧载体。

1.2 氧载体表征

前驱体及反应前后氧载体的物相分析(XRD)使用了荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪,Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA, $5^\circ\sim 90^\circ$ 扫描,扫描速率 $0.00167(^\circ)/\text{S}$ 。采用 PANalytical B.V. 公司的波长色散 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定氧载体元素含量,仪器型号 AXIOSmAX-PETRO;采用美国康塔仪器公司全自动比表面积与孔径分析仪(BET,型号:ASIQMO002-2)测定反应前后氧载体比表面积,预脱气温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$,时间 8 h。氧载体的微观形貌(SEM)使用日立 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜来完成。 H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)是在美国 Quantachrome 公司的 CPB-1 全自动程序升温化学吸附分析仪上进行测定。称取 50 mg 的氧载体,先在恒温 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下用 He 吹扫 30 min,待温度降至室温,以 $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $950\text{ }^\circ\text{C}$,气体为 $5\%\text{ H}_2+\text{He}$,流量 $120\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3 固定床生物质化学链气化实验

为进一步研究合成氧载体与生物质化学链气化反应性能,在固定床反应器中开展生物质化学链气化实验。将松木颗粒在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 8 h,取出后放入研钵研磨成木粉,按质量比 5:5 将氧载体与木粉在研钵中研磨混合均匀,放入刚玉坩埚中。固定床反应器为横式管式炉结构,中心设有石英管。实验时预先将存有反应物的坩埚置于反应管的边缘,盖上密封塞,开始通入 N_2 置换管中空气,同时开始升温,设定反应温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$,待反应温度达到设定温度时,通过密封塞中心的连杆将反应坩埚推入核心反应区,生物质与氧载体开始反应,反应时间为 32 min,反应尾气经除尘、除焦油、水洗、干燥后采用气袋收集,用气相色谱分析气体组成。反应后氧载体在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下采用空气再生,恢复晶格氧,再生时间为 20 min。

2 结果与讨论

2.1 前驱体及氧载体的 XRD 表征

对合成层状氢氧化物前驱体及其煅烧后产物氧载体作 XRD 表征,分析晶型结构,具体见图 2。对应晶胞参数见表 1。由图 2 可知,曲线 a、b、c 三个前驱体都具有典型的水滑石特征衍射峰,且基线平稳,衍射强度较高,表明样品结晶度高,规整性

好^[14]。在曲线 a 中反应水滑石层状结构的特征衍射峰(003)、(006)、(009)分别对应于 11.56° 、 23.49° 、 34.55° ,与文献报道中基本一致^[15],其层间距的大小可由对应衍射峰 d_{003} 的值表示。晶胞参数 a 表示相邻两六方晶胞中金属离子间的距离, c 与层厚度及层间距离有关^[16]。由表 1 中相关参数可知,Cu/Al/Zn 层状氢氧化物前驱体的层间厚度约为 0.2642 nm 。随着 Ni 元素的引入,替代 Zn 元素后,从前驱体 b 的衍射峰(003)、(006)、(009)对应的角度及衍射峰强度几乎没有变化,说明 Cu/Al/Ni 前驱体仍然较好地保持了水滑石层状结构,但前驱体 b 的 XRD 谱图衍射峰宽度较宽,结晶性有所下降,可能是部分 CO_3^{2-} 或 OH^- 在层间与 Ni^{2+} 的结合性有所下降,其层间厚度减少到 0.2632 nm ,相邻两六方晶胞中金属离子间的距离也有所减小。而在前驱体 c 中,XRD 谱图也存在典型的水滑石特征衍射峰(003)、(006)、(009)、(110)、(113)晶面的衍射峰都非常明显,角度之间没有偏移,表明层间离子主要为 CO_3^{2-} 或 OH^- ,未引入杂质离子,而衍射峰宽度及层间距介于前驱体 a 与 c 之间,即 Zn、Ni 离子复合引入后,前驱体的结晶性及层间距在前驱体 a 与 c 之间。

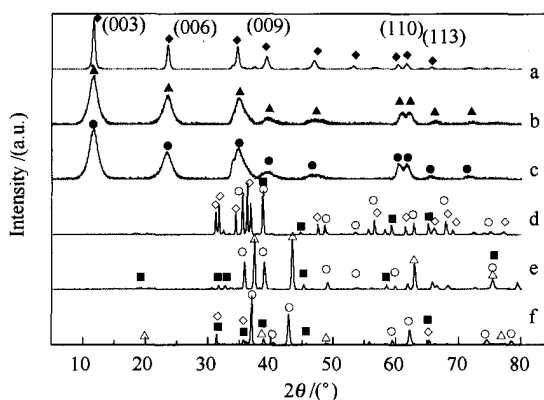


图2 前驱体及煅烧后产物氧载体的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of the LDH precursor and oxygen carriers

- a: Cu/Al/Zn LDH; b: Cu/Al/Ni LDH;
c: Cu/Al/Ni/Zn LDH; d: Cu/Al/Zn oxygen carrier;
e: Cu/Al/Ni oxygen carrier; f: Cu/Al/Ni/Zn oxygen carrier
◆: Cu/Al/Zn LDH; ▲: Cu/Al/Ni LDH; ●: Cu/Al/Ni/Zn LDH;
○: CuO; ■: Al_2O_3 ; △: NiO; ◇: ZnO

三种前驱体经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 6 h 后,水滑石前驱体结构破坏,形成高分散性的复合氧化物。由图 2 还可知,Cu/Al/Zn 前驱体转化为 CuO (01-089-5897)、 Al_2O_3 (01-086-1410)、 ZnO (01-089-

7102) 复合氧化物, Cu/Al/Ni 前驱体转化为 CuO (00-048-1548)、Al₂O₃ (00-047-1292)、NiO (01-089-7130) 的复合氧化物, Cu/Al/Ni/Zn 前驱体主要产物为 CuO (01-078-0428)、Al₂O₃ (00-037-1462)、ZnO (00-021-1486)、NiO (01-075-0197) 的复合氧化物。

表 1 氧载体前驱体晶胞参数

Table 1 Cell parameters of the oxygen carrier precursors

Cell parameter	Cu/Al/Zn LDH	Cu/Al/Ni LDH	Cu/Al/Ni/Zn LDH
a	3.072 0	3.054 0	3.063
b	3.072 0	3.054 0	3.063
c	22.620	22.966 0	22.713
d ₀₀₃ /nm	0.264 2	0.263 2	0.263 7
d ₀₀₆ /nm	0.228 7	0.194 0	0.211 4
d ₀₀₉ /nm	0.171 7	0.152 6	0.162 2
d ₁₁₀ /nm	0.153 6	0.141 8	0.147 7
Cell volume (10 ⁶ /pm ³)	183.56	185.50	184.53

2.2 前驱体及氧载体的 XRF 分析

为测定合成类水滑石结构前驱体及煅烧后氧载体的元素含量,采用 XRF 对氧载体样品进行分析,分别称取 3 g 样品,置于测试杯内,底部采用透明树脂膜密封,样品均匀平铺于测试杯底部,放入测试仪器测量,结果见表 2。

由表 2 可知,合成的 Cu/Al/Zn 前驱体中 Cu、Al、Zn 三种元素的含量分别为 17.75%、7.831%、18.15%,换算为物质的量比为 0.28:0.29:0.28,基本接近制备前试剂的添加量,表明在制备前驱体过程中,Cu/Al/Zn 三种元素损失较少。相应地,Cu/Al/Ni 前驱体及 Cu/Al/Ni/Zn 前驱体中 Cu、Al、Ni、Zn 元素组成比例基本与制备前试剂添加量一致。三种前驱体中氧元素的含量较多,主要与 C 或 H 元素形成层间 CO₃²⁻、OH⁻。此外,三种前驱体中还含有 Na、Ca、Si、Fe、Mn 等元素,其中,钠元素主要来源于制备过程中 NaOH 或 Na₂CO₃,而其他元素可能来源于测试杯底部的透明树脂膜,因其含量较少,部分起到惰性载体的作用,对生物质化学链气化反应过程影响很小,可以忽略。

前驱体经煅烧后 Cu、Al、Zn 元素相对含量的变化较大,主要原因为层状氢氧化物遭到破坏,层间 CO₃²⁻、OH⁻以 H₂O、CO₂ 气体形式逸出。Al₂O₃ 可以作为高分散性惰性组分,可以起到增加载体机械强度及抗烧结性的作用。C 元素在煅烧中以 CO₂ 气体形式逸出。

前驱体经煅烧后 Cu、Al、Zn 元素相对含量的变化较大,主要原因为层状氢氧化物遭到破坏,层间 CO₃²⁻、OH⁻以 H₂O、CO₂ 气体形式逸出。Al₂O₃ 可以作为高分散性惰性组分,可以起到增加载体机械强度及抗烧结性的作用。C 元素在煅烧中以 CO₂ 气体形式逸出。

表 2 层状氢氧化物前驱体及相应氧载体的元素分析

Table 2 Elemental analysis of the LDH precursors and corresponding oxygen carrier

	Content w/%					
	Cu/Al/Zn LDH	Cu/Al/Zn OC	Cu/Al/Ni LDH	Cu/Al/Ni OC	Cu/Al/Ni/Zn LDH	Cu/Al/Ni/Zn OC
O	43.1	27.91	48.72	23.59	59.74	26.22
Zn	18.15	22.56	0.026 5	0.028 4	8.865	18.29
Cu	17.75	21.52	15.7	30.27	8.133	17.06
Na	6.147	13.56	6.383	8.64	3.524	7.373
Al	7.831	13.4	5.362	11.66	1.947	9.973
Ni	0.715	0.937 4	16.91	33.72	9.81	20.71
C	6.216	-	6.834	-	7.925	-
Ca	0.021	0.028	0.017	0.084	0.012	0.033
Si	0.015	0.023	0.012	0.470	0.007	0.234
Fe	0.014	0.019	0.012	0.037	0.008	0.021
Mn	0.015	0.015	0.006	0.018	0.009	0.017

note: “-” means the element was undetected

2.3 合成氧载体的 H₂-TPR 表征

Cu/Al/Zn、Cu/Al/Ni、Cu/Al/Ni/Zn 氧载体以及 CuO 分析纯的程序升温 H₂ 还原分析见图 3。由图 3 可知,Cu/Al/Zn 氧载体在 365 °C 下出现还原峰,对应于与 CuO 的还原峰^[17],根据 XRF 分析结果,Cu/Al/Zn 氧载体中含 Zn 元素含量为 18.15%,而 ZnO 与 H₂ 在还原温度范围内不能发生反应,因

此,没有出现 ZnO 的 H₂ 还原峰。Cu/Al/Ni 氧载体在 220、518 °C 分别出现两个 H₂ 还原峰^[18],分别对应于 CuO 的还原峰及 NiO 的还原峰,相比较 Cu/Al/Zn 氧载体,CuO 还原峰温度有所提前,可能原因为元素 Ni 的加入对 Cu 的反应活性具有较好的促进作用,从而减小 CuO 对 H₂ 的化学吸附能力,降低了还原温度。而元素 Zn 与 Cu 的协同作用比元素

Ni 弱,使得 CuO 还原峰温度升高。

Cu/Al/Ni/Zn 氧载体在 336、455 °C 出现两个较大的还原峰,因 Ni 的反应活性比 Cu 弱,故 336 °C 还原峰对应为 CuO 的还原峰,455 °C 对应于 NiO 的 H₂ 还原峰。相比 Cu/Al/Ni 氧载体 NiO 出峰温度提前,而 CuO 的出峰温度位于 Cu/Al/Zn 氧载体与 Cu/Al/Ni 氧载体之间。分析可能的原因,元素 Ni 具有与 Cu 更好的协同作用,元素 Zn 引入后,减弱了这种积极的推动作用,使得 Cu/Al/Ni/Zn 氧载体中 CuO 的反应活性较 Cu/Al/Zn 氧载体增加,而比 Cu/Al/Ni 氧载体降低。

图 3 中 CuO 分析纯 H₂ 还原温度约为 568 °C,相比三种氧载体中的 CuO 出峰温度都有滞后,表明 Ni、Zn 元素的单独或混合添加使得 CuO 的反应活性有所提升^[19],出峰温度较纯的 CuO 有所提前。Al₂O₃ 作为惰性载体分散在氧载体中,起到提高载体机械强度和抗烧结性的作用,在还原过程不参与反应,也没有还原峰出现。

从氧载体载氧能力(反应前后氧含量的变化)来分析,Cu/Al/Zn 氧载体生成 Cu, Zn 及 Al₂O₃ 氧

含量减少量为 57.14%;类似地,Cu/Al/Ni 氧载体可反应活性晶格氧含量为 57.14%;而 Cu/Al/Ni/Zn 氧载体具有最大的活性晶格氧含量,其生成 Cu、Ni、Zn、Al₂O₃ 后氧含量减少为 77.33%。

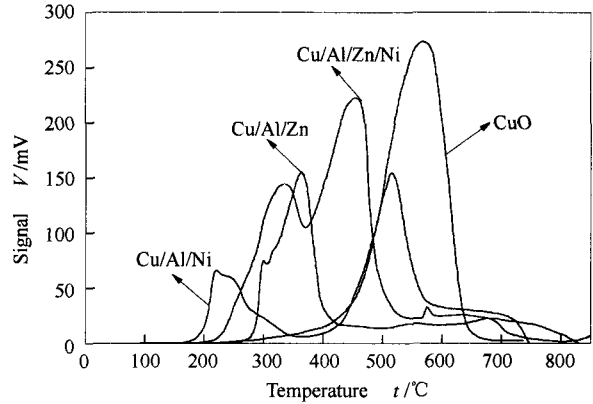


图 3 合成氧载体的 H₂-TPR 谱图
Figure 3 H₂-TPR profiles of various oxygen carriers

2.4 生物质化学链气化实验

为验证制备氧载体的生物质化学链气化反应性能,在固定床反应器中开展以松木粉为原料的化学链气化实验,松木粉的元素分析与工业分析见表 3。

表 3 生物质的元素分析与工业分析
Table 3 Elemental analysis and proximate analysis of biomass

Proximate analysis w _{db} /%				Element analysis w _{db} /%					Q _{LHV} /
M	V	FC	A	C	H	O	N	S	(MJ·kg ⁻¹ , db)
8.39	84.31	6.88	0.42	46.44	6.21	47.29	0.05	0.01	18.707

note: M moisture, V volatile matter, FC fixed carbon, A ash, db dry basis, LHV lower heating value

前期实验表明,生物质焦与镍修饰的铁基氧载体配比为 4:6 时可以获得比较好的反应效果^[20],考虑到铜基镍基氧载体具有比铁基氧载体更好的反应活性,实验将生物质与氧载体按质量比 5:5 混合均匀后进入固定床反应器进行化学链气化反应,实验中气体热值、碳转化率及气化效率计算公式如下^[21]:

热值:

$$Q_{LHV} = 126V_{CO} + 108V_{H_2} + 359V_{CH_4} + 635V_{C_2H_m} \quad (1)$$

碳转化率:

$$x_{conversion} =$$

$$\frac{12 \times (V_{CO_2} + V_{CO} + V_{CH_4} + 2V_{C_2H_m}) \times G_p}{22.4 \times (298/273) \times M_c \%} \times 100\% \quad (2)$$

气化效率:

$$\eta = \frac{Q_{LHV} \times G_p}{Q_b} \times 100\% \quad (3)$$

式中, V_{CO}、V_{H₂}、V_{CH₄}、V_{C₂H_m} 为相应气体在气化气中所占的体积; G_p 为气体产率, m³/kg; Q_b 为生物质原料

的热值, kJ/kg; M_c(%) 为生物质中碳元素的质量分数。

Cu/Al/Zn、Cu/Al/Ni、Cu/Al/Ni/Zn 三种氧载体固定床化学链气化实验结果见表 4。由表 4 可知,三种氧载体所制备的合成气气体组成有所区别,Cu/Al/Ni 氧载体获得合成气 CO 含量最高,达 45.43%,而 Cu/Al/Ni/Zn 氧载体具有较高的 H₂ 含量。从气体产率、气化效率及碳转化率综合来看,Cu/Al/Ni/Zn 氧载体显示出较好的反应活性,具有最大的气体产率、气化效率和碳转化率,分别达到 1.12 m³/kg、71.25% 以及 82.03%,是较为理想的生物质化学链气化氧载体。氧载体中 NiO、ZnO 与 CuO 间协同作用,可以促进氧载体与生物质热解气的重整反应,从而提高整个化学链气化反应的气化效率及碳转化率。Cu/Al/Zn 氧载体生物质化学链气化反应活性相比 Cu/Al/Ni/Zn 氧载体有所减弱,但其气化效率依然达到 69.46%,Cu/Al/Ni 氧载体在生物质化学链气化反应中气化效率较低,可能的

原因为 Cu/Al/Ni 氧载体在制备过程中有部分烧结,生成单质 Ni 或 CuNi 合金,由于单质镍的催化作用^[22], C_2H_m 及以上烃类化合物高温下分解为更小的分子化合物或形成细小的积炭附着于氧载体表面,阻碍生物质与氧载体的进一步接触,使得合成气产率降低。在 Cu/Al/Ni/Zn 氧载体中,虽然也有 Ni 元素的存在,但 Zn 元素起到了分散 Ni 元素的作用,并且能与 CuO 产生更好的协同作用,从而获得

了较好的生物质化学链气化反应效果。

与常规铁基氧载体相比较,三种基于水滑石前驱体的衍生复合氧载体对于生物质气化反应起到更为积极的作用,在合成产率、碳转化率及气化效率等指标上优于常规铁氧载体。因氧载体中晶格氧的供应活性较好,合成气产率较高,所生成的合成气热值相比铁基氧载体有所下降。

表 4 合成氧载体生物质化学链气化实验结果

Table 4 Experimental results of biomass CLG on the basis of various oxygen carriers

Item	Cu/Al/Zn	Cu/Al/Ni	Cu/Al/Ni/Zn	Fe/Al
CH ₄ /%	7.05	7.60	7.14	13.15
C ₂ H _m /%	2.39	1.71	2.34	-
CO ₂ /%	24.12	24.01	23.88	18.09
CO/%	32.32	45.43	32.37	47.94
H ₂ /%	34.12	21.25	34.26	20.32
Gas yield/(m ³ ·kg ⁻¹)	1.09	0.95	1.12	0.95
Q _{LHV} /(MJ·m ⁻³)	11.92	11.88	11.90	12.65
Carbon conversion x/%	80.23	82.16	82.03	78.47
Gasification efficiency η%	69.46	60.36	71.25	64.27

2.5 反应前后 BET 及 SEM 表征

反应前后氧载体的 BET 比表面积及扫描电镜 SEM 照片见表 5 与图 4。由表 5 可知,三种氧载体中 Cu/Al/Ni/Zn 氧载体具有最大的比表面积,达到 3.821 m²/g,而 Cu/Al/Ni 氧载体比表面积最小。经过化学链气化反应及再生后,Cu/Al/Zn 氧载体与 Cu/Al/Ni/Zn 氧载体的比表面积相比反应前有较大增加,分别达到 5.243、5.995 m²/g,而 Cu/Al/Ni 氧载体反应后比表面积增加较少。结合图 4 中 SEM 照片分析,Cu/Al/Zn 氧载体与 Cu/Al/Ni/Zn 氧载体在反应前呈现为 2 μm 左右的块状聚集结构,在块状结构中存在不规则的孔道,有利于反应物的向内扩散与产物的逸出。反应后的氧载体,块状结构有所增大,孔道面积增加,比表面积增大。主要原因是在反应过程中氧载体的晶格氧先向外传递,又通过分子氧向氧载体传输晶格氧,使得氧载体较为致密的块状结构排列有所松散,不规则孔道面积也由于反应物渗入与产物的逸出有所增大。而 Cu/Al/Ni 氧载体,在反应后 BET 比表面积虽然也有所增加,但相比以上两个氧载体增加的幅度小,结合图 4 可知,在 Cu/Al/Ni 氧载体中出现了烧结现象,氧载体中不规则孔道较少,使得氧载体的比表面积有所减少,而反应后的氧载体,块状颗粒及不规则孔道有所增加,比表面积有所增大。

总之,Cu/Al/Ni/Zn 氧载体具有较好的气化效率,碳转化率与抗烧结性,而 Cu/Al/Ni 氧载体抗烧结较差,但反应活性并没有明显的下降。

表 5 氧载体生物质化学链气化反应后 BET 比表面积

Table 5 Surface area of the oxygen carriers after CLG reaction

	BET area A/(m ² ·g ⁻¹)		
	Cu/Al/Zn OC	Cu/Al/Ni OC	Cu/Al/Ni/Zn OC
Before	2.480	2.287	3.821
After	5.243	2.828	5.995

2.6 化学链气化反应后 XRD 表征

Cu/Al/Zn、Cu/Al/Ni、Cu/Al/Ni/Zn 氧载体反应前后 XRD 谱图见图 5。由图 5 可知,反应前 Cu/Al/Zn、Cu/Al/Ni、Cu/Al/Ni/Zn 氧载体主要为以 CuO、Al₂O₃、ZnO、NiO 形式存在的分散复合氧化物。Cu/Al/Zn、Cu/Al/Ni/Zn 氧载体再生后获得了与新鲜氧载体较为一致的晶型及化合物,表明这两种氧载体具有较好的抗烧结性和可再生性。Cu/Al/Ni 氧载体反应后的晶型有所改变。反应前主要化合物为 CuO (00-048-1548)、Al₂O₃ (00-047-1292)、NiO (01-089-7130),而再生后的氧载体则主要为 Cu_{0.2}Ni_{0.8}O (00-025-1049),表明该氧载体再生过程中晶格氧没有得到完全恢复。可能原因为氧载体中 CuNi 合金的生成^[23],因其致密的金属结构,阻碍 O₂分子的向内扩散,使得晶格的恢复较为困难。

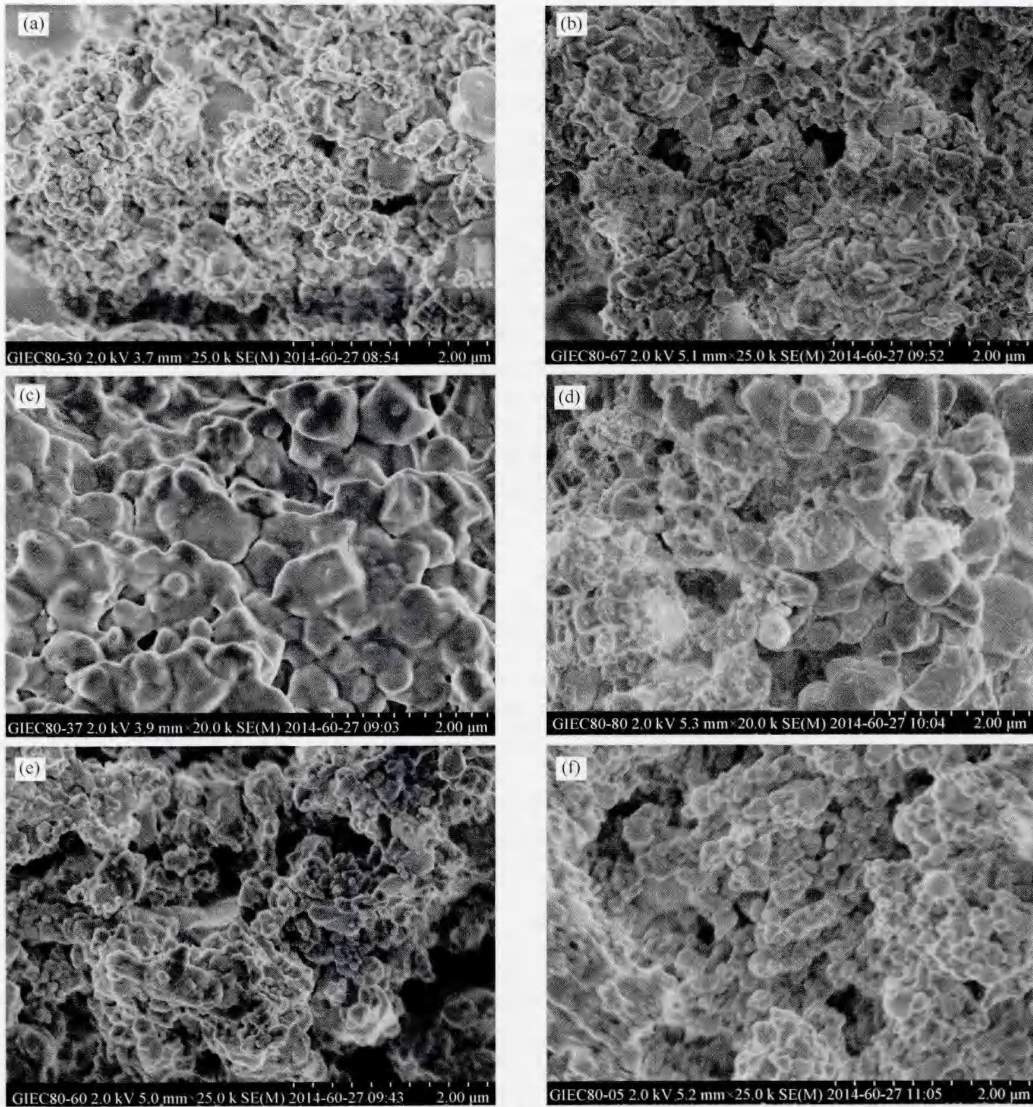


图4 氧载体生物化学链气化实验反应前后的 SEM 照片
 Figure 4 SEM images of the oxygen carriers before and after CLG reaction
 (a): Cu/Al/Zn fresh; (b): Cu/Al/Zn used; (c): Cu/Al/Ni fresh;
 (d): Cu/Al/Ni used; (e): Cu/Al/Ni/Zn fresh; (f): Cu/Al/Ni/Zn used

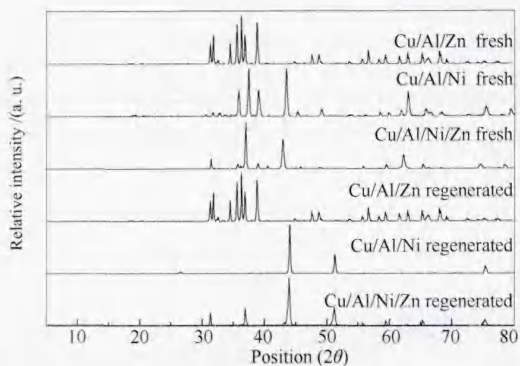


图5 氧载体生物化学链气化实验反应前后 XRD 谱图
 Figure 5 XRD patterns of the oxygen carrier before and after CLG reaction

3 结论

所合成前驱体具有典型的类水滑石层状结构,层板稳定,Cu/Al/Zn 前驱体具有较好的结晶性,层间厚度为0.264 2 nm,而 Cu/Al/Ni 的水滑石前驱体层间距较小。前驱体煅烧后可形成高分散性氧载体。

H₂-TRP 等实验结果表明,Ni、Zn 元素单独或混合引入使得 CuO 的反应活性有所提升,出峰温度降低。元素 Zn 与 Cu 具有更好的协同作用。

氧载体的固定床生物质化学链气化实验表明,Cu/Al/Ni/Zn 氧载体具有较好的气体产率、气化效率、可再生性与抗烧结性,适用于生物质化学链气化反应。

参考文献

- [1] RICHTER H, KNOCHÉ K, RICHTER H, KNOCHÉ K. Reversibility of combustion processes[J]. ACS Symp Ser, 1983, **235**(3):71-86.
- [2] UDOMSIRICHAKORN J, BASU P, ABDUL SALAM P, ACHARYA B. CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in situ CO₂ capture and tar reduction[J]. Fuel Process Technol, 2014, **127**: 7-12.
- [3] HUANG Z, HE F, FENG Y, ZHAO K, ZHENG A, CHANG S, LI H. Synthesis gas production through biomass direct chemical looping conversion with natural hematite as an oxygen carrier[J]. Bioresour Technol, 2013, **140**: 138-145.
- [4] TIAN H, FISHER J C. Isotopic steam investigations of hematite (Fe₂O₃) for chemical looping combustion of methane[J]. Catal Commun, 2015, **67**: 83-86.
- [5] MEI D, ABAD A, ZHAO H, ADÁNEZ J. Characterization of a sol-gel derived CuO/CuAl₂O₄ oxygen carrier for chemical looping combustion (CLC) of gaseous fuels; Relevance of gas-solid and oxygen uncoupling reactions[J]. Fuel Process Technol, 2015, **133**: 210-219.
- [6] SHEN L H, WU J H, XIAO J. Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier[J]. Combust Flame, 2009, **156**(3): 721-728.
- [7] FORUTAN H R, KARIMI E, HAFIZI A, RAHIMPOUR M R, KESHAVARZ P. Expert representation chemical looping reforming: A comparative study of Fe, Mn, Co and Cu as oxygen carriers supported on Al₂O₃[J]. J Ind Eng Chem, 2015, **21**: 900-911.
- [8] ADÁNEZ-RUBIO I, GAYÁN P, ABAD A, DE DIEGO L F, GARCÍA-LABIANO F, ADÁNEZ J. Evaluation of a spray-dried CuO/MgAl₂O₄ oxygen carrier for the chemical looping with oxygen uncoupling process[J]. Energy Fuels, 2012, **26**(5): 3069-3081.
- [9] SIRIWARDANE R, TIAN H, MILLER D, RICHARDS G. Fluidized bed testing of commercially prepared MgO-promoted hematite and CuO-Fe₂O₃ mixed metal oxide oxygen carriers for methane and coal chemical looping combustion[J]. Appl Energy, 2015, **157**: 348-357.
- [10] LI K Z, WANG H, WEI Y G, YAN D X. Direct conversion of methane to synthesis gas using lattice oxygen of CeO₂-Fe₂O₃ complex oxides[J]. Chem Eng J, 2010, **156**(3): 512-518.
- [11] 刘洁翔, 张晓光. 阴离子插层镁铝水滑石结构及相互作用的理论研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(6): 761-768. (LIU Jie-xiang, ZHANG Xiang-guang. Theoretical investigation on the structure of anions intercalated MgAl-layered double hydroxides and the interaction between anions and host layer[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(6): 761-768.)
- [12] WANG L, DALIN L, WATANABE H, TAMURA M, NAKAGAWA Y, TOMISHIGE K. Catalytic performance and characterization of Co/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors for the steam gasification of biomass[J]. Appl Catal B: Environ, 2014, **150**: 82-92.
- [13] SONG Q L, LIU W, CHRISTOPHER D B, RYAN N H, EASAN S, STUART A S, JOHN S D. A high performance oxygen storage material for chemical looping processes with CO₂ capture[J]. Energy Environ Sci, 2013, **6**(1): 288-298.
- [14] LONG H, XU Y, ZHANG X Q, HU S J, SHANG S Y, YIN Y X, DAI X Y. Ni-Co/Mg-Al catalyst derived from hydrotalcite-like compound prepared by plasma for dry reforming of methane[J]. J Energy Chem, 2013, **22**(5): 733-739.
- [15] LI B S, YUAN S L. Synthesis, characterization, and evaluation of TiMgAlCu mixed oxides as novel SO_x removal catalysts[J]. Ceram Int, 2014, **40**(8): 11559-11566.
- [16] GALINDO R, LÓPEZ-DELGADO A, PADILLA I, YATES M. Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry[J]. Appl Clay, 2014, **95**: 41-49.
- [17] BHUIYAN M R, LIN S D, HSIAO T C. Effect of calcination on Cu-Zn-loaded hydrotalcite catalysts for C-C bond formation derived from methanol[J]. Catal Today, 2014, **226**: 150-159.
- [18] DALIN L, KOIKE M, CHEN J H, NAKAGAWA Y, TOMISHIGE K. Preparation of Ni-Cu/Mg/Al catalysts from hydrotalcite-like compounds for hydrogen production by steam reforming of biomass tar[J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, **39**(21): 10959-10970.
- [19] SIRIWARDANE R, TIAN H J, SIMONYI T, POSTON J. Synergetic effects of mixed copper-iron oxides oxygen carriers in chemical looping combustion[J]. Fuel, 2013, **108**: 319-333.
- [20] HUANG Z, HE F, FENG Y P, ZHAO K, ZHENG A Q, CHANG S, WEI G Q, ZHAO Z L, LI H B. Biomass char direct chemical looping gasification using NiO-modified iron ore as an oxygen carrier[J]. Energy Fuels, 2014, **28**(1): 183-191.
- [21] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006. (ZHU Xi-feng. Biomass Pyrolysis Principle and Technology[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2006.)
- [22] LUCRÉDIO A F, ASSAF J M, ASSAF E M. Reforming of a model sulfur-free biogas on Ni catalysts supported on Mg(Al)O derived from hydrotalcite precursors: Effect of La and Rh addition[J]. Biomass Bioenergy, 2014, **60**: 8-17.
- [23] GAO P, LI F, XIAO F K, ZHAO N, WEI W, ZHONG L S, SUN Y H. Effect of hydrotalcite-containing precursors on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts for CO₂ hydrogenation: Introduction of Cu²⁺ at different formation stages of precursors[J]. Catal Today, 2012, **194**(1): 9-15.