

文章编号: 0253-2409(2015)06-0761-08

## CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 氧载体的制备及其甲烷化学链燃烧性能研究

黄 樊<sup>1,2</sup>, 祝 星<sup>1,3</sup>, 魏永刚<sup>1,3</sup>, 郑 敏<sup>1,3</sup>, 王 华<sup>1,3</sup>, 李孔斋<sup>1,3</sup>

(1. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500;

3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 制备了系列甲烷化学链燃烧用 CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合氧载体, 采用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、甲烷程序升温 and 恒温反应对氧载体进行了表征与评价。研究了不同 CeO<sub>2</sub> 的负载量对复合氧载体的结构、氧化还原性、产物选择性的影响。结果表明, 氧化铈的添加不仅降低了氧载体的初始反应温度, 还延长了有效反应时间, 但铈添加量过高会降低产物 CO<sub>2</sub> 选择性, 使甲烷向部分氧化进行。CeO<sub>2</sub>(30%)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 氧载体在 650 °C 经 20 次循环后甲烷转化率和 CO<sub>2</sub> 选择性均未明显降低, 表现出较高的活性和化学链循环稳定性。

**关键词:** 化学链燃烧; CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合氧载体; 甲烷; 氧化还原性能

**中图分类号:** TQ534.9 **文献标识码:** A

## Preparation of cerium-cobalt composite oxygen carrier and its performance in methane chemical looping combustion

HUANG Fan<sup>1,2</sup>, ZHU Xing<sup>1,3</sup>, WEI Yong-gang<sup>1,3</sup>, ZHENG Min<sup>1,3</sup>, WANG Hua<sup>1,3</sup>, LI Kong-zhai<sup>1,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

3. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** A series of CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite oxygen carriers with different CeO<sub>2</sub> loadings were prepared and characterized by XRD and H<sub>2</sub>-TPR. The performance of CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as an oxygen carrier in methane chemical looping combustion was investigated in a fixed-bed reactor by temperature-programmed and isothermal reactions; the effect of CeO<sub>2</sub> loading on the structure, activity and selectivity of the oxygen carrier was considered in detail. The results show that the addition of CeO<sub>2</sub> can reduce the reaction temperature and increase the effective reaction time of the CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxygen carriers for methane oxidation. However, loading of excessive CeO<sub>2</sub> may promote the partial oxidation of methane forming CO and H<sub>2</sub> and leads to a decrease in the selectivity to CO<sub>2</sub>. The CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite oxygen carrier with a CeO<sub>2</sub> loading of 30% (mol ratio) exhibits the highest activity and redox stability in the chemical looping combustion of methane; over it, methane can be quickly converted to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with high selectivity (over 90%) at 650 °C and the reduced oxygen carrier can be fully recovered in O<sub>2</sub> atmosphere. Moreover, no obvious decline in the conversion of methane and selectivity to CO<sub>2</sub> is observed in the successive CH<sub>4</sub>-reduction and O<sub>2</sub>-oxidation redox process for over 20 cycles.

**Key words:** chemical looping combustion; CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite oxygen carrier; methane; redox ability

化学链燃烧 (CLC) 是一种能将碳燃料转化为热能且实现二氧化碳内分离的新兴技术<sup>[1]</sup>, 该技术通过氧载体在相互连接的燃料反应器和空气反应器之间的循环实现。在燃料反应器中, 燃料与氧载体反应产生水和二氧化碳, 被还原的氧载体随即被送入空气反应器, 通过氧化反应补充失去的晶格氧。补氧后的氧载体被重新送入燃料反应器, 进行循环反应。在化学链燃烧技术中, 燃料不与空气直接接触, 烟道气主要由 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 组成, 可以以极低的能量消耗实现 CO<sub>2</sub> 的分离与捕集<sup>[2]</sup>。另外, 由于无

火焰的气-固反应温度明显低于常规的燃烧温度, 因而可控制热力型 NO<sub>x</sub> 的生成<sup>[3]</sup>。实现这一工艺的关键是制备一种储氧量且氧化还原性能优良的氧载体<sup>[4]</sup>。

目前, 研究的氧载体主要集中在金属系氧载体和非金属系氧载体中, 其中, 金属系可分为镍系氧载体、钴系氧载体、锰系氧载体、铜系氧载体和铁系氧载体等<sup>[4~7]</sup>, 而非金属系氧载体主要为硫酸盐类氧载体<sup>[8]</sup>。铁基氧载体价格便宜、对环境友好, 但是其单位质量载氧能力太低, 甲烷化学链燃烧的反应

收稿日期: 2014-11-26; 修回日期: 2015-02-13。

基金项目: 国家自然科学基金(51174105, 51306084); 云南省中青年学术技术带头人后备人(2014HB006)。

联系作者: 李孔斋, 教授, Tel: 087-65153405, E-mail: kongzhai.li@aliyun.com; 祝星, 讲师, Tel: 087-65153405, E-mail: zhuxing2010@hotmail.com。

活性也较差。铜基氧载体各种特性较好,可是其氧化物会在高温下分解,故容易发生烧结。镍基氧载体反应性和物理化学特性都很好,但价格较贵,环境友好性能较差。而锰基氧载体相比于镍、铜、铁基等氧载体各自的优缺点,其优点不明显,但总体相对折中性好。硫酸盐载氧体价格便宜、对环境友好,但高温易分解,且机械强度差。钴系氧载体以其优异的氧化性<sup>[9]</sup>和其低温反应活性<sup>[10,11]</sup>而备受关注,但单一的钴做氧载体催化剂有3个缺点,即机械强度差、有效储氧量较小和反应过程中易产生积炭<sup>[12]</sup>。而复合金属氧载体能够提高单一氧载体的机械强度,增加颗粒比表面积、热稳定性和抗烧结能力<sup>[13]</sup>,且多种氧化物之间能相互协同使得氧载体在高温下能够维持高活性和高稳定性。

CeO<sub>2</sub>属于萤石氧化物,具有优良的贮存和释放氧的能力<sup>[14,15]</sup>。仲维平等<sup>[16]</sup>认为,在高温下,CeO<sub>2</sub>晶体上的部分氧离子容易扩散逃逸出它的晶格,逸出的晶格氧可以促发甲烷的裂解以及积炭物种的消除,从而增大了催化剂的反应活性,延长了催化剂的使用寿命。而魏永刚等<sup>[17]</sup>在CeO<sub>2</sub>晶格氧直接部分氧化甲烷制取合成气的研究中发现,失去氧的CeO<sub>2</sub>有着很好的氧再生能力。以上分析表明,以CeO<sub>2</sub>作为第二组分添加到氧化钴氧载体中,有可能提高其储存/释放氧的能力,促进氧化反应的进行;同时,CeO<sub>2</sub>的存在可能使形成的钴钴复合氧化物的机械强度较单一的钴氧载体有效增强。另外,CeO<sub>2</sub>优良的消除积炭能力可能弥补纯钴在反应中易导致积炭产生的缺陷。

实验制备了CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系列复合氧载体,借助XRD、H<sub>2</sub>-TPR等分析手段对氧载体性质进行了研究,探讨了CeO<sub>2</sub>负载量对CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合氧化物化学链燃烧性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 氧载体的制备

制备了CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系列复合氧化物氧载体。根据CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合氧化物的化学计量比(元素物质的量比Ce:Co=0:10、1:9、2:8、3:7、4:6、5:5)准确称取Ce和Co的硝酸盐配制0.25 mol/L的盐溶液,再加入适量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,充分搅拌,均匀混合。在室温下剧烈搅拌的条件下,将上述的混合液以5 mL/min的速率滴入5 mol/L的氨水中,得到沉淀物。沉淀完全后继续搅拌60 min,老化60 min后移去部分上清液,将所得沉淀物移入高压反应釜中

(反应釜填充度为65%),于220℃恒温保温48 h。所得的产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤数次后,110℃干燥12 h,800℃焙烧2 h,得到CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合氧化物氧载体。

### 1.2 氧载体的表征

#### 1.2.1 XRD 表征

X射线粉末衍射(XRD)在日本理学D/max-3B型X射线粉末衍射仪上进行。测试的条件为:Cu K $\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速率10 min,10°~90°扫描。

#### 1.2.2 H<sub>2</sub>-TPR 表征

H<sub>2</sub>-TPR采用美国Quantachrome公司生产的CHemBET Pulsar & TPR/TPD仪器测量。实验过程在H<sub>2</sub>/Ar混合气(H<sub>2</sub>体积分数为10%)气流中进行,氧载体用量为100 mg,气体流量为24 mL/min,升温速率为10℃/min。

#### 1.2.3 CH<sub>4</sub>-TPR 表征

通过氧载体在甲烷中的程序升温还原反应考察氧载体的活性,该反应在一套自建的小型固定床流动反应器上进行,反应器示意图见图1。

实验过程在5%CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>混合气中进行,每次活性测试氧载体的用量为1 g,气体流量400 mL/min,以10℃/min的升温速率升温到900℃,红外线气体分析仪(NDIR型,上海宝英光电科技有限公司)实时测量反应尾气中CO和CO<sub>2</sub>的浓度。

#### 1.2.4 氧载体与甲烷的恒温反应

通过氧载体在甲烷中650℃恒温反应考察氧载体的活性,在自建的小型固定床流动反应器(见图1)上进行。

恒温反应实验是分别在5%或10%的CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>混合气中进行,产生的气体由红外线气体分析仪(NDIR型,上海宝英光电科技有限公司)或由安捷仑公司生产的7890A气相色谱仪分析实时测量反应尾气中CO和CO<sub>2</sub>的浓度。

当使用红外线气体分析仪时,氧载体用量为1 g,其过程为,程序升温前,氧载体首先在N<sub>2</sub>气氛下在300℃恒温吹扫30 min,气体流量500 mL/min。然后升温至650℃,再将N<sub>2</sub>切换成甲烷含量为5%CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>混合气中进行,恒温90 min,气体流量400 mL/min,升温速率10℃/min,产生的气体由红外线气体分析仪在线分析。而用气相色谱时,氧载体用量为300 mg,实验过程为,程序升温前氧载体首先在N<sub>2</sub>气氛下在300℃恒温吹扫30 min,然后升温至650℃,紧接着将N<sub>2</sub>切换成甲烷含量为10%

$\text{CH}_4/\text{N}_2$  混合气, 恒温 90 min。 $\text{N}_2$  的流量控制在 50 mL/min, 甲烷与  $\text{N}_2$  混合气的流量控制在 20 mL/min, 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 每隔 2 min 收集一个气体样品, 产生的气体由气相色谱仪在线进行分析。

### 1.2.5 甲烷循环反应

通过氧载体在甲烷/氧气气氛中  $650\text{ }^\circ\text{C}$  恒温循环反应考察氧载体的循环反应活性, 在自建的小型固定床流动反应器(见图 1)上进行, 每次活性测试氧载体的用量为 1 g。

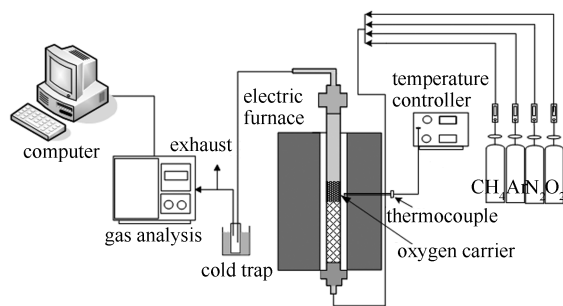


图 1 自建的小型固定床反应器示意图

Figure 1 Sketch map of the self-built fixed-bed reactor

一个循环流程为, 氧载体首先在纯氩气氛中以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升至  $300\text{ }^\circ\text{C}$  并保温 30 min, 然后在纯氩气中以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , 再切换为混合气 5%  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ , 让其反应 25 min 后, 切换为纯氩气吹扫 15 min, 再切换为 10%  $\text{O}_2/\text{Ar}$  混合气来氧化氧载体 20 min, 最后切换为纯氩气吹扫 15 min, 然后进入到下一个循环。氩气的流量控制在 200 mL/min,  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  混合气和  $\text{O}_2/\text{Ar}$  混合气的流量控制在 100 mL/min, 循环过程中用质谱分析仪(Dycor System 200)实时测量反应尾气中  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的相对浓度。为了使显示结果更为清晰, 研究只列出了  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的变化趋势。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 氧载体的表征

图 2 为不同铈钴氧载体的 XRD 谱图。

由图 2 可知, 纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品的 XRD 谱图有 6 个峰, 于  $36.86^\circ$  处出现最强衍射峰, 表明  $\text{Co}_3\text{O}_4$  主要以六方密堆积的立方尖晶石结构存在<sup>[18]</sup>。随着铈的添加, 铈钴样品的 XRD 谱图除出现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰外, 还在  $28.6^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.5^\circ$  和  $56.5^\circ$  出现  $\text{CeO}_2$  相的特征峰。

通过计算, 两种氧化物的晶格常数均未发生明显变化, 说明未形成氧化铈基或氧化钴基固溶体, 两

种氧化物以物理混合形式共存(详见表 1)。

随着  $\text{CeO}_2$  含量的增加, 两种氧化物的衍射峰随组分含量变化明显, 其中,  $\text{CeO}_2$  的衍射峰逐渐增强, 而  $\text{Co}_3\text{O}_4$  除最强衍射峰变化不明显外, 其余各衍射峰均逐渐减弱, 需要指出的是  $\text{Co}_3\text{O}_4$  衍射峰的半高宽明显变小, 表明晶粒粒径变大。

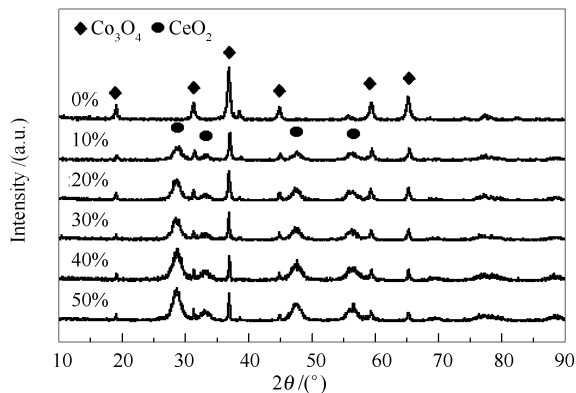


图 2 不同负载量  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of different  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  oxygen carriers

图 3(a) 为不同铈钴氧载体的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图。由图 3(a) 可知, 纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在低温 ( $280\sim 420\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和高温区 ( $430\sim 640\text{ }^\circ\text{C}$ ) 分别出现两个还原峰, 而铈钴复合氧载体均示出 3 个还原峰。纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在低温的还原峰对应于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面晶格氧 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  到  $\text{CoO}$ ) 的消耗, 高温区的还原峰应该是深层晶格氧的进一步消耗 ( $\text{CoO}$  到  $\text{Co}$ )<sup>[19]</sup>。随着氧化铈的添加, 氧载体的低温还原峰逐渐变的尖锐且进一步向低温偏移, 而低温-高温还原峰之间 ( $450\text{ }^\circ\text{C}$  左右) 还出现了一个微弱的还原过程, 这对应于  $\text{CeO}_2$  的还原<sup>[20]</sup>。

这一现象说明, 氧化铈的添加可以促进钴氧化物在更低的温度还原。需要指出的是, 当氧化铈的摩尔分数超过 20% 时, 氧化钴的还原峰开始下降, 说明铈含量过高时会引起复合氧化物中可还原晶格氧含量的下降。这是因为  $\text{CeO}_2$  中仅有部分晶格氧可被氢气还原 ( $\text{CeO}_2$  至  $\text{CeO}_{1.83}$ )<sup>[21]</sup>, 而  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中的大多数晶格氧均可被氢气消耗。

作者对  $\text{H}_2$ -TPR 谱图进行了积分, 并通过进行氧载体氢气消耗量的定量分析得到柱形图, 具体见图 3(b)。需要指出的是, 虽然氧载体在化学链燃烧中所表现出的还原性能与在  $\text{H}_2$ -TPR 中的不尽相同, 但由氧载体在  $\text{H}_2$ -TPR 反应中所得的氧载体氢气消耗柱形图可以在一定程度上反映其化学链燃烧性能。由图 3(b) 可以看出, 纯钴氧载体添加铈后复

合氧载体的氢气消耗量明显上升,但不是铈添加量越多氧载体的耗氢量越高;当复合氧载体铈添加量超过10%时,复合氧载体随着铈添加量的增多氧载

体的耗氢量反而下降,这与  $H_2$ -TPR 谱图的结果一致。

表 1 不同  $CeO_2$  负载量的  $CeO_2/Co_3O_4$  氧载体的晶格常数和晶粒粒径

Table 1 Lattice parameters and grain sizes of the  $CeO_2/Co_3O_4$  oxygen carriers with different  $CeO_2$  loadings

Ce/Co (molar ratio) /%	Lattice constant $d/nm$		Grain size $d/nm$	
	$Co_3O_4$	$CeO_2$	$Co_3O_4$	$CeO_2$
0	0.808 58		20.9	
10	0.808 23	0.541 07	27.4	ignored
20	0.808 49	0.541 19	26.6	6.6
30	0.808 56	0.540 39	56.9	5.9
40	0.807 71	0.540 96	52.0	7.0
50	0.807 87	0.541 60	46.5	6.9

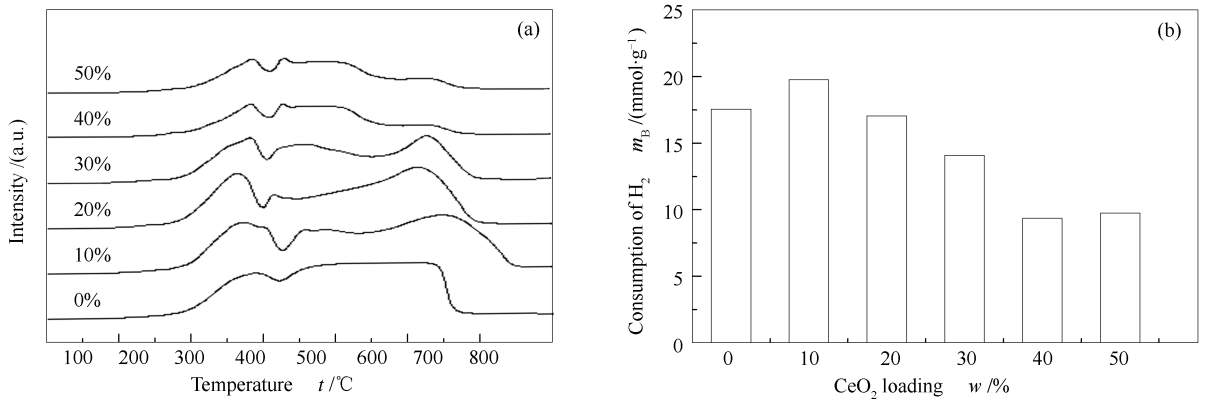


图 3 不同  $CeO_2$  负载量的  $CeO_2/Co_3O_4$  氧载体的  $H_2$ -TPR 谱图 (a) 和 TPR 测试中的  $H_2$  消耗量 (b)

Figure 3  $H_2$ -TPR profiles of  $CeO_2/Co_3O_4$  oxygen carriers with different  $CeO_2$  loadings (a) and the corresponding  $H_2$  consumption in the TPR test (b)

## 2.2 甲烷程序升温还原

图 4(a) 为不同氧载体与甲烷程序升温的还原

产物 ( $CH_4$ -TPR) 中  $CO$  和  $CO_2$  含量随温度的变化, 该图可以直接反映出氧载体与甲烷的反应活性。

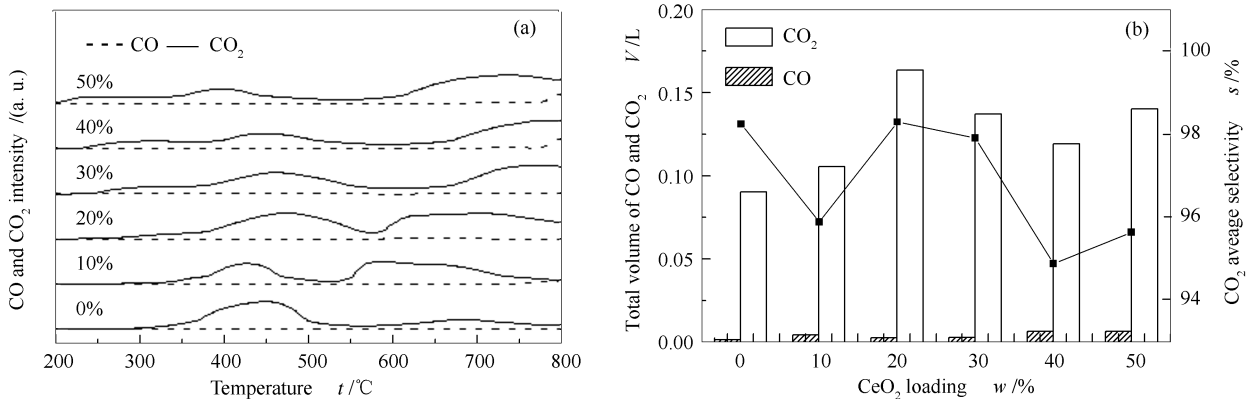


图 4 不同  $CeO_2$  负载量的  $CeO_2/Co_3O_4$  氧载体的  $CH_4$ -TPR 还原反应谱图 (a)

和对应氧载体在该反应中  $CO$ 、 $CO_2$  总产量及  $CO_2$  平均选择性 (b)

Figure 4  $CH_4$ -TPR profiles of  $CeO_2/Co_3O_4$  oxygen carriers with different  $CeO_2$  loadings (a) and the corresponding  $CO$  and  $CO_2$  content and average selectivity to  $CO_2$  in the  $CH_4$ -TPR test (b)

$\text{CO}_2$  的生成表明甲烷的完全燃烧,  $\text{CO}$  的生成说明发生了甲烷的部分氧化。由图 4(a) 中纯钴的曲线可知, 对于纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CO}_2$  自 297 °C 开始生成, 且随温度升高其浓度逐渐升高, 至 450 °C 左右达到最高, 然后开始下降, 600 °C 左右又有部分产生。整个反应过程中几乎观察不到  $\text{CO}$  的生成, 说明甲烷与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  主要发生甲烷的完全氧化反应, 而复合  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体的  $\text{CH}_4$ -TPR 谱图上, 随着  $\text{CeO}_2$  负载量的增加,  $\text{CO}_2$  的起始生成温度越来越低。纯钴在 297 °C 生成  $\text{CO}_2$ , 而铈含量为 50% 的复合氧载体在 200 °C 左右就产生  $\text{CO}_2$ , 其初始反应温度比纯钴提前了近 100 °C, 这可能是由于添加铈后由于铈和钴的相互作用改变了其氧载体表面结构, 提高了表面吸附氧的活性所致, 其现象与图 3(a) 中  $\text{H}_2$ -TPR 的分析结果非常吻合。

另外, 与纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比, 在整个反应温度内,  $\text{CO}_2$  的生成量明显增加, 表明铈的添加提高了氧载体的反应活性。需要指出的是, 并不是铈的负载量越高越有利于本反应, 从图 4(a) 中 40% 的曲线可以看出, 当铈含量提高至 40% 时, 在 750 °C 左右产生了大量  $\text{CO}$ , 说明铈含量太高易导致甲烷的部分氧化。这应该是由  $\text{CeO}_2$  中的体相晶格氧更易于把甲烷部分氧化为  $\text{CO}$  所致<sup>[22]</sup>。

图 4(b) 左边为作者对  $\text{CH}_4$ -TPR 谱图中  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  含量进行积分所得, 由图 4(b) 可以看出, 铈的添加对纯钴氧载体的活性有明显提高。所有复合氧化物均比纯钴氧载体能产生更多的  $\text{CO}_2$  量, 尤其以  $\text{CeO}_2(20\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  样品产生的  $\text{CO}_2$  最多。

图 4(b) 为对图 4(a) 中的  $\text{CH}_4$ -TPR 谱图中  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  生成曲线处理所得, 是整个程序升温过程不同负载量铈氧载体的  $\text{CO}_2$  平均选择性, 由图 4(b) 可知, 除了纯钴外,  $\text{CeO}_2(20\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  的样品和  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  样品平均选择性较好, 分别达到 98.31% 和 97.92%。

图 5 为对图 4(a) 进行处理后得到的甲烷程序升温  $\text{CO}_2$  瞬时选择性。由图 5 可知, 随着温度的升高, 当温度为 200 °C 左右,  $\text{CeO}_2(20\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CeO}_2(50\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  的样品就表现出较高的  $\text{CO}_2$  选择性(其现象与  $\text{H}_2$ -TPR 谱图低温峰提前一致), 再随着温度升高, 所有氧载体均表现较好的选择性。但当温度为 800 °C 左右时, 只有纯钴、 $\text{CeO}_2(20\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  样品的  $\text{CO}_2$  选择性依旧维持在 95% 左右, 表明其具有良好的甲烷深度氧

化性。

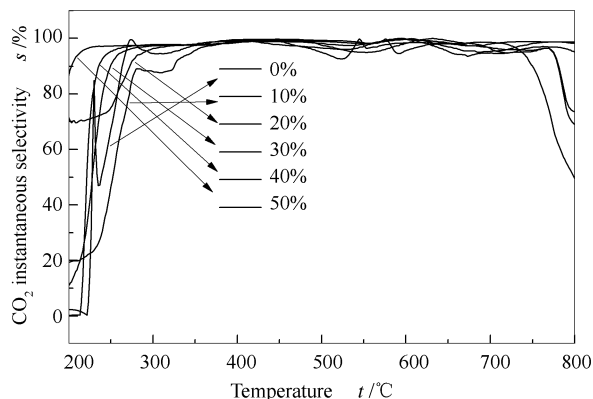


图 5 不同  $\text{CeO}_2$  负载量的  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体  $\text{CH}_4$ -TPR 中的  $\text{CO}_2$  瞬时选择性

Figure 5 Instantaneous selectivity to  $\text{CO}_2$  in  $\text{CH}_4$ -TPR over  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  oxygen carriers with different  $\text{CeO}_2$  loadings

### 2.3 甲烷恒温反应

图 6(a) 为不同负载量  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体与甲烷 650 °C 恒温反应。由图 6(a) 可知, 6 个样品中, 纯钴氧载体初始反应活性良好, 产生  $\text{CO}_2$  量较多, 但其高活性只保持了大概 10 min, 随后其  $\text{CO}_2$  产量迅速下降, 在 20 min 左右维持在基线附近, 因此, 其缺点是高效氧化持续时间不长, 有效蓄氧量低<sup>[9]</sup>。而铈含量为 40% 和 50% 的铈钴复合氧载体从反应一开始产生的  $\text{CO}_2$  量就较少,  $\text{CO}_2$  曲线最大值较低, 且随着时间延长, 在 18 min 左右  $\text{CO}_2$  量迅速降低到基线附近, 随后  $\text{CO}$  线逐渐上升, 且一直在高位运行, 说明铈负载量太多使复合氧载体更利于将甲烷部分氧化。而其余的铈含量为 10% ~ 30% 的 3 个类型复合氧载体均能产生较多  $\text{CO}_2$  量和较长的时间。图 6(b) 为甲烷 650 °C 恒温反应谱图中前 20 min  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  含量进行积分, 由图 6(b) 可知, 在恒温反应中  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的产生量规律与  $\text{CH}_4$ -TPR 不相同, 添加铈后  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的产生量没有明显改变, 但是铈含量较高时(大于 40%)  $\text{CO}_2$  反而减少, 而  $\text{CO}$  明显增加, 表面过多的铈添加反而不利于化学链燃烧反应。

图 7 为对图 6(a) 进行处理后得到的甲烷 650 °C 恒温反应的  $\text{CO}_2$  瞬时选择性。由图 7 可知, 反应开始时所有样品均表现为较高的转化率, 当反应持续 30 min 后, 所有样品选择性均有所下降, 但纯钴和  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  样品却依旧保持较高的  $\text{CO}_2$  选择性。为了进一步区分不同铈含量样品的化学链燃烧性能, 作者对其进行了 650 °C 恒温反应并换用色谱分析。

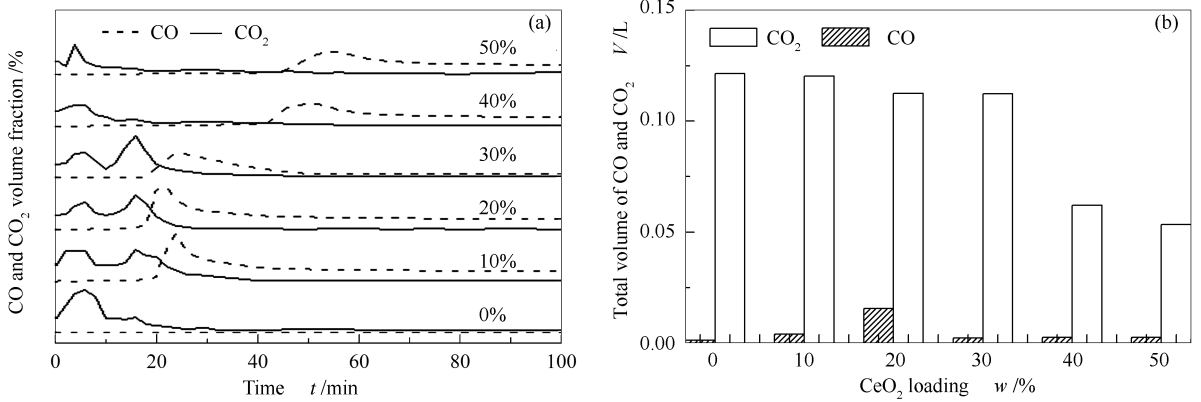


图6 不同  $\text{CeO}_2$  负载量的  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体在甲烷  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温反应谱图(a) 和对应氧载体该反应前 20 min 的 CO 和  $\text{CO}_2$  总产量(b)

Figure 6 Evolution profiles of CO and  $\text{CO}_2$  for  $\text{CH}_4$  oxidation at  $650\text{ }^\circ\text{C}$  over  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  oxygen carriers with different  $\text{CeO}_2$  loadings (a) and the corresponding CO and  $\text{CO}_2$  production in previous 20 min (b)

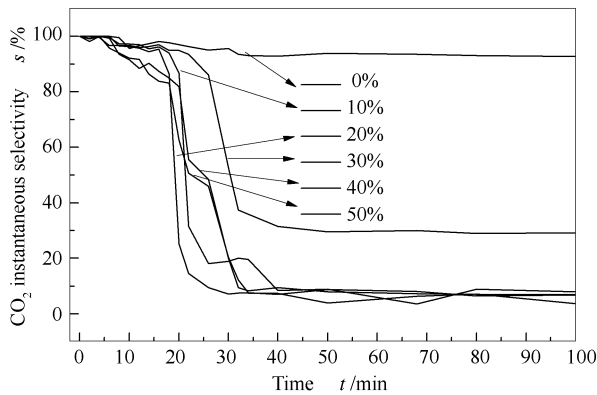


图7  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体与甲烷  $650\text{ }^\circ\text{C}$  恒温反应中的  $\text{CO}_2$  瞬时选择性

Figure 7 Instantaneous selectivity to  $\text{CO}_2$  during the reaction between  $\text{CH}_4$  and  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  oxygen carriers with different  $\text{CeO}_2$  loadings at  $650\text{ }^\circ\text{C}$

图8(a)为甲烷与  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  复合氧化物在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  反应时甲烷的转化率,反应初始阶段,所有的样品均表现出较高的甲烷转化率,然后甲烷转化率逐渐下降,直到 30 min 后,部分样品对应的甲烷的转化率又开始上升。在此期间,  $\text{CeO}_2(10\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CeO}_2(20\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  两个样品对应的甲烷转化率又分别在 20 和 24 min 时达到 93% 和 90.1%,其他样品(除  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$ )对应的甲烷转化率也达到 50%。在这一气固反应中,由于甲烷首先与氧载体的表面吸附氧反应,一开始甲烷转化率的急速下降应该是由氧载体表面氧物种(吸附氧与表面晶格氧)快速消耗而深层晶格氧不能及时补充所致。甲烷与氧载体表面氧物种反应后,形成了被还原的钴物种(例如金属钴),而金属钴是优异的催化甲烷裂解催化剂<sup>[23]</sup>,这一现象导致甲烷裂解开始发

生,表现为甲烷转化率的升高。也就是说,对于后期甲烷转化率的升高,是由甲烷裂解造成的。需要指出的是在甲烷转化率从最高降至最低过程中,所有复合氧载体均表现出比纯钴更长的时间,说明氧化铈的添加可有效增加氧载体上表面氧的含量。在所有复合氧载体中,只有  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体对应的甲烷转化率降至最低后却没有再次上升,表明没有甲烷裂解的现象发生,这有利于甲烷的化学链燃烧。

图8(b)为甲烷与  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  复合氧化物在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  反应时的  $\text{CO}_2$  选择性,在反应初始阶段(前 15 min),所有样品都表现出较高的  $\text{CO}_2$  选择性,但随着氧载体表面吸附氧和表面晶格氧的消耗,所有样品对应的  $\text{CO}_2$  选择性都随反应的进行而降低,当反应时间达到 50 min 左右,除  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  和纯钴样品外,所有复合氧载体对应的  $\text{CO}_2$  选择性均降至基线附近并保持平稳。对于纯钴来说  $\text{CO}_2$  选择性虽高但其反应活性基本丧失,反应量极少(见图8(a))。而  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  样品对应的  $\text{CO}_2$  选择性依然维持 30% 左右,且甲烷转化率也较高,表明该样品上含有丰富的可参与甲烷氧化反应的氧物种。作者选择铈含量为 30% 的样品作甲烷/氧气循环反应,并通过质谱检测该循环反应尾气。根据图6(a)氧载体的恒温反应情况,选取 25 min 作为 redox 循环实验的甲烷反应时间,redox 循环实验的反应温度为  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。因为从图6(a)反应时间来看, $\text{CO}_2$  的生成量分别在第 4 min 和第 16 min 达到最高峰,随后逐渐降低,至 25 min 左右降至基线附近。25 min 后 CO 占据主要成分,说明该阶段主要是甲烷的不完全燃烧。

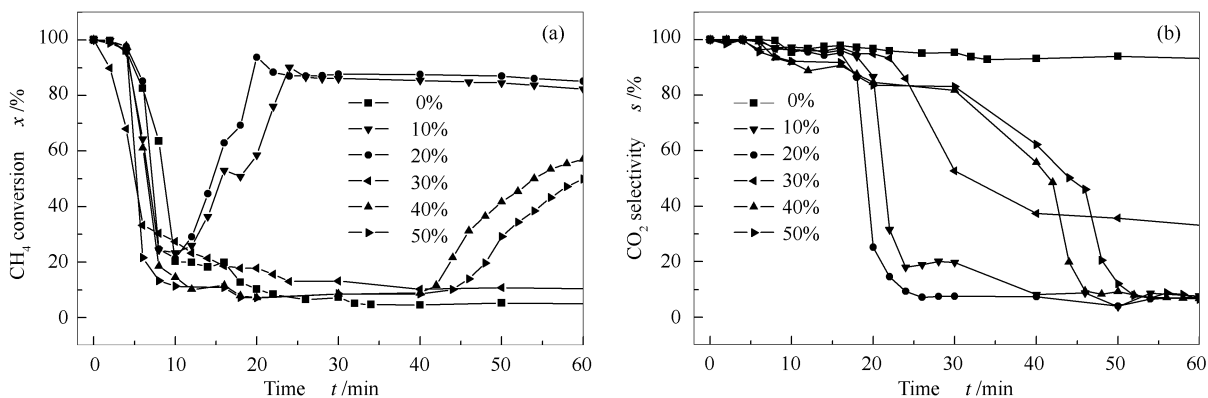


图 8  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体与甲烷  $650\text{ }^\circ\text{C}$  恒温反应中的甲烷转化率(a)和其对应的  $\text{CO}_2$  选择性(b)

Figure 8  $\text{CH}_4$  conversion (a) and selectivity to  $\text{CO}_2$  (b) during the reactions between  $\text{CH}_4$  and  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  oxygen carriers with different  $\text{CeO}_2$  loadings at  $650\text{ }^\circ\text{C}$

图 9 为铈含量为 30% 的氧载体与甲烷/氧气 20 次循环反应气体产物中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的变化。

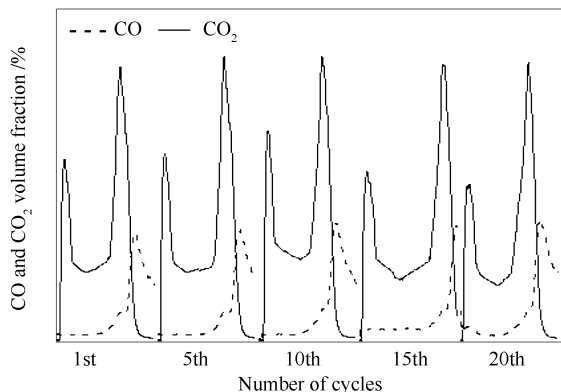


图 9  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体在  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  气氛下  $650\text{ }^\circ\text{C}$  恒温循环反应性能

Figure 9 Redox property of  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  in the  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  atmosphere at  $650\text{ }^\circ\text{C}$

由图 9 可知,循环过程中  $\text{CO}_2$  为主要产物,而  $\text{CO}$  只有少量生成,且反应中  $\text{CO}_2$  出现了一弱一强两峰,其趋势与图 6(a) 中  $\text{CeO}_2(30\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  样品甲烷恒温反应十分吻合。图 6(a) 中  $\text{CO}_2$  的第一个峰快速出现在  $4\text{ min}$  左右后又快速下降应该是对应于该反应开始时复合氧载体中表面晶格氧的快速消

耗,而随着表面晶格氧的消耗殆尽,氧载体中更难释放的体相晶格氧被释放出来,故  $\text{CO}_2$  产生量又有回升,这对应于谱图中的较强峰。需要指出的是,循环过程中  $\text{CO}_2$  生成曲线的两峰有先略微升高再稍微降低趋势,说明循环不久氧载体中有更多的晶格氧参与反应,这可能是循环中引起的热冲击使氧载体颗粒内部形成较多空隙<sup>[24]</sup>,促进了氧载体与甲烷的反应,而随着循环次数的增加样品可能有轻微的烧结,遂使其反应活性又有略微下降。

### 3 结 论

铈的添加量对铈钴复合氧载体的活性和产物  $\text{CO}_2$  的选择性有较大影响。纯钴氧载体加入铈后明显延长了氧载体的有效反应时间、降低了起始反应温度。但添加铈的含量过高时,反应产物  $\text{CO}_2$  的选择性有所下降,即此时氧载体更倾向于将甲烷部分氧化。综合所有实验结果分析可知,当铈添加量为 30% 时,复合  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  氧载体的反应活性最好,起始反应温度较低、有效反应时间长且二氧化碳选择性高。其此时的起始反应温度为  $246\text{ }^\circ\text{C}$ ,有效反应时间为  $25\text{ min}$ ,20 次循环反应后,氧载体仍然具有较高的氧化活性和循环稳定性。

### 参考文献

- [1] RICHTER H J, KNOCH K F. Reversibility of combustion processes[C]//Acs Symposium Series. Oxford University Press, 1983, (235): 71-85.
- [2] NOORMAN S, VAN SINT ANNALAND M, KUIPERS H. Packed bed reactor technology for chemical-looping combustion[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(12): 4212-4220.
- [3] JOHANSSON M, MATTISSON T, LYNGFELT A, ABAD A. Using continuous and pulse experiments to compare two promising nickel-based oxygen carriers for use in chemical-looping technologies[J]. Fuel, 2008, 87(6): 988-1001.
- [4] 卢玲玲, 王树众, 姜峰, 胡昕. 化学链燃烧技术的研究现状及进展[J]. 现代化工, 2007, 27(8): 17-22. (LU Ling-ling, WANG Shu-zong, JIANG Feng, HU Xin. Research status and advances in chemical looping combustion[J]. Mod Chem Ind, 2007, 27(8): 17-22.)
- [5] 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 Ling-ming, ZHAO Hai-bo, ZHEN Chu-guang. Advances on oxygen carriers of chemical-looping combustion[J]. Coal Convers, 2006, **29**(3): 83-93.)
- [6] 秦翠娟, 沈来宏, 肖军, 高正平. 化学链燃烧技术的研究进展[J]. 锅炉技术, 2008, **39**(5): 64-73.  
(QIN Cui-juan, SHEN Lai-hong, XIAO Jun, GAO Zheng-ping. Research development of chemical-looping combustion[J]. Boiler Technol, 2008, **39**(5): 64-73.)
- [7] 刘杨先, 张军, 盛昌栋, 张永春, 袁士杰. 化学链燃烧技术中载氧体的最新研究进展[J]. 现代化工, 2008, **28**(9): 27-32.  
(LIU Yang-xian, ZHANG Jun, SHENG Chang-dong, ZHANG Yong-jie, YUAN Shi-jie. Advances in oxygen carriers in chemical-looping combustion technology[J]. Mod Chem Ind, 2008, **28**(9): 27-32.)
- [8] 郑瑛, 王保文, 宋侃, 郑楚光. 化学链燃烧技术中新型氧载体  $\text{CaSO}_4$  的特性研究[J]. 工程热物理学报, 2006, **27**(3): 531-533.  
(ZHENG Ying, WANG Bao-wen, SONG Kan, ZHENG Chu-guang. The performance research on new oxygen carrier  $\text{CaSO}_4$  used in chemical-looping combustion[J]. J Eng Thermophys, 2006, **27**(3): 531-533.)
- [9] SIRIWARDANE R, TIAN H, RICHARDS G, SIMONYI T, POSTON J. Chemical-looping combustion of coal with metal oxide oxygen carriers[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(8): 3885-3892.
- [10] 贾明君, 张文祥, 陶玉国, 王桂英, 崔湘浩, 张春雷, 吴通好. 纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的制备, 表征及 CO 低温催化氧化[J]. 高等学校化学学报, 1999, **20**(4): 637-639.  
(JIA Jun-ming, ZHANG Wen-xiang, TAO Yu-guo, WANG Gui-ying, CUI Xiang-hao, ZHANG Chun-lei, WU Tong-hao. Preparation, characterization and CO oxidation of nanometer  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [J]. Chem J Chin Univ, 1999, **20**(4): 637-639.)
- [11] 赵永祥, 王永钊, 侯晓东.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂的制备, 表征及其 CO 低温氧化性能[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2007, **30**(2): 205-209.  
(ZHAO Yong-xiang, WANG Yong-zhao, HOU Xiao-dong. Preparation and characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and its catalytic performance in low temperature CO oxidation[J]. J Shanxi Univ(Nat, Sci, Et), 2007, **30**(2): 205-209.)
- [12] 莫流业, 蒋晓原, 康雪, 陈娟娟, 毛建新, 郑小明. 钴基催化剂上甲烷部分氧化与甲烷二氧化碳重整耦合反应[J]. 石油化工, 2004, **32**(9): 737-742.  
(MO Liu-ye, JIANG Xiao-yuan, KANG Xue, CHEN Juan-juan, MAO Jian-xin, ZHENG Xiao-ming. Study of partial oxidation and  $\text{CO}_2$  reforming of methane on Co based catalysts[J]. Petrochem Technol, 2004, **32**(9): 737-742.)
- [13] 王杰, 王文举, 朱曙光, 熊荣辉, 刘心志. 化学链燃烧技术中载氧体的研究进展[J]. 现代化工, 2013, **32**(11): 13-17.  
(WANG Jie, WANG Jun-wen, ZHU Shu-guang, XIONG Rong-hui, LIU Xin-zhi. Development of oxygen carriers in chemical-looping combustion technology[J]. Mod Chem Ind, 2013, **32**(11): 13-17.)
- [14] 王毓娟, 揭雪飞.  $\text{CeO}_2$  在氧化催化反应中的作用[J]. 电源技术, 2002, **26**(1): 43-46.  
(WANG Yu-juan, JIE Xue-fei. Function of ceria in oxidation catalysis[J]. Chin J Power Sources, 2002, **26**(1): 43-46.)
- [15] 颜志鹏, 崇明本, 程党国, 陈丰秋, 詹晓力. 纯与掺杂  $\text{CeO}_2$  的氧化还原性质及其催化领域的应用[J]. 化学进展, 2008, **20**(7): 1037-1043.  
(YAN Zhi-peng, CHONG Ming-ben, CHENG Dang-guo, CHEN Feng-qiu, ZHAN Xiao-li. Redox properties of pure and doped ceria and their applications in catalysis[J]. Prog Chem, 2008, **20**(7): 1037-1043.)
- [16] 仲维平, 郑家桑, 齐公台.  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  制合成气抗积碳催化剂的研制[J]. 油气田地面工程, 2003, **22**(1): 59-60.  
(ZHONG Wei-ping, ZHEN Jia-shang, QI Gong-tai. Research on the production of synthetic gas with  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  to resist carbon deposit catalyst[J]. Oil Gas field Surf Eng, 2003, **22**(1): 59-60.)
- [17] 魏永刚, 王华, 敖先权, 张翅飞.  $\text{CeO}_2$  中晶格氧直接部分氧化甲烷制取合成气的研究[J]. 材料与冶金学报, 2008, **7**(1): 63-68.  
(WEI Yong-gang, WANG Hua, AO Xian-qian, ZHANG Chi-fei. Direct partial oxidation of methane to syngas by lattice oxygen of cerium oxide[J]. J Mater Metall, 2008, **7**(1): 63-68.)
- [18] NATILE M M, GLISENTI A.  $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$  nanocomposite powders: Synthesis, characterization, and reactivity[J]. Chem Mater, 2005, **17**(13): 3403-3414.
- [19] 石利红, 李晓峰, 李德宝, 孙予罕. 钴基催化剂在费-托反应过程中的失活行为[J]. 催化学报, 2010, **31**(12): 1483-1488.  
(SHI Li-hong, LI Xiao-feng, LI De-bao, SUN Yu-han. Deactivation of cobalt-based catalysts for fischer-tropsch synthesis[J]. Chin J Catal, 2010, **31**(12): 1483-1488.)
- [20] 陈瑜, 叶代启, 梁红, 付名利. 含  $\text{CeO}_2$  催化剂用于柴油车尾气炭烟氧化的研究[J]. 工业催化, 2008, **16**(8): 65-69.  
(CHEN Yu, YE Dai-qi, LIANG Hong, FU Ming-li. Study on diesel soot oxidation over  $\text{CeO}_2$ -containing catalysts[J]. Ind Catal, 2008, **16**(8): 65-69.)
- [21] OTSUKA K, WANG Y, SUNADA E, YAMANADA I. Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide[J]. J Catal, 1998, **175**(2): 152-160.
- [22] LI K, WANG H, WEI Y, YAN D. Direct conversion of methane to synthesis gas using lattice oxygen of  $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  complex oxides[J]. Chem Eng J, 2010, **156**(3): 512-518.
- [23] 李孔斋, 王华, 魏永刚, 刘明春. 铈钴复合氧化物催化甲烷裂解制氢及两步法制合成气实验研究[J]. 中国稀土学报, 2008, **26**(2): 129-134.  
(LI Kong-zhai, WANG Hua, WEI Yong-gang, LIU Ming-chun. Hydrogen production via direct cracking of methane and two-step method for syngas over cerium cobalt complex oxides catalyst[J]. J Mater Sci Technol, 2008, **26**(2): 129-134.)
- [24] 刘黎明. 煤基化学链燃烧技术的氧载体研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.  
(LIU Li-ming. Study on oxygen carriers for chemical looping combustion of coal [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007.)