

# 化学链燃烧方式中氧载体的研究进展\*

刘黎明<sup>1)</sup> 赵海波<sup>2)</sup> 郑楚光<sup>3)</sup>

**摘要** 化学链燃烧是一种新型的燃烧技术,氧载体的性能对它的发展非常重要。系统总结了以不同的金属氧化物和惰性载体作为原料,通过二者不同的混合比例,不同的制备工艺制备的氧载体的性能,包括化学活性、载氧能力、物理性能、循环寿命、反应温度范围和抗碳沉积能力等,认为氧载体 NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CoO-NiO/YSZ 综合性能优良,可用于化学链燃烧过程。分析了目前相关研究的薄弱环节,指出了今后有待加强的研究方向。

**关键词** CO<sub>2</sub>, 化学链燃烧, 氧载体

**中图分类号** TK16

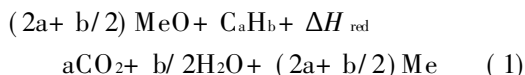
## 0 引言

随着人们对全球变暖认识的深入以及《京都议定书》的生效,减少温室气体CO<sub>2</sub>的排放量成为人们日益关注的焦点。CO<sub>2</sub>减排可通过提高能源的转化和利用效率,提高可再生能源的使用比例(如风能、太阳能、水能等)。然而,短期内化石燃料仍将是世界范围内占统治地位的能源,在此背景下,通过在燃烧过程中分离和捕集,但它们的缺陷是需要消耗大量能量,这意味着系统整体效率将大幅度下降。因而,找到一种以牺牲较小的系统效率为代价就可将CO<sub>2</sub>的烟气中分离出来的技术是极为关键的。化学链燃烧技术正是满足上述要求的一个很好选择,是实现燃料高效洁净利用的重要组成部分,具有广阔的发展前景。

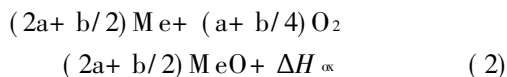
## 1 化学链燃烧的原理与关键问题

1983年,德国科学家Richter等<sup>[1]</sup>首次提出化学链燃烧(chemical-looping combustion, CLC)的概念,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天生具有CO<sub>2</sub>富集的特点,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。化学链燃烧的原理见图1,一般燃用气态燃料(天然气、煤气等),对于固态燃料煤,可以利用气流床煤气化技术将其转化为煤气<sup>[2,3]</sup>;不直接利用空气中的氧分子,而是使用氧载体中的氧原子来完成燃料的燃烧过程,氧

载体在反应器之间循环以实现氧的转移,避免了燃料与空气的直接接触;包括两个串联的反应器:空气(氧化)反应器和燃料(还原)反应器。金属氧化物颗粒在燃料反应器中与燃料发生还原反应:



金属(或低价金属氧化物)颗粒返回空气反应器,与空气中的氧分子发生放热的氧化反应:



式(1)与式(2)相加,即与传统燃烧反应式完全相同:

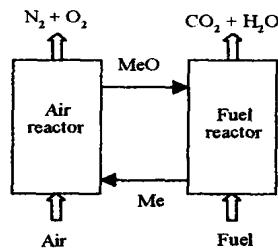
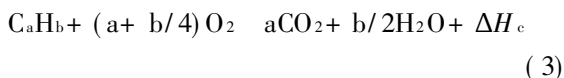


图1 化学链燃烧的原理

Fig. 1 Chemical-looping combustion

这种新颖的燃烧方式,相比于传统的与空气直接接触、有火焰、一步化学反应、燃烧温度高的燃烧方式,由于基于两步化学反应,实现了化学能梯级

\* 国家自然科学基金重点项目(90410017)和国家重点基础研究专项经费项目(2006CB200304)。

1) 硕士生; 2) 讲师; 3) 教授、博士生导师,华中科技大学煤燃烧国家重点实验室,430074 武汉

收稿日期:2006-03-02; 修回日期:2006-05-18

利用<sup>[4]</sup>, 具有更高的能量利用效率. 更重要的是, 该燃烧方式中燃料与空气不直接接触, 燃烧产物(主要是CO<sub>2</sub>和水蒸气)不会被空气中的N<sub>2</sub>稀释而浓度极高, 通过冷凝除去其中的水蒸气后可以得到几乎纯的CO<sub>2</sub>, 简单而低能耗地实现了CO<sub>2</sub>的分离和捕集, 所得CO<sub>2</sub>可以利用包括地质储存在内的多种方式加以处理<sup>[5]</sup>; 另外, 由于燃料反应器和空气反应器的运行温度相对较低, 在空气反应器内几乎无热力型NO<sub>x</sub>和快速型NO<sub>x</sub>生成, 而在燃料反应器内, 由于不与O<sub>2</sub>接触, 没有燃料型NO<sub>x</sub>产生. 化学链燃烧技术的关键问题包括: 氧载体的制备和反应性研究、反应器的设计和运行. 以及系统的集成优化和分析. 而适合于不同燃料的高性能氧载体是化学链燃烧能成功实施的先决条件, 也是目前研究的重点和热点. 目前, 主流的氧载体是金属氧化物, 它包括Ni, Fe, Cu, Co和Mn等的氧化物. 评价氧载体性能的指标一般包括: 反应性、载氧能力、持续循环能力(寿命)、能承受的最高反应温度、机械强度(抗破碎、抗磨损能力等)、抗烧结和抗团聚能力、颗粒尺度分布、内部孔隙结构、价格和环保性能等. 高温下纯金属氧化物的持续循环能力较差, 一般与其他化合物混合使用, 这些化合物并不参与氧化还原反应, 一方面它们作为金属氧化物的惰性载体, 使颗粒具有更高的比表面积, 并提供其足够的机械强度以增强循环性能; 另一方面作为热载体, 传递和存储热量. 目前, 文献中提及的惰性载体包括: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, YSZ(yttria-stabilized zirconia), 海泡石(sepiolite), 高岭土(kaolin), 斑脱土(bentonite)和六价铝酸盐(hexaaluminate)等. 氧载体的制备方法也是重要的研究内容, 主要包括: 机械混合法(mechanical mixing)、分散法(dispersion)、浸渍法(impregnation)、喷雾干燥法(spray-drying)、冷冻成粒法(freeze-granulation)和溶胶-凝胶法(sol-gel)等. 有研究<sup>[6, 7]</sup>表明: 不同惰性载体、不同金属氧化物和惰性载体混合比例、不同制备工艺等均对氧载体的性能有明显影响. 本文首先总结了氧载体进行实验研究的主要方法及制备方法, 然后综述了基于不同金属氧化物氧载体的最新研究进展, 并指明了在氧载体研究方面尚待完善或欠缺的一些方向.

## 2 氧载体的实验研究方法

对于燃用某种燃料的化学链燃烧系统, 氧载体需要满足的一个基本要求是, 在一定温度和压力范

围内, 氧载体必须具有足够快的化学反应速率. 一般采用热重分析仪(TGA)<sup>[6, 8]</sup>得到不同气氛下氧载体颗粒的失重(与燃料发生还原反应)速率和增重(与氧气发生氧化反应)速率, 以此初步评价氧载体的反应性, 实验台架系统见图2. 在反应过程中(一般在最

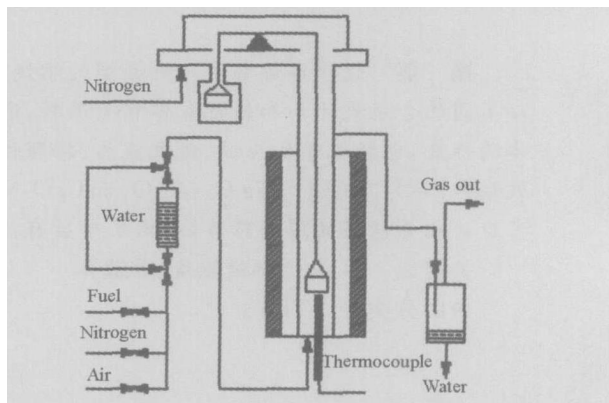


图2 TGA 实验台架系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of TGA reactor

大失重速率处和最大增重速率处<sup>[9]</sup>, 利用红外分析仪测定气态产物, 利用X射线衍射仪(XRD)鉴定剩余固态反应物, 并与该氧载体进行氧化还原反应时的热力学分析结果进行比较, 可以判定该氧载体实际进行的化学反应; 通过测定最大失重速率处的反应温度并结合化学热力学分析结果, 可以初步确定该氧载体的最佳反应温度. 对氧载体的另一个基本要求是持续循环能力强. 氧载体在TGA中循环地处于还原气氛和氧化气氛, 通过测量TGA中颗粒质量随循环次数的变化, 可以初步评价该氧载体的持续循环能力; 而在循环之后可用扫描电镜(SEM)观测氧载体颗粒的表面形貌, 利用XRD鉴定其物相. 这些实验均有利于深入评价氧载体的反应性、持续循环能力、抗烧结和抗团聚能力、孔隙结构等. 另一种被广泛采用的实验方案是利用固定床<sup>[10, 11]</sup>反应器, 实验台架系统见第85页图3. 此时通过气体分析仪(GC-mass系统(JEOL GC-Mate)<sup>[10, 12, 13]</sup>或Rosemount NGA-2000<sup>[11, 14-17]</sup>)测定气体产物的成分和浓度, 以研究详细的化学反应动力学和氧载体的反应性、寿命、碳沉积等. TGA和固定床上所进行的实验无法检验氧载体在流化过程中的各种物理性能(流化能力、抗磨损和抗破碎能力等)和化学性能, Copeland等<sup>[18]</sup>搭建了小型流化床, 对经过TGA实验的氧载体测试其持续循环能力. 对于化学链燃烧系统, 反应器可设计为不同的形式, 运行过程中要求气体与固体原料之间有良好的接触, 同时要求固体原料在空气反应器和燃料反应器之间循环良好,

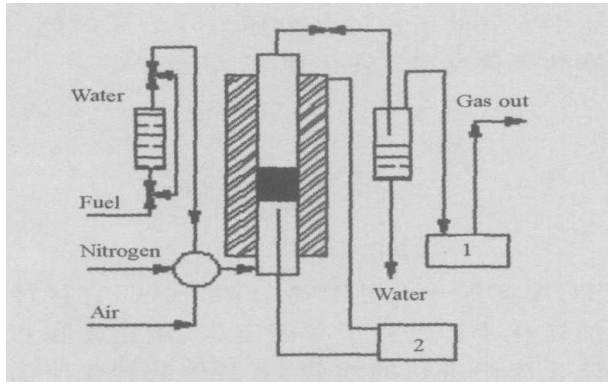


图3 固定床实验台架系统示意图

Fig.3 Schematic diagram of fixed bed reactor

1—Gas analyzer; 2—Temperature control unit

在可供选择的设计中, 双连通循环流化床具有其优势, 实验台架系统见图4. Lyngfelt 等<sup>[19]</sup>提出了基于双连通循环流化床的化学链燃烧系统的设计, 并搭建了世界上第一台连续运行的 10 kW 化学链燃烧系统<sup>[20, 21]</sup>; 随后, Abad 等<sup>[22, 23]</sup>又成功搭建了低成本、连续运行的 300 W 化学链燃烧系统, 以利于大范围检测不同类型的氧载体. 这些系统通过在线检测气体产物的组分及浓度, 来分析氧载体的反应性和系统可靠性, 利用 SEM 来观测氧载体颗粒的表面形貌变化.

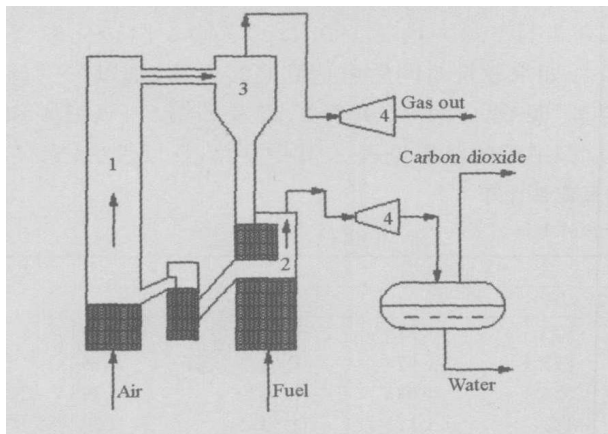


图4 双连通循环流化床实验台架系统示意图

Fig.4 Schematic diagram of two interconnected fluidized beds

1—Air reactor; 2—Fuel reactor;  
3—Cyclone; 4—Gas turbine

### 3 氧载体的制备方法

氧载体的制备方法是重要的研究内容, 不同的制备方法对氧载体的性能有明显影响. 机械混合法<sup>[24]</sup>制备氧载体时, 将一定粒径的金属氧化物、惰性载体(有时加入质量分数为 10% 的石墨作为添加

剂)以设定的浓度混合、粉碎, 加入适量的水使之成为具有适当黏度的糊状物, 然后成型, 并在较温和的温度下干燥, 之后置于马弗炉中于较高的温度下烧结, 最后通过筛选以获得一定粒径的氧载体. 对于浸渍法, 首先将金属氧化物的硝酸盐(如  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )溶于溶剂中(如  $\text{H}_2\text{O}$ )得到饱和溶液, 并向溶液中加入惰性载体, 然后除去溶剂并在一定温度下煅烧使硝酸盐分解, 以达到活泼相加载的目的(通过多次浸渍可增大加载量), 所得颗粒即可作为氧载体. 分散法<sup>[7, 25]</sup>制备氧载体时, 将金属氧化物和惰性载体的硝酸盐按一定比例溶于水并搅拌一段时间后, 在不同的温度梯度下分阶段干燥, 最后通过烧结得到制备氧载体的原料, 将上述原料按机械混合法相同的程序处理后即可得到氧载体. 喷雾干燥法<sup>[7, 25]</sup>制备氧载体时, 如同分散法得到制备氧载体的原料, 将该原料粉碎、加水使其成为浆状物, 然后利用喷雾干燥器干燥上述浆状物后烧结, 即可制得氧载体. 冷冻成粒法<sup>[16]</sup>制备氧载体时, 将金属氧化物、惰性载体和少量的分散剂与水混合后(有时加入体积分数为 10% 的淀粉作为添加剂), 利用球磨机得到浆状物, 通过喷嘴使浆状物雾化后进入液氮而得到冻结的球状粒子, 粒子中的水利用冷冻干燥法除去, 然后利用热解法除去粒子中的有机物后于一定温度下烧结, 最后通过筛选得到一定粒径的氧载体. 对于溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>, 以制备  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  氧载体为例: 将四正丁氧基锆( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$ )和六水合硝酸钇( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )溶于异丙醇( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ )中( $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 92:8, 醇盐浓度为  $25 \text{ mol/m}^3$ ), 加入硝酸使得硝酸和醇盐的摩尔比为 4:1, 将所得溶液搅拌 1 h, 然后按所需比例将硝酸镍溶于上述溶液, 将所得溶液在 373 K 时干燥 3 h, 423 K 时干燥 24 h, 473 K 时干燥 5 h, 773 K 时煅烧 3 h, 即可得到  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  粉末, 上述粉末经与机械混合法相同的程序处理后即可制得  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  氧载体.

在上述方法中, 溶胶-凝胶法可制得精细、均匀的粉末, 但由于所用到的金属醇盐一般很昂贵, 因此在工业生产中该方法没有得到广泛应用; 另外, 在机械混合法和冷冻成粒法中, 分别加入石墨和淀粉作为添加剂, 其作用是高温时作为气孔形成物, 增加氧载体的多孔性, 以此来改善氧载体的反应性. 用上述方法制备氧载体时, 需要进行烧结, 烧结温度不同对氧载体的性能也有较大影响. 一般而言, 随着烧结温度升高, 氧载体的破碎强度增大, 反应性下降, 这是由于高温时烧结的氧载体具有较高的密

度和较低的多孔性。<sup>[6]</sup>选择合适的烧结温度对于制备氧载体也是很重要的。

## 4 不同金属氧化物氧载体在各种性能指标方面的比较

### 4.1 化学反应性

化学链燃烧氧载体的研究中, 化学反应性是一个至关重要的指标, 它主要包括转化率和氧化还原反应的反应速率, 只有具有良好反应性的氧载体才可能用于化学链燃烧过程。Mattisson 等<sup>[11, 15-17]</sup>给出了氧载体的转化率和还原反应、氧化反应的反应速率计算公式。以CH<sub>4</sub>用作燃料为例, 对于氧载体的还原反应, 转化率  $X_{red}$  定义为:

$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (4)$$

$$X_{red,i} = X_{red,i-1} + \frac{t_1}{t_0} \frac{n_{out}}{n_0 p_{tot}} (4p_{CO_2, out} + 3p_{CO, out} - p_{H_2, out}) dt \quad (5)$$

式中:  $X_{red}$  表示氧载体转化率;  $X_{red,i}$  表示氧载体在  $t_1$  时的转化率;  $X_{red,i-1}$  表示氧载体在  $t_0$  时的转化率;  $m_{ox}$  表示氧载体完全氧化后的质量;  $m_{red}$  表示氧载体还原形式的质量;  $m$  表示氧载体的实际质量;  $n_0$  表示氧载体被完全氧化后至还原形式可传递的氧原子摩尔数;  $n_{out}$  表示反应器排气除去水蒸气后的摩尔流量;  $n_{in}$  表示进入反应器气体的摩尔流量;  $p_{tot}$  表示除去水蒸气后的总压力;  $p_{k, out}$  表示反应器排气除去水蒸气后  $k$  气体所占的部分压力;  $p_{k, in}$  表示进入反应器

气体中  $k$  气体所占的部分压力;  $t$  表示时间。对于氧载体的氧化反应, 转化率  $X_{ox}$  定义为:

$$X_{ox} = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \quad (6)$$

$$X_{ox,i} = X_{ox,i-1} + \frac{t_1}{t_0} \frac{2}{n_0 p_{tot}} (n_{in} p_{O_2, in} - n_{out} p_{O_2, out}) dt \quad (7)$$

TGA 实验中, 可用式(4)和式(6)直接计算氧载体的转化率; 而对于在固定床、流化床和双连通循环流化床中进行的实验, 氧载体的转化率需采用方程(5)和方程(7)计算; 另外, 氧载体的反应速率采用  $dX/dt$  计算。

到目前为止, 氧载体的研究主要是基于 Ni, Fe, Cu, Co 和 Mn 五种金属, 以及由 Ni 和 Co 组成的双金属氧化物氧载体, 分述如下。

Ni 属 族过渡元素, 是贵重的痕量金属, 熔点 1 453 ; 常见的氧化物形式为 NiO, 熔点 1 990 。对于 Ni 基氧载体的反应性问题, Adánez 等<sup>[6-8, 10, 18, 25-29]</sup>在 TGA 上进行了大量的实验研究。根据实验结果, 本文系统总结了不同的 Ni 基氧载体氧化反应和还原反应的转化率, 并将其分为五个档次, 即, a) 100 s 内转化率  $X > 0.8$ ; b) 100 s 内转化率  $X = 0.8 \sim 0.6$ ; c) 100 s 内转化率  $X = 0.6 \sim 0.4$ ; d) 100 s 内转化率  $X < 0.4$  且 600 s 内  $X > 0.4$ ; e) 600 s 内转化率  $X < 0.4$ ; 如果较长时间后可达到高转化率, 则以 “\*” 标记 (“\*” 见表 1, 第 87 页表 2, 表 3 和第 88 页表 4 和表 5)。归纳后的结果见表 1。其中, “溶胶-凝胶法 (YSZ)” 表示: 以溶胶

表 1 Ni 基氧载体的反应性比较

Table 1. Reactivity comparison of nickel-based oxygen carriers

Inert	Preparation method	$T_{sint}/K$	Fuel	NiO/Ni			References
				$T_{red}/K$	$T_{ox}/K$	$X_{red}/X_{ox}$	
-	-	-	H <sub>2</sub>	873	1 273	D* / E	[ 10]
	Dissolution method	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	C / A*	[ 28]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnation	823	CH <sub>4</sub>	1 023	1 023	D / D*	[ 29]
				1 123	1 123	D* / D*	[ 29]
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Dissolution method	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	A* / C*	[ 10, 28]
			CH <sub>4</sub>	973	1 273	B* / D*	[ 28]
			H <sub>2</sub>	1 173	1 173	A* / A*	[ 25]
YSZ	Dissolution method	1 573	H <sub>2</sub>	873	873	A* / B*	[ 7]
				873	1 273	A* / B*	[ 7, 8, 10]
				1 073	1 073	A* / B*	[ 7]
				1 273	1 273	A* B*	[ 7]
				873	1 273	B* / D*	[ 7]
TiO <sub>2</sub>	Mechanical mixing	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	A* / A*	[ 7]
			H <sub>2</sub>	873	1 273	E / B	[ 28]
			CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	A* / A*	[ 6]
		1 573	CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	A* / A*	[ 6]

凝胶法制取原料 YSZ, 而后利用机械混合法制备氧载体;  $T_{\text{ sint}}$  表示制备氧载体的烧结温度;  $T_{\text{ red}}$  和  $T_{\text{ ox}}$  分别表示氧载体发生还原反应和氧化反应的温度. 纯 NiO 被还原后, 其氧化反应只在颗粒表面进行, 速率很低, 不适合用作氧载体<sup>[10]</sup>; NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在烧结过程中生成稳定的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 性能也并不优越<sup>[28, 29]</sup>; 而 NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 则具有较高的氧化还原反应速率和转化率, 性能优良<sup>[10, 25, 28]</sup>, 且相比于反应性同样不错的 NiO/YSZ, 成本更低<sup>[7, 8, 10]</sup>; NiO/YSZ 的整体反应速率受到反应温度、颗粒尺度和气体成分的强烈影响<sup>[7]</sup>; 对于 NiO/TiO<sub>2</sub>, 金红光等<sup>[28]</sup> 发现其还原反应性较差, 而 Adánez 等<sup>[6]</sup> 认为具有较好的反应性; NiO/MgO 在烧结过程中生成 Mg<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>O, 无法进行氧化还原反应.<sup>[28]</sup>

Fe 也属 族过渡元素, 熔点 1 535 , 常见的氧化物有 FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 还原产物通常同时包含 Fe, FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe 基氧载体的优势是廉价和无二次污染. Adánez 等<sup>[6, 27, 28]</sup> 在 TGA 上研究了 Fe 基氧载体的反应性, 结果见表 2. 概括来说, 对于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应性而言, 机械混合法优于分散法<sup>[6, 28]</sup>, 而以浸渍法生产的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较大颗粒及不规则外形, 该氧载体中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物质分数低, 因此反

应速率较冷冻成粒法制备的低<sup>[15]</sup>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 在烧结过程中部分会生成 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 可被 H<sub>2</sub> 还原为 Fe, 但速率较低, 且由于该氧载体的低孔隙率和盘状结构导致其还原速率和转化率均很差<sup>[28]</sup>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 在烧结时生成稳定的 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 不适合用作氧载体<sup>[28]</sup>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ 还原反应速率较低, 但具有较高的转化率<sup>[27]</sup>, 然而其氧化反应只在颗粒表面进行, 反应速率和转化率均较低<sup>[26]</sup>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/高岭土在 1 173 K 以上时生成了多铝红柱石 (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) 和无定型石英导致孔隙率下降<sup>[16]</sup>, 不适合用作氧载体.

Cu 属 IB 族元素, 熔点 1 083 , 常见的氧化物有 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O, 熔点分别为 1 336 和 1 230 . Adánez 等<sup>[6, 24, 29]</sup> 在 TGA 上研究了 Cu 基氧载体的反应性, 结果见表 3. 单纯就反应性而言, Cu 基氧载体均可应用, 且其载氧能力好, 价格便宜, 氧化还原反应均是放热反应, 但最大问题是高温时易烧结. Corbella 等<sup>[30]</sup> 在固定床中研究了 CuO/TiO<sub>2</sub> 的性能, 该氧载体以浸渍法生产, 运行温度 1 073 K ~ 1 173 K, 实验发现, 其氧化还原反应主要由内在的化学反应和气体在灰层的扩散反应控制, Cu 与 TiO<sub>2</sub> 互不反应, 随着 Cu 含量增加, 氧载体的反应性降低, 这是因为此

表 2 Fe 基氧载体的反应性比较

Table 2 Reactivity comparison of iron-based oxygen carriers

Inert	Preparation method	$T_{\text{ sint}}/K$	Fuel	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Fe, FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )			References
				$T_{\text{ red}}/K$	$T_{\text{ ox}}/K$	$X_{\text{ red}}/X_{\text{ ox}}$	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mechanical mixing	1 223	CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	A* / A*	[6]
		1 373	CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	A* / A*	[6]
		1473	CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	B / A	[6]
		1573	CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	B / B	[6]
TiO <sub>2</sub>	Mechanical mixing	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	E / B*	[28]
		1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	E / A*	[28]
MgO	Dissolution method	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	E / C	[28]
YSZ	Dissolution method	1 573	H <sub>2</sub>	873	-	D* / -	[27]

表 3 Cu 基氧载体的反应性比较

Table 3 Reactivity comparison of copper-based oxygen carriers

Inert	Preparation method	$T_{\text{ sint}}/K$	Fuel	CuO/Cu			References
				$T_{\text{ red}}/K$	$T_{\text{ ox}}/K$	$X_{\text{ red}}/X_{\text{ ox}}$	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mechanical mixing	1 223	CH <sub>4</sub>	1 073	1 073	A* / A*	[6]
				1 023	1 023	C* / D*	[29]
	Impregnation	823	CH <sub>4</sub>	1 123	1 123	B* / D*	[29]
				1 223	1 223	B / C*	[29]
TiO <sub>2</sub>	Mechanical mixing	1 223	CH <sub>4</sub>	1 073	1 073	A* / A*	[6, 24]
				1 223	1 073	A* / A*	[24]
SiO <sub>2</sub>	Mechanical mixing	1 223	H <sub>2</sub>	1 073	1 073	A* / A*	[6, 24]
				1 073	1 073	A* / A*	[24]
ZrO <sub>2</sub>	Mechanical mixing	1 223	CH <sub>4</sub>	1 073	1 073	A* / A*	[24]
				1 073	1 073	A* / A*	[24]
Sepiolite	Mechanical mixing	1 223	CH <sub>4</sub>	1 073	1 073	A* / A*	[6, 24]

时与燃料易接近的铜氧化物浓度降低,但即便有较高的铜含量和高机械强度,该氧载体也显示出高反应性。

Co 属 族过渡元素,熔点 1 495 , Co 有 CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 三种氧化物, CoO 熔点为 1 795 ± 20 , 它在 1 000 以上是稳定的,而 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分别在 895 和 900 ~ 950 时分解为 CoO。Co 基氧载体的反应性见表 4。CoO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在烧结过程中生成稳定的化合物 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 导致其还

表 4 Co 基氧载体的反应性比较

Table 4 Reactivity comparison of cobalt-based oxygen carriers

Inert	Preparation method	$T_{\text{ sint}}/K$	Fuel	CoO/Co			References
				$T_{\text{ red}}/K$	$T_{\text{ ox}}/K$	$X_{\text{ red}}/X_{\text{ ox}}$	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dissolution method	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	C/A*	[28]
				1 023	1 023	E/A*	[29]
	Impregnation	823	CH <sub>4</sub>	1 123	1 123	D/B*	[29]
				1 223	1 223	E/A*	[29]
YSZ	Dissolution method	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	A*/C*	[8]
			CH <sub>4</sub>	873	1 273	C/D	[8]
TiO <sub>2</sub>	Mechanical mixing	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	E/E	[28]
MgO	Dissolution method	1 573	H <sub>2</sub>	873	1 273	E/E	[28]

MnO<sub>2</sub>, 500 时分解为 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 950 时分解为 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。Adáñez 等<sup>[6, 29]</sup> 在 TGA 上研究了 Mn 基氧载体的反应性问题, 结果见表 5。对于 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 还原期间生成的 MnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成稳定的化合物 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 其反应性受到抑制, 导致还原反应速率、转化率及随后的活性 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 浓度降低, 不适合用作氧载体<sup>[29]</sup>; Cho 等<sup>[16]</sup> 在固定床中研究了冷冻成粒

表 5 Mn 基氧载体的反应性比较

Table 5 Reactivity comparison of manganese-based oxygen carriers

Inert	Preparation method	$T_{\text{ sint}}/K$	Fuel	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mn			References
				$T_{\text{ red}}/K$	$T_{\text{ ox}}/K$	$X_{\text{ red}}/X_{\text{ ox}}$	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnation	823	CH <sub>4</sub>	1 023	1 023	E/A*	[29]
				1 223	1 223	E/A*	[29]
				1 223	1 223	A*/A*	[6]
				1 373	1 223	A*/A*	[6]
ZrO <sub>2</sub>	Mechanical mixing	1 473	CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	A*/A*	[6]
			CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	A*/A*	[6]
			CH <sub>4</sub>	1 223	1 223	A*/B*	[6]

体, 即 CoO-NiO/YSZ, 它是 CoO 和 NiO 的合成物, 利用分散法制备, 并于 1 573 K 下烧结, NiO 和 CoO 的摩尔比为 1 : 1, CoO-NiO 和 YSZ 的质量比为 6 : 4。实验表明, 该氧载体的反应性虽然可能比单一的金属氧化物要稍低一些, 但仍然较好, 且具有出众的综合性能, 如燃用煤气时具有高反应性, 避免碳沉积, 具有好的再生能力等。

## 4.2 载氧率

在氧传递过程中可被利用的氧所占质量分数称为载氧率  $R_0$ 。

原反应转化率下降, 不适合用作氧载体<sup>[28, 29]</sup>; CoO/YSZ 在燃用 H<sub>2</sub> 时反应性较好, 但燃用 CH<sub>4</sub> 时, 由于碳沉积的影响, 其反应性明显降低<sup>[8]</sup>; CoO/TiO<sub>2</sub> 可反应生成化合物 CoTiO<sub>3</sub>, CoTiO<sub>3</sub> 能被 H<sub>2</sub> 还原为 Co 和 TiO<sub>2</sub>, 但速率较低, 且由于颗粒的低孔隙率和盘状结构导致其还原速率很低<sup>[28]</sup>; CoO/MgO 可烧结合成 Mg<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>O, 无法进行氧化还原反应。<sup>[28]</sup>

Mn 属 B 族元素, 熔点 1 244 , 常见氧化物是

法, 1 573 K 烧结制备的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 使用淀粉作为气孔形成物, 运行温度 1 223 K, 实验显示, 还原后的主要相为 MnO 和 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 该氧载体显示出低还原速率和低转化率, 也不适合用作氧载体; Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> 的反应性很好, 其中, 在 1 373 K 和 1 473 K 时烧结的该氧载体反应性更好;<sup>[6]</sup> 另外, 金光等<sup>[8, 12-13]</sup> 发展了一种新颖的双金属氧化物氧载

$$R_0 = (m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}) / m_{\text{ox}} \quad (8)$$

式中:  $R_0$  表示化学链燃烧系统中单位质量流的循环颗粒在空气反应器和燃料反应器之间可以传送的最大氧量。<sup>[29]</sup> 载氧率  $R_0$  和金属氧化物还原转化的分数差  $\Delta X$  的乘积(即  $R_0 \Delta X$ ) 为氧载体实际传送氧的质量分数, 实验显示  $R_0 \Delta X$  至少应该达到 0.006。<sup>[31]</sup> 载氧率与氧载体循环速率及床料量之间有显著的联系, 载氧率高有利于减小氧载体的循环速率及床料量, 降低能耗, 是影响化学链燃烧反应器设计的一个重要因素, Mattisson 等<sup>[32]</sup> 发展了详细的设计方案。

表6总结了基于Ni, Fe, Cu, Co和Mn的金属氧化物的载氧率 $R_0$ 。随惰性载体质量分数的增加, $R_0$ 显著下降。在制备Mn基氧载体时,最初原料是 $MnO_2$ , 500℃时它分解为 $Mn_2O_3$ , 950℃时分解为

$Mn_3O_4$ ; 海泡石作为惰性载体在烧制时失重达23%<sup>[6]</sup>, 应注意上述重量变化对载氧率的影响。对于Fe基氧载体, $Fe_2O_3$ 可以还原为 $Fe_3O_4$ , FeO和Fe三种不同的产物,由它们算得的载氧率会有数倍差异。

表6 不同金属氧化物系统及氧载体的载氧率 $R_0$

Table 6 Oxygen ratio  $R_0$  for different metal oxide systems and oxygen carriers

MeO/ %	NiO/ Ni	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CuO/ Cu	Cu <sub>2</sub> O/ Cu	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Co	CoO/ Co	MnO <sub>2</sub> /MnO	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / MnO
100	0.214	0.301	0.100	0.033	0.201	0.112	0.266	0.214	0.184	0.070
80	0.171	0.240	0.080	0.027	0.161	0.089	0.213	0.171	0.147	0.056
60	0.129	0.180	0.060	0.020	0.121	0.067	0.159	0.128	0.110	0.042
40	0.086	0.120	0.040	0.013	0.080	0.045	0.106	0.085	0.074	0.028

### 4.3 物理性能和循环反应性

氧载体的物理性能包括:抗烧结能力、抗团聚能力、抗磨损和抗破碎能力,以及多次循环后氧载体晶体结构等。循环反应性是指氧载体经多次循环反应后的氧化还原反应性。破碎强度随金属氧化物种类、惰性载体种类、金属氧化物与惰性载体混合比例、烧结温度等的不同而不同,一般而言,随烧结温度升高,氧载体破碎强度增大,反应性下降。<sup>[6]</sup>虽然破碎强度与磨损速率之间的关系尚不清楚,但具有低破碎强度的氧载体不太可能实际应用。<sup>[16]</sup>实际上,只有具有良好抗磨损能力的氧载体才可以持续循环,总的循环时间主要取决于颗粒的抗磨损能力,而非颗粒的反应性及其他特性,因此,氧载体颗粒的抗磨损能力对于化学链燃烧系统的实际运行极其重要。

部分氧载体的物理性能和循环反应性归纳总结见第90页表7。<sup>[6-8, 10-11, 13, 15-17, 24-26, 28-30, 32]</sup>总的来说,如下氧载体具有良好的物理性能和持续循环能力:采用分散法和喷雾干燥法制备的NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;机械混合法制备的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;浸渍法制备的CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(较低的反应温度时);分散法制备的CoO-NiO/YSZ等。其他氧载体则或发生团聚和烧结,或易磨损和破碎,导致其持续循环能力相对较低;另外,实验发现,Fe基氧载体在固定床反应器中于993 K/1 073 K时经过59次循环后,测得磨损率为0.64%/h,其寿命超过 $1.8 \times 10^6$ 次循环,经济寿命达 $10^7$ 次循环。<sup>[18, 33]</sup>

### 4.4 所能承受的最高反应温度

空气反应器中氧载体发生氧化反应所产生的热量将加热空气而形成高温气体,系统通过这些气体对外做功。如果送入气体透平机,为了达到较高的能量转化效率,一般要求其扩张器进口温度达到1 200

左右。<sup>[34]</sup>然而,如果空气反应器中温度过高,可能导致氧载体烧结、孔隙率变小和凝聚等;另一方面,高温有利于增强氧载体的反应性。因此,氧载体所能承受的最高温度是一个重要指标。García-Labiano等<sup>[35]</sup>发展了包括物质和热交换的颗粒反应模型,以此分析氧载体在化学链燃烧系统中发生氧化还原循环反应时颗粒内部产生的温度变化,研究发现,颗粒的最高温度主要与颗粒尺度、反应速率和外部热阻等相关,而与氧载体孔隙率、活化能、惰性载体类型和金属氧化物含量等关系要小一些。考虑到氧载体的物理性能、反应性和持续循环能力,实验中各氧载体成功运行的氧化反应最高温度总结见第90页表8。

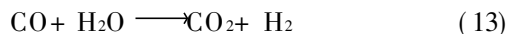
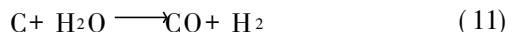
### 4.5 抗碳沉积的能力

对于化学链燃烧系统,避免燃料反应器中的碳沉积非常重要,因为所沉积的碳会随氧载体被转移到空气反应器中并被氧化为CO<sub>2</sub>,导致CO<sub>2</sub>的捕集率降低,燃料转化率下降;另外,碳沉积对于氧载体性能也会产生不利影响,它会导致氧载体的反应性和寿命降低<sup>[27]</sup>,同时还会导致氧载体的物理强度降低。<sup>[26]</sup>以燃用CH<sub>4</sub>为例,有两条产生碳沉积的可能途径,分别是燃料CH<sub>4</sub>的分解反应和CO的歧化反应,化学反应式如下:



热重实验时,利用氧载体在还原反应后期质量的逐渐回升来判断碳沉积的存在;而当利用固定床试验时,在氧载体完成还原反应后,利用通入惰性气体及氧化气体时产生的CO<sub>2</sub>和CO总量来计算在之前还原阶段产生的碳沉积;另外,使用XRD也可以检测到碳沉积。燃料气体里H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>的存在可以在一定程度上阻止碳沉积,气体中H<sub>2</sub>O的摩尔分数越大,碳沉积率越低,这主要是因为有如下化学反应

存在:



碳沉积与金属氧化物和惰性载体的成分有关, 可完全避免碳沉积的氧载体及其对于燃料的要求总结见第91页表9,  $H_2O/CH_4$  和  $H_2O/CO$  均为摩尔比. 对于

$CoO-NiO/YSZ$ , 在 973 K 以下实验时,  $H_2O/CH_4=2.0$  可以避免碳沉积; 对于  $NiO/NiAl_2O_4$ , 常压下实验时,  $H_2O/CO=0.5$  可以避免碳沉积, 而高压下实验时,  $H_2O/CO=1.0$  才可以避免碳沉积.

$Ni$  在导致碳沉积的反应中有催化剂的作用. 使用  $Ni$  基氧载体时, 燃料反应器中一般有碳沉积出现, 但是  $Ni$  和  $C$  不会反应. Cho 等<sup>[17]</sup> 研究发现, 对

表7 氧载体的物理性能和循环反应性比较

Table 7 Comparison of different oxygen carries for physical characters and circulatory reactivities

Met al oxide	Inert	Preparation mthod	$T_{sint}/K$	$T_{red}/T_{ox}$	Fuel	Tester	Crushing strength	The change of surface	Afflome-ration	Circulatory reactivity	Referen ces
NiO	$Al_2O_3$	Impregnation	823	1 223/1 223	$CH_4$	TGA	-	Unmarked	-	Excellent	[29]
				973/1 273	$CH_4$	TGA	High	Unmarked	-	Excellent	[28]
	$NiAl_2O_4$	Dissolution method	1573	873/1 273	$H_2$	TGA	High	Unmarked	-	Excellent	[10, 28]
				973/973	Coal gas	Fixed bed	High	Unmarked	-	Excellent	[13]
		Spray drying	1 527	1 173/1 173	$H_2$	TGA	High	Notable	-	excellent	[25]
				1 473/1 473	$H_2$	Fluidized bed	-	Unmarked	-	Excellent	[25]
YSZ	Dissolution method	1 573	873/1 273	$H_2$	TGA	Low	Notable	-	Excellent	[7, 8, 10, 28]	
			Without	Without	$CH_4$	Fixed bed	Low	Notable	-	Excellent	[11]
$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	Freeze granulation	1 573	1 223/1 223	$CH_4$	Fixed bed	High	Notable	Show	Excellent	[15, 17]
				1 223~1 573	1 223/1 223	$CH_4$	TGA	High	-	-	-
	$TiO_2$	Freeze granulation	1 573	1 223/1 223	$CH_4$	Fixed bed	-	Notable	Show	-	[15]
				-	873/1 273	$H_2$	TGA	Low	Notable	-	-
	YSZ	Freeze granulation	1 373	1 223/1 223	$CH_4$	Fixed bed	-	Notable	Show	-	[15]
				823	1 023/1 023	$CH_4$	TGA	High	Unmarked	Unshow	Excellent
CuO	$Al_2O_3$	Impregnation	823	1 223/1 223	$CH_4$	TGA	High	Notable	Show	Excellent	[29]
				-	1 073/1 073	$H_2$	Fixed bed	-	Unmarked	Unshow	Excellent
	$CuAl_2O_4$	Freeze granulation	1 573	1 123/1 123	$CH_4$	Fixed bed	High	Notable	Show	Excellent	[16]
				1 223	1 073/1 073	$CH_4$	TGA	High	Unmarked	Unshow	Excellent
	$TiO_2$	Impregnation	1 373	1 173/1 173	$CH_4$	Fixed bed	-	Notable	-	Excellent	[30]
				1 223	1 073/1 073	$CH_4$	TGA	High	Notable	Unshow	Excellent
YSZ	Dissolution method	1 573	873/1 273	$H_2$	TGA	Low	Notable	-	bad	[8]	
			1 223	1 073/1 073	$CH_4$	TGA	High	Notable	Unshow	Excellent	[24]
$CoO$	$Al_2O_3$	Impregnation	823	1 223/1 223	$CH_4$	TGA	High	Notable	-	bad	[29]
				1 573	873/1 273	$H_2$	TGA	High	Notable	-	bad
$Mn_3O_4$	$MnAl_2O_4$	Freeze granulation	1 573	1 223/1 223	$CH_4$	Fixed bed	Low	Unmarked	Unshow	Excellent	[16]
$CoO-NiO$	YSZ	Dissolution method	1 573	873/1 273	$H_2$	TGA	High	Unmarked	-	Excellent	[8]

表8 不同氧载体的最高氧化反应温度( )

Table 8 The highest oxidation reaction temperature of different oxygen carriers( )

$NiO/NiAl_2O_4$	$NiO/YSZ$	$NiO/TiO_2$	$Fe_2O_3/Al_2O_3$	$Fe_2O_3/ZrO_2$	$CuO/TiO_2$	$CuO/SiO_2$	$Co_xO_y/CoAl_2O_4$	$Mn_3O_4/ZrO_2$	$CoO-NiO/YSZ$
1 200	1 000	950	930	930	930	930	890	950	1 000



表9 不同氧载体避免碳沉积

Table 9 Condition of different oxygen carries against carbon deposition

Oxygen carrier	NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiO/YSZ	Ni-Mg-Al-O	CuO/TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO-NiO/YSZ
H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub>	10.1 <sup>[29]</sup>	2.0 <sup>[28]</sup>	-	1.0 <sup>[36]</sup>	0.0 <sup>[30]</sup>	1.0 <sup>[29]</sup>	2.0 <sup>[12]</sup>
H <sub>2</sub> O/CO	-	0.5 <sup>[13]</sup>	0.5 <sup>[27]</sup>	-	-	-	1.0 <sup>[13]</sup>

于Ni基氧载体,碳沉积强烈依赖于可利用的氧,当氧载体中有充分可利用的氧时,在研究的温度范围内(1 023 K ~ 1 223 K),无论是否加入水蒸气,只有有限的碳沉积,但是当可利用的氧消耗超过80%时,碳沉积迅速产生;另外,在高压固定床反应器中燃用煤气时,随着还原反应的进行,CH<sub>4</sub>浓度升高,这是因为还原反应生成的金属Ni可以作为反应(14)的催化剂,随着反应压力的增加,该反应得以促进,此时由CH<sub>4</sub>导致的碳沉积(反应(9))应该考虑。<sup>[13]</sup>



使用Fe基氧载体时,燃料反应器中的碳沉积比使用Ni基氧载体时弱得多,没有或只有微量的碳沉积。<sup>[17]</sup>但是,Fe和C可以反应生成Fe<sub>3</sub>C。使用Cu,Co和Mn基氧载体时,燃料反应器中一般也存在碳沉积。对于CoO-NiO/YSZ,873 K以下的还原反应可以完全避免碳沉积,当燃料气体中摩尔比H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 2.0时,973 K以下的还原反应可以完全避免碳沉积,而当温度升高到1 073 K时有碳沉积出现。<sup>[12]</sup>

#### 4.6 其他指标

所有以上氧载体,当在燃料反应器中与CH<sub>4</sub>发生反应时,除Cu基氧载体为放热反应外,其余均为吸热反应<sup>[18,29]</sup>;而以煤气作为燃料时,Ni基氧载体也为放热反应。<sup>[13]</sup>化学链燃烧系统运行时,氧载体的毛细孔隙可能挟带一部分气体从燃料反应器进入空气反应器,或从空气反应器挟带一部分气体进入燃料反应器,这种气体泄漏将导致不希望的化学反应发生和不希望的反应物生成,如从空气反应器带入燃料反应器的O<sub>2</sub>将参与化学反应,从燃料反应器带入空气反应器的CO<sub>2</sub>将降低CO<sub>2</sub>的捕集率;另外,氧载体的价格、环保性能等对于氧载体的实际应用也会产生重大影响。

#### 5 其他氧载体和惰性载体

上述氧载体在循环使用过程中可能存在的一个问题是,必然会有少量的氧载体进入大气环境,成为

新的二次污染源,且这些氧载体一般较为贵重。郑瑛等<sup>[9]</sup>研究了一种新的非金属氧载体CaSO<sub>4</sub>,并对其作为氧载体时的热力学和动力学特性进行了初步研究,初步证明了其化学反应可行性。何方等<sup>[37,38]</sup>介绍了熔融盐循环惰性载体无烟燃烧技术,并以Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为熔盐,以CuO为催化剂,对CH<sub>4</sub>在上述体系中的熔融燃烧过程进行了研究。结果表明,CH<sub>4</sub>能在上述体系中完成无烟燃烧过程并放出热,失去晶格氧的CuO能与空气反应重新恢复其晶格氧。

#### 6 结束语

目前,氧载体的研究主要集中在实验方面,且几乎所有研究均基于气体燃料。相对来说,理论方面的工作和适合固体燃料(如煤)的高性能氧载体的研究较为薄弱,需要在如下方面进行一系列工作:

1) 改进制备工艺,开发综合性能更加优良的氧载体,特别是具有高化学反应性、长寿命、能承受1 200 的反应温度,以及拥有良好的抗烧结、抗磨损、抗破碎和抗凝聚能力等的氧载体。

2) 开发适于固体燃料的高性能氧载体。由于固-固反应性的限制,燃用固体燃料的化学链燃烧系统必须基于高温高压反应器,在这种气氛下,氧载体在物理化学方面的性能是必须研究的问题。

3) 运用理论方法,研究氧载体/燃料在高温/高压气氛下的气-固、固-固化学反应机理,揭示氧化-气化-还原化学反应机理、多相复杂体系中的传递理论等。

4) 发展理论模型,描述氧载体/燃料在复杂气氛下,颗粒表面和微孔内部的物理变化、扩散规律和热质交换过程等。

5) 研究氧载体化学反应性能的衰减规律,以及避免氧载体的中毒等。

6) 非金属氧化物作为氧载体在载氧能力、环保和价格方面具有独特的优势,如何提高其化学反应性等指标是值得努力的方向之一。

## 参 考 文 献

- [1] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of Combustion Process, Efficiency and Costing, Second Law Analysis of Processes[C]. Gaggioli R A, ed. ACS Symposium Series 235. Washington, DC: 1983: 71-85.
- [2] 步学朋, 彭万旺, 徐振刚. 煤炭气化气流床气化炉的数学模拟[J]. 煤炭转化, 2001, 24(4): 7-12.
- [3] 夏鲲鹏, 陈汉平, 王贤华等. 气流床煤气化技术的现状及发展[J]. 煤炭转化, 2005, 28(4): 69-73.
- [4] 金红光, 洪 慧, 王宝群等. 化学能与物理能综合梯级利用原理[J]. 中国科学E, 2005, 35(3): 299-313.
- [5] 徐 俊, 张军营, 潘 霏等. 二氧化碳储存技术的研究现状[J]. 煤炭转化, 2005, 28(3): 80-86.
- [6] Adánez J, Diego L, Carcia-Labiano F *et al.* Selection of Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustion[J]. Energy and Fuels, 2004, 18(2): 371-377.
- [7] Ishida M, Jin H, Okamoto T. A Fundamental Study of a New Kind of Medium Material for Chemical-looping Combustion[J]. Energy and Fuels, 1996, 10(4): 958-963.
- [8] Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a Novel Chemical-looping Combustion: Synthesis of a Looping Material with a Double Metal Oxide of CoO-NiO[J]. Energy and Fuels, 1998, 12(6): 1272-1277.
- [9] 郑 瑛, 王保文, 宋 侃等. 化学链燃烧技术中新型氧载体的特性研究 中国工程热物理学会燃烧学第十一届年会论文集. 北京: 中国工程热物理学会, 2005: 48-51.
- [10] Jin H, Ishida M. Reactivity Study on a Novel Hydrogen Fueled Chemical-looping Combustion[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(8): 889-894.
- [11] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. The Use of Iron Oxide as an Oxygen Carrier in Chemical-looping Combustion of Methane with Inherent Separation of CO<sub>2</sub>[J]. Fuel, 2001, 80(13): 1953-1962.
- [12] Jin H, Ishida M. Reactivity Study on Natural-gas-fueled Chemical-looping Combustion by a Fixed-bed Reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(16): 4004-4007.
- [13] Jin H, Ishida M. A New Type of Coal Gas Fueled Chemical-looping Combustion[J]. Fuel, 2004, 83(17-18): 2411-2417.
- [14] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. Possibility of Using Iron Oxide as an Oxygen Carrier for Combustion of Methane with Removal of CO<sub>2</sub>-application of Chemical-looping Combustion[C]. Cairns, Australia: Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2000: 205-210.
- [15] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle Reduction and Oxidation of Different Types of Iron Oxide Particles-application to Chemical-looping Combustion[J]. Energy and Fuels, 2004, 18(3): 628-637.
- [16] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of Iron-, Nickel-, Copper- and Manganese-based Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustion[J]. Fuel, 2004, 83(9): 1215-1225.
- [17] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Carbon Formation on Nickel and Iron Oxide-containing Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustion. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(4): 668-676.
- [18] Copeland R J, Alptekin G, Cesario M *et al.* A Novel CO<sub>2</sub> Separation System Honolulu, Hawaii: Proceedings of the Eighth International Symposium on Transport and Dynamics of Rotating Machinery (ISROMAC-8), 2000.
- [19] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A Fluidized-bed Combustion Process with Inherent CO<sub>2</sub> Separation: Application of Chemical-looping Combustion[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(10): 3101-3113.
- [20] Lyngfelt A, Thunman H. Chemical-looping Combustion: Design, Construction and 100 h of Operational Experience of a 10 kW Prototype Thomas D, ed. The CO<sub>2</sub> Capture and Storage Project (CCP) for Carbon Dioxide Storage in Deep Geologic Formations for Climate Change Mitigation Volume 1-Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion Sources. Elsevier Science, London, 2004, Chapter 36.
- [21] Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J *et al.* The Grace Project. Development of Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustion. Design and Operation of a 10 kW Chemical-looping Combustor Vancouver, Canada: Presented at the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2004.
- [22] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A *et al.* Chemical-looping Combustion in a 300 W Continuously Operating Reactor System Using a Manganese-based Oxygen Carrier[J]. Fuel, 2006, 85(9): 1174-1185.
- [23] Johansson E, Mattisson T, Lyngfelt A *et al.* A 300 W Laboratory Reactor System for Chemical-looping Combustion with Particle Circulation[J]. Fuel, 2006, 85(10-11): 1428-1438.
- [24] Diego L F, Garcia-Labiano F, Adánez J *et al.* Development of Cu-based Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustion [J]. Fuel, 2004, 83(13): 1749-1757.
- [25] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. Experimental Results of Chemical-looping Combustion with NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particle Circulation at 1 200 [J]. Energy Convers Mgmt, 2002, 43(9-12): 1469-1478.
- [26] Ishida M, Jin H. CO<sub>2</sub> Recovery in a Power Plant with Chemical Looping Combustion[J]. Energy Convers Mgmt, 1997, 38:

- 187-192.
- [27] Ishida M, Jin H, Okamoto T. Kinetic Behavior of Solid Particle in Chemical-looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in Reduction[J]. *Energy and Fuels*, 1998, 12(2): 223-229.
- [28] Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a Novel Chemical-looping Combustion: Synthesis of a Solid Looping Material of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(1): 126-132.
- [29] Mattisson T, Jardnas A, Lyngfelt A. Reactivity of Some Metal Oxides Supported on Alumina with Alternating Methane and Oxygen-application for Chemical-looping Combustion[J]. *Energy and Fuels*, 2003, 17(3): 643-651.
- [30] Corbella B M, Diego L, García F *et al.* The Performance in a Fixed Bed Reactor of Copper-based Oxides on Titania as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Methane[J]. *Energy and Fuels*, 2005, 19(2): 433-441.
- [31] Mattisson T, Lyngfelt A. Capture of CO<sub>2</sub> Using Chemical-looping Combustion[C]. First Biennial Meeting of Scandinavian-Nordic Section of the Combustion Institute, Goteborg, Sweden: 2001: 163-168.
- [32] García-Labiano F, Diego L F, Adán J *et al.* Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-looping Combustion[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(26): 8168-8177.
- [33] Copeland R, Alptek G, Cesario M *et al.* Sorbent Energy Transfer System (SETS) for CO<sub>2</sub> Separation with High Efficiency [C]. The 27th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, FL, USA: Clearwater, 2002.
- [34] Wolf J, Anheden M, Yan J. Comparison of Nickel- and Iron-based Oxygen Carriers in Chemical Looping Combustion for CO<sub>2</sub> Capture in Power Generation[J]. *Fuel*, 2005, 84(7-8): 993-1006.
- [35] García-Labiano F, Diego L F, Adán J *et al.* Temperature Variations in the Oxygen Carrier Particles During Their Reduction and Oxidation in a Chemical-looping Combustion System[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(3): 851-862.
- [36] Villa R, Cristiani C, Groppi G *et al.* Ni Based Mixed Oxide Materials for CH<sub>4</sub> Oxidation Under Redox Cycle Conditions[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 204-205: 637-646.
- [37] 何方, 王华, 戴永年等. 熔融盐循环热载体无烟燃烧体系的选择[J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(3): 515-518.
- [38] 何方, 王华, 戴永年等. 循环热载体无烟燃烧技术的试验研究[J]. *中国工程科学*, 2004, 6(7): 65-69.

## ADVANCES ON OXYGEN CARRIERS OF CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION

Liu Liming Zhao Haibo and Zheng Chuguang

(State Key Laboratory Coal Combustion, Huazhong University of Science  
and Technology, 430074 Wuhan)

**ABSTRACT** Chemical-looping combustion (CLC) is a late-model combustion technology. Oxygen carriers with good performances is very important for its development. Different content of metal oxides on inerts have been prepared as oxygen carriers by different methods. The performances of them have been systematically summarized, such as reactivity in both reduction by fuel and oxidation by oxygen, transport capacity for oxygen, physical properties, chemical life, operating temperature, and the resistance to carbon deposition. Summing-up that NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CoO-NiO/YSZ have good performances. At the same time, this article analyzed the weakness aspects of correlation research at present. Figure out the research aspects should be intensify aftertime.

**KEY WORDS** CO<sub>2</sub>, chemical-looping combustion, oxygen carriers