



化学链技术及其在化石能源转化与二氧化碳捕集领域的应用

曾亮, 罗四维, 李繁星, 范良士*

Department of Chemical Engineering, The Ohio State University, Columbus OH, 43210, USA

*通讯作者, E-mail: fan.l@osu.edu

收稿日期: 2011-06-07; 接受日期: 2012-02-07

doi: 10.1360/032011-365

摘要 化学链是指将某一特定的化学反应通过化学介质的作用分多步反应完成的过程. 这一概念早在 20 世纪初就被用于以水蒸气与铁反应制备氢气, 并于 20 世纪中期被提出用于二氧化碳的商业化生产. 然而, 时至今日, 尚无商业化的化学链工艺用于化石燃料的转化. 在近年来全球气候变暖及能源危机的紧迫形势下, 化学链循环过程由于其具有可以将碳基燃料直接转化为可供封存的二氧化碳的独特能力而格外受到关注, 人们因而加大了对化学链工艺的研究开发力度. 现代化学链工艺逐步克服了早期工艺的缺点, 并不断尝试开发以煤或者其他固体燃料作为直接进料的新工艺. 现有的各种小试及中试装置操作结果及系统模拟分析表明, 化学链循环工艺可以有效地降低二氧化碳分离能耗并提高化石能源转化效率, 极具商业化潜力. 本文主要介绍目前世界范围内现行的使用化石燃料作为原料的化学链循环工艺, 重点总结对比了化学链燃烧和化学链气化两个过程的发展现状, 并对化学链循环工艺工业化进程中的机遇和挑战进行了简要的讨论.

关键词

化学链
CO₂ 捕集
燃烧
气化
清洁煤技术
能源系统

1 引言

清洁、廉价而且安全的能源供应是社会、经济和环境可持续发展的重要前提. 由于中国、印度等亚太国家以及非洲地区的经济发展, 世界的总能量需求预计将从 2007 年的 495 万亿 Btu(英热单位)上升到 2035 年的 739 万亿 Btu^[1]. 煤、石油、天然气等化石燃料将依然作为主导能源, 来满足大部分的能量需求. 同时, 化石燃料燃烧而产生的二氧化碳对于全球气候变暖的影响, 已经成为一个国际间广泛关注的话题. 为了解决持续增长的能源需求和环境问题, 人类需要综合考虑能源转化, 二氧化碳的经济性捕集, 运输以及安全贮存等问题. 从长远的角度来讲, 低碳

或者零碳技术也包括对核能和可再生能源的应用. 核能的发电成本和化石燃料相似^[2]. 然而, 其潜在的社会政治问题, 以及操作上的安全性和核废料处理等问题, 可能将限制核能在总产能中的比重. 太阳能、风能、生物质等可再生能源, 虽然从环保的角度具有吸引力, 但是要在短时间内实现大规模应用依然存在很多困难^[3]. 即使同时考虑可再生能源成本的降低和化石能源成本的升高, 预计到 2030 年可再生能源占总能量来源的比例也仅为 8.5%. 因此, 如何高效、清洁地利用化石能源, 特别是储量丰富、价格相对便宜的煤炭资源, 已成为全世界面临的迫在眉睫的重要课题.

传统的碳基燃料燃烧或者气化过程会产生含有

二氧化碳的废气或者合成气, 从中分离出二氧化碳需要一系列复杂的后序工艺过程. 基于化学、物理吸附二氧化碳的 MEA 和 SELEXOL 等流程在工业应用上较为成熟, 但其过程能耗较高, 不利于低碳经济的可持续发展. 通过不同的燃烧和气化路径设计, 基于化学链循环概念的工艺过程可以直接产生出可供封存的二氧化碳, 避免了高能耗的二氧化碳捕集过程, 并且提高了化石能源转化效率. 化学链工艺可以被应用于燃烧和气化过程, 其原料选择广泛, 可以是煤、天然气、石油焦和生物质. 同时, 化学链工艺可以直接或者间接生产水蒸气、合成气、氢气、化学品、电能和液体燃料等多种产品. 本文简要回顾并总结了化学链循环转化碳基燃料的工艺历史和发展现状, 着重讨论了氧载体的开发合成、化学链燃烧和化学链气化工艺的进展, 及其在甲烷重整以及燃料电池发电等方面的新型应用. 需要指出, 本文仅就以金属-金属氧化物作为氧载体的化学链循环过程进行讨论. 以金属氧化物-金属碳酸盐作为循环介质, 通过化学反应吸附二氧化碳的化学链循环过程, 不在本文的讨论范围内.

2 化学链燃烧工艺

如图 1 所示, 化学链燃烧工艺包含还原床和氧化床, 分两步完成燃料的间接燃烧. 还原床实现燃料的转化以及二氧化碳的分离, 其所需的反应氧与反应热由氧载体提供. 反应所得的氧载体进入氧化床内与空气反应补充氧并释放热量, 随后循环回还原床完成化学链回路. 从热力学的观点来看, 除了就地分离二氧化碳的优势外, 化学链工艺所实现的间接燃烧还有利于降低燃料转化工程中的焓损失. 一般来讲,

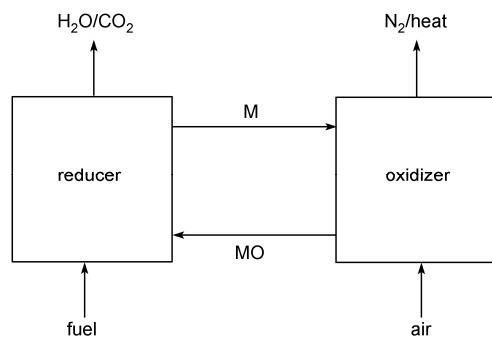
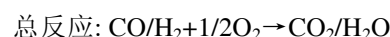
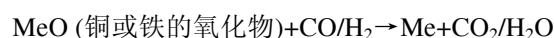


图 1 化学链燃烧示意图

还原床内进行吸热反应, 氧化床内进行放热反应, 而且还原床的操作温度低于氧化床的操作温度. 通过氧载体在还原床与氧化床间的热量传递, 低品位的热量得到了有效的回收利用, 因而提高了整体过程的转化效率.

早在 20 世纪 50 年代, 化学链燃烧工艺就已经被提出应用于为饮料工业生产二氧化碳^[4]. 路易斯和吉利兰德工艺(Lewis and Gilliland process)使用两个流化床反应器, 二氧化碳生成器(还原床)和金属氧化物再生器(氧化床)来进行二氧化碳的连续生产. 此工艺应用了铜和铁的氧化物作为循环介质, 一氧化碳和合成气作为碳基燃料. 其反应过程如下:



20 世纪 80 年代初, 化学链燃烧工艺再次作为新型的能源转化工艺被提出, 旨在降低燃料燃烧进行产热发电过程中的不可逆性^[5]. 在过去的几十年中, 大量的关于化学链循环燃烧工艺的热力学研究证明其在热力学方面比着传统燃烧工艺有着明显优势^[6, 7]. 自 20 世纪 90 年代至 21 世纪初, 针对化学链循环工艺开展的科研主要集中在氧载体颗粒的开发以及使用甲烷和合成气作为气体燃料的转化过程^[8-11]. 近些年来, 使用煤和生物质等固体作为原料的化学链燃烧工艺方面的研究也逐渐开展起来^[12-17]. 本节将从气体进料和固体进料两个方面来讨论近些年较大规模实验反应器的设计和操作结果.

2.1 气体进料的化学链燃烧工艺和操作结果

循环流化床技术在石油催化裂化过程以及煤的燃烧工艺中的广泛应用及操作经验积累, 为化学链燃烧工艺的应用提供了重要基础和基本框架, 几乎所有现行的化学链燃烧工艺都使用流化床反应器设计. 目前较大规模的化学链燃烧工艺包括查尔姆斯理工大学(Chalmers University of Technology)的 10 kW_{th} 装置^[18], 西安交通大学的 10 kW_{th} 装置^[19], Carboquímica 研究所(Instituto de Carboquímica, CSIC)的 10 kW_{th} 装置^[20], 韩国能源研究所(Korea Institute of Energy Research)的 50 kW_{th} 装置^[21]以及维也纳理工大学(Vienna University of Technology)的 120 kW_{th} 装置等^[22]. 下面以查尔姆斯理工大学和西安交通大学的装置作为代表进行简要介绍.

2.1.1 查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 化学链燃烧装置

瑞士的查尔姆斯理工大学设计并建造了一个 10 kW_{th} 的循环流化床化学链燃烧装置来验证化学链燃烧过程的可行性, 并衡量其氧载体在循环操作情况下的性能. 其装置示意图如图 2 所示.

(1) 反应器设计和标准操作程序

如图 2 所示, 该化学链燃烧装置由还原床(燃料反应器 A)、氧化床(空气反应器 B)、提升床(C)、旋风分离器和两个隔离层组成. 此系统设计进料为天然气等气体燃料. 氧载体在还原床中氧化燃料, 生成二氧化碳和水蒸汽. 还原后的氧载体进入第一个隔离层, 之后由此进入氧化床. 该隔离层用于防止燃料气体进入氧化床并且防止空气进入还原床. 在氧化床里, 预热后的空气与氧载体反应, 并将再生后的氧载体颗粒通过提升床送入旋风分离器. 旋风分离器从尾气中分离再生后的氧载体, 将其送入第二个

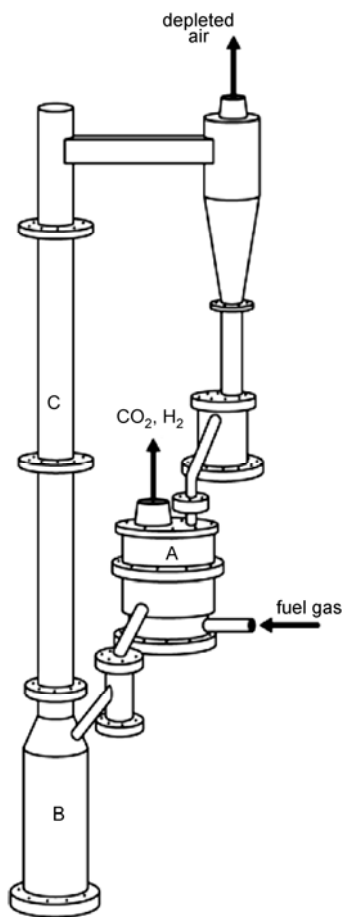


图 2 查尔姆斯理工大学化学链燃烧装置示意图

隔离层. 此隔离层用于防止尾气进入还原床. 在还原床出口处, 尾气被冷凝后便可以得到富集的二氧化碳气体. 重要设计和操作参数见表 1.

还原床(A)是鼓泡流化床反应器, 燃料在其中的氧载体发生反应. 还原床的大小取决于自由沉降速度(U_i)、最小流化速度(U_{mf})、固体流量和气体的体积流速等. 还原床的截面积随着还原床高度的增加而增大, 以匹配由于天然气燃烧而带来的气体体积增加. 反应器高度为 0.35 m, 其中稀相区高度是浓相区的两倍. 还原床中的气体流化速度在 $5 U_{mf}$ 到 $15 U_{mf}$ 之间, 且总高于 $0.25 U_i$. 此外, 需要指出, 尽管在商业化的化学链燃烧系统中需要有分离颗粒和还原床的出口气体的旋风分离器, 但是在此装置中并没有安装此分离器. 还原后的氧载体颗粒的再生和输送发生在氧化床(B)和提升床(C), 其分别操作在鼓泡或者湍动流化床和密相或者疏相流化床状态. 氧载体颗粒和预热过的空气在氧化床(B)中发生反应. 考虑到需要使用大的空气流量, 选用了直径为 0.14 m 的较大的氧化床以便实现预期的流态化状态.

在查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 化学链燃烧装置上, Lyngfelt 教授等^[18]使用不同的氧载体颗粒成功地进行了持续数天的连续操作. 在开始阶段, 首先通过燃烧燃料气体提升氧化床温度. 同时, 注入空气使得氧载体颗粒在系统中循环, 并传导热量. 在通过氧载体在系统中的循环使得温度达到需要的范围后, 换用惰性的氮气使还原床中的氧载体流态化, 氧化床中则继续使用空气. 当温度分布稳定后, 燃料气体(被)送入氮气充满的还原床内. 在此条件下进行 8~11 h 的连续操作获取氧载体的反应活性、转化率和磨损度等操作数据. 在停车阶段, 首先停送燃料气体, 然后用

表 1 查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 化学链燃烧装置操作参数和设计值

参数	还原床	氧化床	提升床
反应器内径(m)	0.25	0.14	0.072
反应器床高(m)	0.35(0.13)	0.53	1.85
气体速度(U/U_i)	—	1.2~3	4~10
气体速度(U/U_{mf})	5~15	—	—
颗粒表观密度(kg m^{-3})	2500~5400		
颗粒平均直径(m)	$(100\sim200)\times10^{-6}$		
设计操作压力(Pa)	100000		
设计操作温度($^{\circ}\text{C}$)	950		
设计燃料	甲烷		
设计空气/燃料比	1.2~2.6		

氮气使得还原床中的氧载体流体态化并持续一小段时间以排去燃料气体, 之后两个反应器都通入空气实现流态化. 这样的程序可以确保氧载体在下次开始前被完全氧化.

(2) 测试结果

(i) 不同的氧载体

化学链燃烧工艺的性能很大程度上依赖于氧载体的活性. 表 2 显示了在查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 化学链燃烧装置中使用的两种氧载体 A 和 B 的性质.

表 2 查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 化学链燃烧装置氧载体性质

参数	颗粒 A	颗粒 B
制造方法	冷冻干燥法	闪蒸干燥法
活性组分	NiO	NiO
载体材料	NiAl ₂ O ₄	NiAl ₂ O ₄
活性组分比例(wt%)	40	60
颗粒大小范围(μm)	90~212	45~250
表观颗粒密度(kg m ⁻³)	3800	4400
冲击强度	2.5	5.3

(ii) 燃料和氧载体的转化

在 Lyngfelt 和 Thunman^[18] 使用颗粒 A 进行了的 10 h 实验中, 从还原床出来的气体含有 0.5% 的一氧化碳, 1% 的氢气和 0.1% 的甲烷气, 对应于 99.5% 的燃料转化率(基于热值). 在这些测试中, 隔离区是用氮气来进行流态化的, 这会使得二氧化碳气流在一定程度上被稀释, 所以在商业化的操作中, 隔离区需用水蒸气作为流态化用气. Linderholm 等使用上表中的颗粒 B 进行了 160 h 的操作. 实验中还原床出口的一氧化碳和甲烷的浓度分别为 0.3%~1% 和 0.15%~0.6%. 在不含氮气的体系下二氧化碳的浓度为 99%, 对应基于热值的燃料转化效率为 99.1%. Lyngfelt 和 Thunman 还使用了铁基颗粒作用氧载体进行了 17 h 的操作, 发现一氧化碳和甲烷的出口浓度在 2%~8% 的范围内. Johnsson 等考察了反应后的颗粒 A 样品, 发现其并未被完全氧化. 实验后对于氧载体的分析表明颗粒的反应活性可以保持.

(iii) 操作条件的影响

实验表明温度和还原床中固体的循环率会显著影响还原床出口的成分组成. Lyngfelt 和 Thunman 等使用颗粒 A 进行实验, 发现在 790 °C 以上, 一氧化碳的浓度随温度提高而增加, 并且与平衡数据相近. Linderholm 等使用颗粒 B 进行实验, 考察不同温度下

出口处一氧化碳的浓度, 发现了类似的现象. 在恒定的固体循环速率和空气燃料比的条件下, 增加温度会导致出口的甲烷比例降低. Linderholm 等人研究了甲烷的转化率与固体循环速度的相关性, 结果表明在恒定的温度下, 低的循环速度会降低还原床中氧载体的平均转化率, 但可以提高甲烷的转化率.

(iv) 气体泄漏和积碳

从氧化床中泄漏进入还原床的气体会稀释二氧化碳气流, 反之, 则会有部分二氧化碳未被捕集. 气体是否泄漏进入氧化床可以通过观察旋风分离器出口的二氧化碳浓度来监测. 实验中, Lyngfelt, Thunman 和 Linderholm 等没有在出口处检测到二氧化碳. 氧化床中没有二氧化碳也说明了积碳并不明显, 因为在还原床中引入的积碳会被带入到氧化床中, 最终转化为二氧化碳. Linderholm 等进行了直接的积碳测试实验. 实验方法为, 在实验结束后, 通入氮气冲洗后, 之后将空气通入还原床. 通过测试空气注入后二氧化碳的产生量来估算积碳量. 实验结果显示, 在 8 h 的连续操作中, 实验结果只有几克的积碳量, 远远低于每分钟 9 g 的碳转化量.

(v) 磨损和烧结

磨损和烧结直接影响化学链燃烧过程中颗粒的更新量和颗粒的流动性能. 为了降低颗粒的更新速度, 颗粒在操作过程中要能够保持好的反应活性和物理性能. 颗粒的磨损率是影响颗粒流动性和工艺经济性的重要参数, 低磨损率的颗粒具有明显的优点. 最小化的烧结程度也是颗粒理想的性能, 其对于在化学链燃烧工艺中流化床的稳定操作十分重要. 磨损率是通过收集小于 45 μm 的颗粒来测定. 在这样的条件下, Lyngfelt 和 Thunman 计算了颗粒 A 的磨损度大约 0.0023%/h, 对应了大约 40000 h 的颗粒寿命. Linderholm 等考察了颗粒 B 的磨损度, 其值为 0.022%/h, 对应了 4500 h 的颗粒寿命. Linderholm 等还进行了低于计量比的测试, 发现此条件下会导致大量的颗粒烧结现象出现. 这种现象是由于金属氧化物被过量还原为金属而造成的. 烧结体大小在几个厘米左右, 会阻碍正常的流态化操作.

(vi) 固体颗粒成本、担载量和循环率速率

Lyngfelt 和 Thunman 估计颗粒的成本在 5.2 美元/千克, 需要 100~200 kg/MW_{th} 的固体担载量. Linderholm 估计, 为了保持绝热操作条件, 假设固体转化度为 0.2, 则固体循环速率需要保持在 4 kg/s

MW_{th}.

2.1.2 西安交通大学 10 kW_{th} 化学链燃烧装置

西安交通大学设计建造了 10 kW_{th} 化学链燃烧装置用来转化焦炉气, 其成分主要为氢气和甲烷. 具体组成见表 3. 其装置示意图如图 3, 设计操作参数见表 4.

(1) 反应器设计和标准操作程序

与查尔姆斯理工大学化学链燃烧装置类似, 此系统也是主要由空气反应器、提升管、燃料反应器和隔离层等部分组成. 金属氧化物在燃料反应器中氧化气体燃料, 同时自身被还原. 被还原后的低价金属氧化物通过隔离层进入空气反应器, 被氧化再生后进入提升管. 从提升管出来后使用旋风分离器分离下固体颗粒, 送入颗粒储存器. 颗粒储存器中的固体颗粒通过阀以一定的速度返回燃料反应器, 完成固体的循环过程.

在装置启动前, 分别在空气反应器和燃料反应器中加入适量的氧载体. 在开始阶段, 通入氮气排尽空气, 然后通入焦炉气和空气. 待反应稳定, 每隔 5 min 采样并用气相色谱分析各种气体比例. 实验结束后, 用扫描电子显微镜观察对比反应前和反应后的氧载体形态.

表 3 焦炉气成分

成分	氢气	甲烷	一氧化碳	二氧化碳	氮气
体积成分(%)	59	28	7	3	3

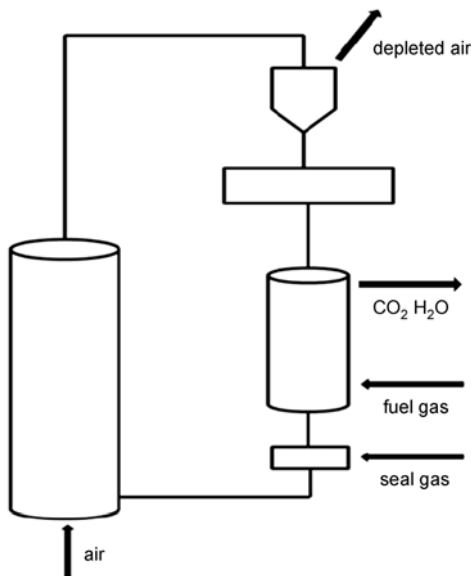


图 3 西安交通大学化学链燃烧装置示意图

表 4 西安交通大学 10 kW_{th} 化学链燃烧装置操作参数和设计值

参数	燃料反应室	空气反应器
反应器内径(mm)	102	70
反应器高度(m)	0.5	0.5
气体速度(m s ⁻¹)	0.09~0.22	0.55~1.25
颗粒担载量(kg m ⁻³)	2.3	2.4
设计操作压力(MPa)		0.3
设计操作温度(°C)		950
设计燃料		焦炉气
设计燃料处理量/燃料功率(kW _{th})		10
连续运行时间(h)		15

(2) 测试结果

(i) 气体流速的影响

实验发现, 增加燃料气体的流速, 会增加还原室出口的甲烷, 氢气和一氧化碳浓度, 而显著降低二氧化碳的浓度. 当流速为 9 cm/s 的情况下, 焦炉气的转化率为 91.43%, 当提高到 21 cm/s 后, 其转化率下降为 62.62%. 王树众教授等^[19]分析, 其原因之一在于氧气的供应量取决于氧载体的循环量和空气反应器中的流速. 这两者在此实验中都是恒定的, 但是燃料气体的量增加, 导致转化率的降低. 另一个原因在于, 在高的气速下, 氧载体颗粒和气体的接触效率降低, 接触时间变短.

(ii) 温度的影响

提高燃料反应器的温度可以提高气体燃料的转化率. 在 750 °C 的温度下, 焦炉气的转化率为 69.8%. 当温度提高到 900 °C, 转化率上升到 92.33%. 氧载体的温度提高, 其反应活性增强, 从而使得气体燃料的转化率提高, 相应的反应器出口的二氧化碳的浓度提高. 在焦炉气中, 三种气体的还原性按照氢气、一氧化碳、甲烷的顺序依次递减.

(iii) 氧载体颗粒

氧载体的性质对于化学链燃烧工艺起着至关重要的作用. 在此实验中, 使用的是负载在 MgAl₂O₄ 上的 Fe₂O₃ 和 CuO 的复合成分. 反应前后的颗粒的尺寸信息和表面积测定结果如表 5 和 6 所示. 结果表明, 反应后的颗粒尺寸变小, 这种现象在化学链循环燃烧中是不利的. 因为小的颗粒不容易被旋风分离器分离下来, 尤其是在全尺寸的流化床中, 更容易被空气带出反应器. 氧载体在 15 个小时的连续反应中, 可以保持高的反应活性, 这点可以通过燃料反应器出口的气体成分没有明显变化推断出. 使用扫描电

表 5 反应前后的颗粒尺寸分布

颗粒大小分布(μm)	反应前的分布(%)	反应后的分布(%)
0~70	0	6.4
70~100	0	10.2
100~150	67.3	71.8
150~200	33.7	11.6

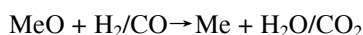
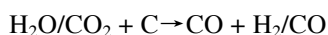
表 6 比表面积测定

氧载体	比表面积($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	空隙体积($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
使用前	2.157	0.0037
使用后	3.214	0.0054

子显微镜观察对比发现反应后的颗粒尺寸减小, 表面积更加粗糙, 比表面积和空隙体积增加. 此外, 此实验中使用的氧载体并没有出现烧结团聚的现象, 其原因可能在于 Fe_2O_3 和 MgAl_2O_4 的高熔点.

2.2 固体进料的化学链燃烧工艺和操作结果

煤、石油焦和生物质等固体燃料相比天然气和合成气等气体燃料成本更低, 在化学链燃烧系统中直接转化固体燃料, 可以避开使用相应的合成气生成过程, 所以以固体原料为材料的化学链转化工艺更具吸引力. 氧载体颗粒和固体燃料之间的固固反应速度虽然很慢, 但可以通过使用二氧化碳和水蒸气等气体增强剂进行促进. 其促进原理如下:



除了需要促进固固反应外, 灰分和其他污染物的移除也是需要得到全面的考虑. 目前直接采用固体进料的化学链燃烧工艺还处于发展的相对初期阶段. 研究人员在各种装置中测试了固体燃料和氧载体的反应, 实验结果验证了使用固体进料的化学链燃烧工艺的可能性. 这里以改进后的查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 固体进料的装置^[23, 24]和东南大学的 10 kW_{th} 固体进料的装置^[25~27]作为代表进行介绍.

2.2.1 查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 固体进料的化学链燃烧装置

(1) 反应器设计和标准操作程序

用于固体进料的反应器系统和其用气体进料的装置相似, 主要的改进之处在于将还原床(燃料反应器)分成三个室来操作燃料和氧载体两种不同的颗粒.

这三个反应室分别是: 低速室, 用于固体燃料的脱挥发分反应和转化; 高速室, 用于固体的循环; 脱碳室, 用于回收从还原床转移到氧化床中的未转化的固体燃料. 在还原床附近安装有煤进料器, 内部的颗粒循环系统包括一个小的提升管和旋风分离器. 其示意图见图 4.

(2) 测试结果

整个反应系统被置于加热炉内. 在反应的开始阶段, 反应器系统被慢慢加热到 950 $^{\circ}\text{C}$. 同时, 使用空气来使所有反应器中的颗粒流态化. 在温度稳定之后, 切换用氮气作为颗粒流态化用气, 之后水蒸气被作为固体燃料的气化介质注入到还原床的燃料转化室. 固体燃料随后以恒定的速率注入. 30~45 min 后, 可以达到稳定操作条件.

(i) 氧载体和燃料

固体进料的化学链循环效能和使用的氧载体颗粒和固体燃料有关. 除此之外, 气化介质的类型、流速以及碳分离器的效率也有一定的影响. 氧载体不但需要能够与产生的燃料气化产物立即反应, 同时还需要对固体燃料中所含的硫、汞等污染物有较高的耐受性. 相比于气体进料过程, 固体进料的化学链燃烧工艺中氧载体的磨损率可能更高, 因而需要补给的要更大. Leion 等发现从天然的钛铁矿中提取的氧载体和人工合成的以氧化铁为活性组分的氧载体对多种燃料的反应活性都相近. 实验中使用的天然钛铁矿矿石性能如表 7 所示.

实验中使用的固体燃料有南非煤和石油焦两种. 南非煤的灰分和挥发分的含量高, 而石油焦的碳和硫含量高. 燃料特性见表 8. 实验操作由多个 1~4.5 h 的操作段组成, 对南非煤的累积操作时间为 22 h, 对石油焦的测试时间为 11 h.

(ii) 燃料转化率

在使用南非煤的实验中, 反应器内氧载体的容量是 13 kg, 碳的进料流速为 500 g/h. 如果完全转化, 对应的是 3.32 kW_{th} 的功率. 其固体实际转化率范围为 50%~80%. 该系统的低转化率主要是由碳分离系统中旋风分离器的效率低下造成的. 在使用石油焦作为进料的实验中, 燃料的流速提高到了 655 g/h, 结果显示其实际固体转化率约为 70%. 主要原因除了有旋风分离器的低效之外, 还包括了燃料本身的反应活性较低.

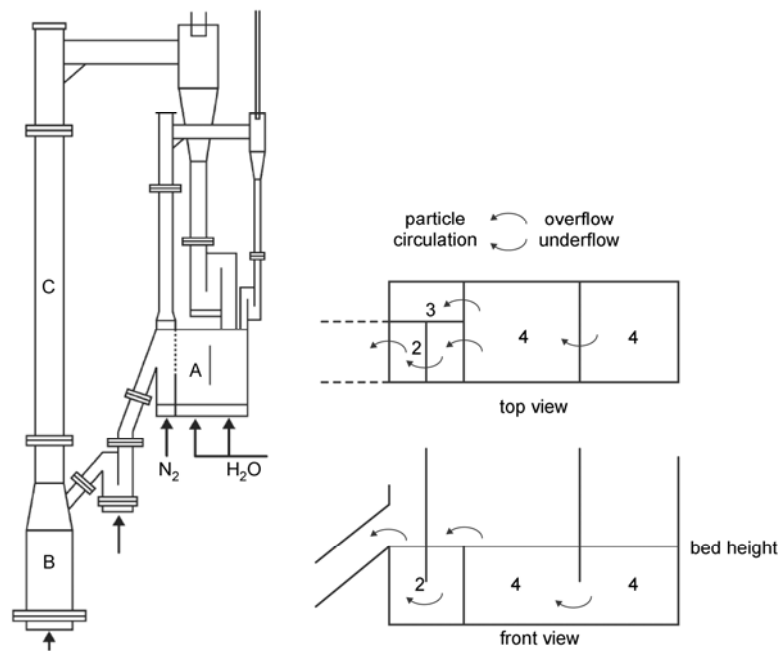


图4 查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 固体进料化学链燃烧装置(左)与还原床示意图(右)

表7 查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 固体进料化学链燃烧实验颗粒性质

铁/钛摩尔比	~1:1
尺寸大小(μm)	90~250 μm
密度(kg m ⁻³)	2100
表面积(m ² kg ⁻¹)	110
固体总量(kg)	13

表8 查尔姆斯理工大学 10 kW_{th} 化学链燃烧实验固体燃料性质

性质	南非煤	石油焦
近似分析(wt%)		
水分	—	8.00
挥发分	21.6	—
灰分	15.9	0.46
元素分析(wt%)		
碳	62.5	81.32
氢	3.5	2.87
氧	7.7	0.45
氮	1.4	0.88
硫	0.7	6.02
热值(MJ kg ⁻¹)	23.9	31.75
固体流速(kg h ⁻¹)	0.5	0.655
颗粒平均直径(μm)	170	—

(iii) 气体转化率和二氧化碳捕集

气体转化率是指从固体燃料中气化得到的气体燃料转化到二氧化碳的转化率。使用南非煤的实验给出的气体转化范围是 78%~81%。二氧化碳的捕集效率为 82%~96%。使用石油焦的情况下二氧化碳转化率为 75%，二氧化碳的捕集效率为 60%~75%。为了实现更高的二氧化碳捕集效率，需要对停留时间和固体担载量进行进一步优化。

(iv) 氧载体颗粒性能

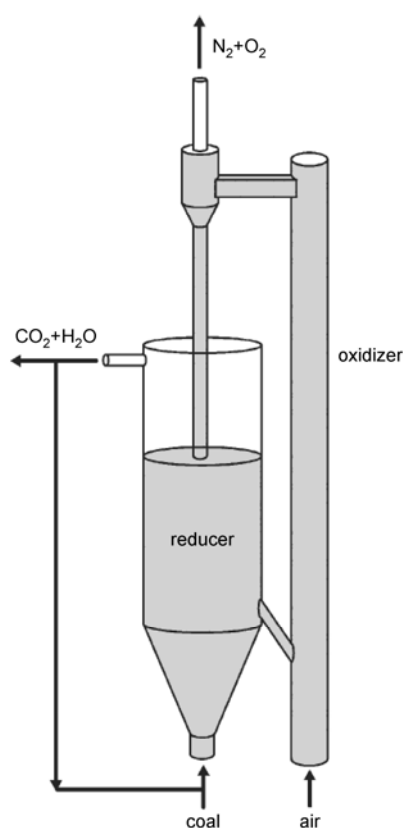
使用两种固体燃料的实验中都没有发现氧载体出现烧结团聚的现象，但是由于操作时间过短，无法确切的判定颗粒的性能。在使用石油焦作为燃料的实验中，根据收集的氧载体粉末的比例估算了氧载体寿命为 3000~9500 h。

2.2.2 东南大学 10 kW_{th} 固体进料的化学链燃烧装置

在东南大学进行的 10 kW_{th} 固体进料的化学链燃烧实验的目的在于检验使用喷动流化床作为还原床的设计，以及操作温度和燃料纯度在连续操作下的影响。实验中使用了煤和生物质二种不同的固体燃料作为进料，累计操作时间超过 150 h。

(1) 反应器设计和标准操作程序

其化学链燃烧装置包括还原床、氧化床和旋风分离器, 其装置示意如图 5 所示. 还原床由一个两室的立方体喷动床构成. 燃料转化和氧载体还原发生在主室中. 副室是一个内置的隔离层, 使用溢出管所得还原后的氧载体进入氧化室. 回流的二氧化碳或者二氧化碳与水蒸气的混合物和使用螺杆给料机注入的固体燃料在还原床中圆锥体的底部进行反应. 氧化室是一个圆柱形的高流速的提升管, 在其底部装有一个有孔的平板. 固体从还原床进入氧化床, 并被带到提升器的顶部, 然后被旋风分离器分离下来. 氧化后的氧载体颗粒回到还原床, 完成整个循环过程. 单个的反应器由外在的加热器来保持系统温度的恒定. 实验在不同温度下进行了测试以考察温度对于还原床效果的影响. 在达到了恒定的温度后, 反应器里的固体颗粒会被流态化, 之后注入燃料, 开始反应. 燃料的注入速度维持在一个恒定的水平, 操作在几小时内达到稳态.

图 5 东南大学 10 kW_{th} 固体化学链燃烧装置示意图

(2) 测试结果

实验考察了在此装置中使用喷动床进行实验的可行性. 使用两个参数用来考察可行性: 碳捕集效率和二氧化碳捕集效率. 在这项研究中, 碳捕集效率被定义为:

$\eta_c = (1 - \text{飞灰中的碳流量} / \text{煤中的碳流量}) \times \text{气体转化率}$
其中气体转化率的定义为(还原床出口): 气体转化率 = 二氧化碳流量 / (二氧化碳流量 + 一氧化碳流量 + 甲烷流量). 上式中假设没有碳进入氧化床, 所以在氧化床中产生的二氧化碳并没有被考虑在内. 二氧化碳的捕集效率被定义为离开还原床的二氧化碳的流量和从两个反应器中出来的含碳气体的流量比例.

$$\eta_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2, \text{Reducer}} / (F_{\text{C, Reducer}} + F_{\text{C, Oxidizer}})$$

上式中的分子是离开还原床的二氧化碳的流量, 一氧化碳和甲烷等其他气相产物并没有被包含在内. 分母代表了含碳组分从还原床和氧化床出来的总量. 这两个效率参数, 用来表征系统的整体性能.

(i) 氧载体和燃料

东南大学使用不同的固体燃料和氧载体进行了多次实验, 测试了两种不同的以氧化镍作为活性成分的氧载体和煤的反应. 镍的高反应性和热稳定性是选用其来转化高固定碳含量的煤的重要原因. 使用浸渍法(颗粒 A)和共沉积法(颗粒 B)合成的镍基氧载体分别累计操作了 30 h 和 100 h. 在两种测试中, 固体燃料都是神华烟煤. 用来选取转化固定碳含量较低的生物质的是一种铁基的氧载体(颗粒 C). 选用铁基氧载体的原因在于其良好的热力学性质和低廉的成本. 铁基氧载体在此装置一共进行了 30 h 的连续操作. 在此测试中, 使用的是没有任何载体材料的氧化铁粉末. 表 9 和 10 分别给出了使用氧载体材料

表 9 用于东南大学 10 kW_{th} 固体进料的化学链燃烧工艺的颗粒性质

性质	颗粒 A	颗粒 B	颗粒 C
使用的金属氧化物	NiO	NiO	Fe ₂ O ₃
使用的载体材料	NiAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	无
合成方法	浸渍法	共沉积法	无
颗粒尺寸(μm)	0.2~0.4	0.2~0.4	0.3~0.6
密度(kg m ⁻³)	2350	2350	2460
表面积(m ² kg ⁻¹)	8.694×10 ⁴	5.081×10 ⁴	546.5
空隙率(m ³ kg ⁻¹)	3×10 ⁻⁴	1.801×10 ⁻⁴	1.536×10 ⁻⁴
操作时间(h)	30	100	30
使用固体总量(kg)	11	11	12

表 10 用于东南大学 10 kW_{th} 固体进料的化学链燃烧工艺的燃料性质

性质	煤	生物质
近似分析(wt%)		
水分	6.98	11.89
固定碳	53.85	14.77
挥发分	33.59	75.78
灰分	5.58	1.56
元素分析(wt%)		
碳	65.06	40.06
氢	4.34	5.61
氧	15.98	39.88
氮	0.86	0.90
硫	1.20	0.10
低热值(MJ kg ⁻¹)	24.80	14.47
固体流速(kg h ⁻¹)	1.20	3.00
功率(kW _{th})	8.27	12.06
当量比表面直径(mm)	0.38	1.50

和固体燃料的性质.

(ii) 碳捕集效率

随着还原床温度的上升, 使用颗粒 A 作为氧载体和煤反应的化学链燃烧工艺得到的碳捕集效率也会上升, 在 970 °C 达到最大值 92.8%. 尽管在还原床内气体转化率可达 95.2%, 接近热力学平衡的极限, 但是还原床内细小煤粉的损失降低了碳捕集的效率. 循环使用从还原床和氧化床得到的细小碳粉可以提高碳捕集的效率. 使用颗粒 B 和煤反应也观察到了类似的现象. 在颗粒 C 转化生物质的实验中, 得到的碳捕集效率在 53.7%到 65.1%之间.

(iii) 二氧化碳捕集效率

在使用颗粒 A 和煤反应的实验中, 随着还原床的温度增加, 二氧化碳捕集效率会先增加, 然后在 960 °C 达到 80%的平台. 从还原床泄漏入氧化床的气体 and 煤粉会限制二氧化碳捕集效率. 改进内置的密封层设计和提高颗粒的反应性是实现更高捕集效率的可能途径之一. 使用颗粒 B 和煤反应也发现了类似的趋势.

(iv) 氧载体颗粒的性能

在颗粒 B 和煤反应的 10 个小时中, 发现氧载体性能明显降低. 这种降低的间接表现是还原床出口的二氧化碳浓度从 93.42%降低到 81.04%. 研究表明氧载体颗粒的烧结是其性能降低的主要原因. 在氧化室中, 颗粒 B 烧结现象最为明显. 在还原床入口使用高水蒸气/二氧化碳比值的气体可以提高颗粒的性

能. 在使用颗粒 C 的实验中也观察到了颗粒的烧结现象. 经估算, 用于实验中的颗粒的总的担载量为 1440.65 kg/MW_{th}(煤)和 995 kg/MW_{th}(生物质). 实验结果表明, 此担载量不足以有效地转化燃料和捕集二氧化碳. 对于内置的隔离层的设计和长时间连续稳定的操作仍有待进一步提高.

综上所述, 化学链燃烧工艺通常采用气固循环流化床设计. 现有的还原床采用了鼓泡床或循环流化床设计, 一定程度上限制了氧载体的转化率, 因而导致了较大的固体循环量, 通常需要多个还原床、氧化床并行操作以满足预期处理量, 这对装置的工业放大提出了挑战. 固体循环流速和担载量可以通过对氧载体进行氧化还原反应的动力学研究获取. 流态化还原床的设计还需要顾及氧载体的密度、大小、磨损率、结块性等诸多方面. 通常的流化床操作要求氧载体的尺寸在 75~250 μm 之间, 而且要尽量降低氧载体的磨损率与结块性, 否则会导致氧载体的流失或不理想的流态化结果. 因此, 流态化还原床的设计需要综合考虑氧载体的各种性质, 床存量及相关的流化状态.

现阶段的流态化还原床已可以较好地转化气体燃料, 但对固体燃料的直接转化还需进一步强化. 首先, 氧载体的研发应向有利于固体燃料转化的方向进行. 氧化铜等材料具备在低氧分压条件下释放氧气的功能, 有助于增强固体燃料的气化燃烧. 但氧化铜的熔点较低, 限制了其在高温条件下的应用. 复合氧载体的开发有望提高释氧材料的熔点. 其次, 煤中灰分、硫分等与氧载体的相互作用仍需进一步基础研究, 这对延长氧载体使用寿命、控制污染物排放有着重要的指导意义. 同时, 固体燃料还原床的设计仍需进一步改进. 固体燃料的进料、灰分与氧载体的分离, 未反应的残留燃料的循环利用等方面都需要工程实践的指导. 冷态、热态模型的研究应侧重获取固体燃料在还原床内的流动方式、停留时间等方面的信息. 随着固体燃料的燃烧气化, 反应器内的压力分布变化也影响着燃料的转化, 需要进一步的研究. 先进的多相反应流模拟与中试装置的运行将进一步推动化学链燃烧技术的发展. 化学链燃烧工艺既可以作为独立技术使用, 也可以用来革新传统的煤电厂. 与传统煤电厂的整合可以保留现有的大部分蒸汽发生器及附属设备, 还原床与氧化床将替代传统的锅炉^[28]. 从工业角度来看, 如何有效地整合化学链燃烧与传

统燃烧工艺仍有待研究.

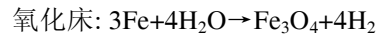
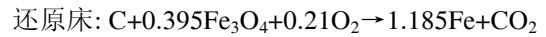
3 化学链气化工艺

3.1 化学链气化系统的热力学分析

当前, 如何提高化石能源转化效率并有效地控制过程中所产生的污染物已成为社会经济可持续发展的主要问题. 煤气化工艺的开发应用为这一问题的解决开辟了新的道路. 传统的煤气化技术利用高纯度氧气将煤炭部分氧化制取以 CO , H_2 为主要成分的合成气. 合成气可以被进一步处理, 进而转化为电力、氢、液体燃料、化学品等各种产品. 与煤炭直接燃烧工艺相比, 煤气化工艺可以提供除了电力外的更多种产品. 从温室气体控制的角度来看, 煤气化工艺所处理的气体体积流量低且 CO_2 浓度高, 比传统的燃烧工艺更易于进行 CO_2 的分离操作. 通过合理的能源管理策略, 化学链技术有利于进一步降低能源转化过程中的焓损失, 提高过程的整体效能^[29, 30]. 焓是基于热力学第二定律, 用于衡量给定系统相对环境可做的有用功^[31]. 图6对比了传统煤气化与化学链气化制氢流程的焓分析.

图 6-(I)分析了传统的煤制氢工艺, 其中包括了

煤气化与水煤气变换过程. 气化过程中由于部分氧化反应的进行导致了 12% 焓损失, 而水煤气变换过程有 8.8% 焓损失. 该工艺每生产 1 mol H_2 的焓损为 68.7 kJ. 图 6-(II)分析了煤化学链气化制氢工艺. 还原床与氧化床的反应如下:



还原床内的氧气用于补充反应所需的热量. 与传统气化过程相比, 还原阶段的焓损失大大降低, 从 48.8 至 23.1 kJ. 这是由于过程采用了低焓损率的 Fe_3O_4 与碳反应生成中焓损率的还原铁. 在氧化床内, 水蒸气与铁的反应只需要很少量的低品位热量, 因而该过程的焓损失极低. 通过氧载体的循环, 化学链气化工艺的焓损为 14.7 kJ/mol H_2 . 化学链气化工艺大大改善了煤制氢工艺中的能源管理策略.

煤气化技术发展的关键在于有效的流程整合与集约. 现有煤炭气化工艺发展的瓶颈在于其巨大的基建投资以及其操作中所涉及的高能耗污染物控制步骤. 在现有的工艺基础上, 研究人员正致力于开发可以在高温下进行污染物控制并提高反应转化率的技术, 这些技术包括在高温条件下通过吸附移除硫化氢, 提高水煤气变换反应催化剂的耐硫性, 利用金属膜、陶瓷膜或聚合物膜操作对 CO_2 、 H_2 和 H_2S 进

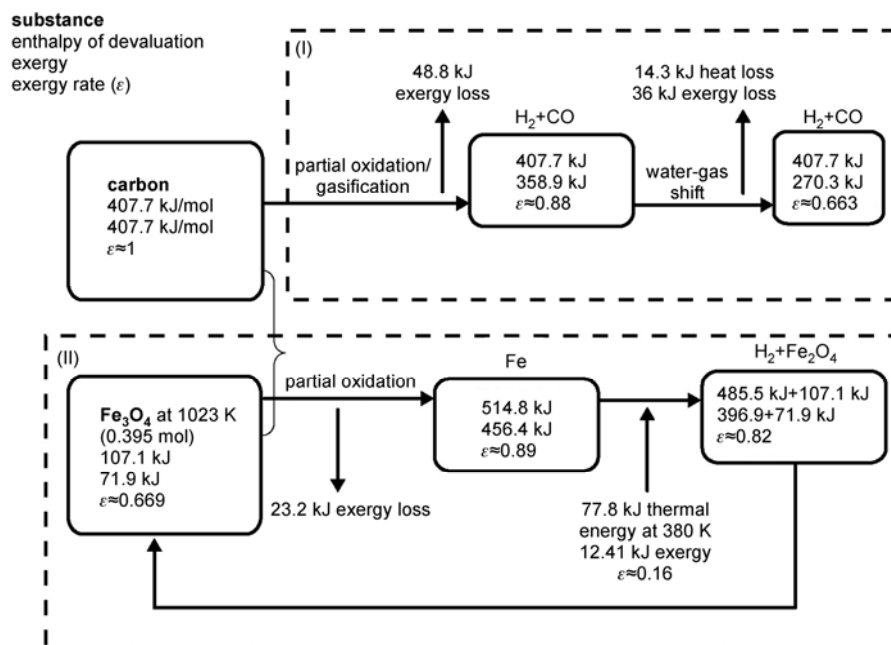


图 6 煤气化制氢过程焓分析. (I) 传统煤气化-水煤气变换过程; (II) 化学链气化过程

行分离, 研发对费托合成具有高选择性的催化剂等. 研究证明, 在水煤气变换反应器中加入对 CO_2 或 H_2 具有选择性的膜, 可以显著提高水煤气变换反应的转化率^[32~34]. 除了上述对传统煤气化工艺的各项研究外, 近年来一些新型高效能的清洁煤气化工艺不断涌现出来, 其中的典型代表包括通用电气灵活燃料(Fuel-Flexible)工艺、阿尔斯通混合燃烧-气化工工艺、以及俄亥俄州立大学的合成气化学链气化工工艺(Syngas Chemical Looping, SCL)、煤化学链工艺(Coal Direct Chemical Looping, CDCL)等. 这些新型工艺均采用化学链概念, 有些已进入示范装置测试阶段. 以下是对于其中一些化学链气化工工艺、特点及其潜在应用的讨论.

3.2 俄亥俄州立大学的合成气化学链工艺

合成气化学链(SCL)工艺可以将煤气化所得合成气分三步转化, 进行氢气和电力联产:

步骤 1: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}/\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}/\text{FeO} + \text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

步骤 2: $\text{Fe}/\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$

步骤 3: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

三个步骤依次在还原床、氧化床及燃烧反应器内完成, 从而分别得到高纯度氢气、高纯度二氧化碳及高热值烟道气, 避免了传统工艺中复杂的二氧化碳分离步骤. 流程中所使用的铁基氧载体可以在多次氧化还原反应中反复使用^[35~37]. 如图 7 所示, SCL 工艺

流程中主要包括两个部分: 合成气的生成与净化系统和化学链反应系统.

SCL 流程中的合成气生成与净化系统类似于传统煤气化过程. 粗合成气由气化炉生成后经过一系列高温净化装置, 除去大部分污染物, 如氯化氢、氨、硫、汞等. 净化后的合成气随后进入化学链反应系统, 其中还原床与氧化床采用气固逆流操作的移动床设计, 使得合成气、水蒸气制氢及铁基氧载体的转化率大大提高. 还原床内操作在 $750\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 合成气转化为二氧化碳和水, 同时三氧化二铁被还原为铁和氧化亚铁的混合物. 所得的低价氧化铁固体颗粒离开还原床后进入氧化床. 氧化床操作温度为 $500\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$, 还原铁与水蒸气在其中反应生成氢气, 铁和氧化亚铁被氧化为四氧化三铁. 氢气与未反应的水蒸气一起流出, 冷凝移除其中的水蒸气后可以获得高纯度的氢气产品. 在氧化床中生成的四氧化三铁随后进入燃烧反应器, 被空气氧化为三氧化二铁并吹送至还原床的入口处, 从而完成一个化学链. 一部分燃烧反应所产生的热量由铁基氧载体带入还原床, 另一部分则用于产生高温烟道气以用于发电. 如果减少氧化床内的水蒸气用量, 燃烧反应器则可以产生更多的热量用于电力的生产. 因此, SCL 工艺兼容了化学链燃烧与化学链气化工概念, 使之成为可以进行氢气和电力联合生产的多用途过程.

合成气化学链气化工技术已经通过了 100 h 2.5 kW

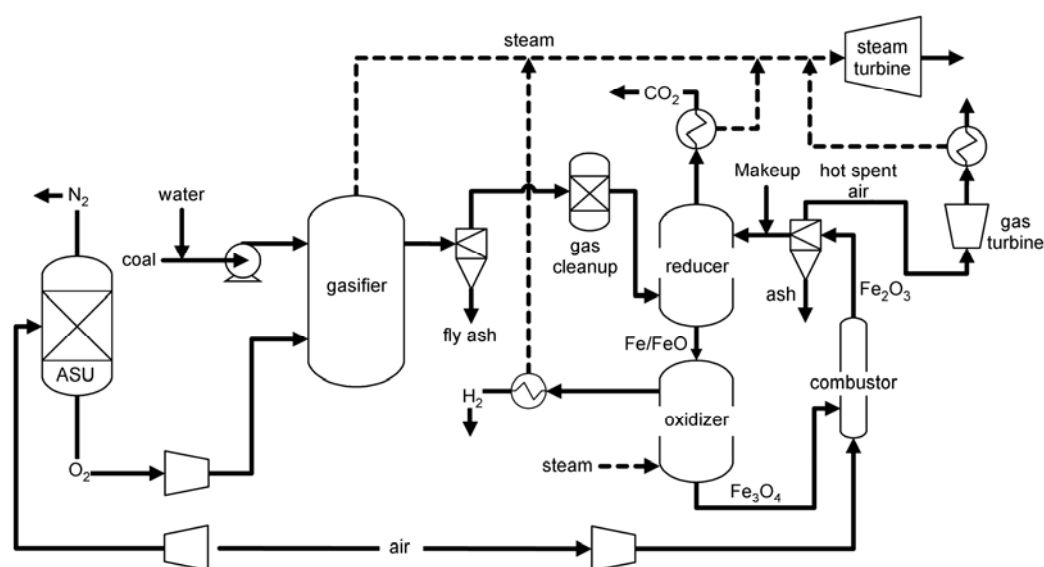


图 7 合成气化学链气化工流程图

实验室规模装置(图 8)以及 100 h 25 kW 小试装置(图 9)的测试, 其中 2.5 kW 装置可以用来分别测试还原床和氧化床的功能, 而 25 kW 小试装置可以模拟整个化学链循环过程. 在 2.5 kW 还原床测试中, 合成气的转化率可以达到 99.9%, 甲烷的转化率可达 99.8%, 还原床内铁基氧载体的转化率均可接近 50%. 2.5 kW 氧化床测试所制取的氢气纯度可达 99.95%. 移动床实验所得的固体氧载体与气体燃料的转化率, 均非常接近的符合热力学分析所得的平衡转化率^[38]. 在 25 kW 小试装置的初试中, 合成气的转化率达到 99% 以上, 氢气的纯度在 93%~99% 之间. 其中氢气纯度下降是由于还原床气体入口处的温度较低, 根据 Boudouard 反应, 还原铁催化了 CO 分解导致积碳. 积碳随固体流入氧化床, 与水蒸气反应生成 CO 致使 H₂ 浓度降低. 为防止积碳, 小试装置增添了一个合成气预热装置, 测试结果显示氢气纯度可达 99% 以上, 得到明显提高. 目前, 合成气化学链气化技术已获得美国先进能源研究计划局(ARPA-e)的大力资助, 正在进行 250 kW 中试工厂的设计与建造.

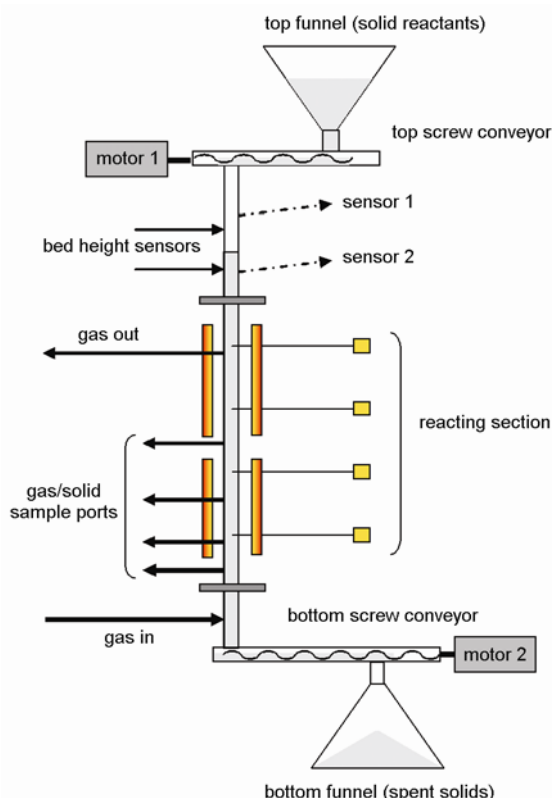


图 8 2.5 kW SCL 实验室装置示意图

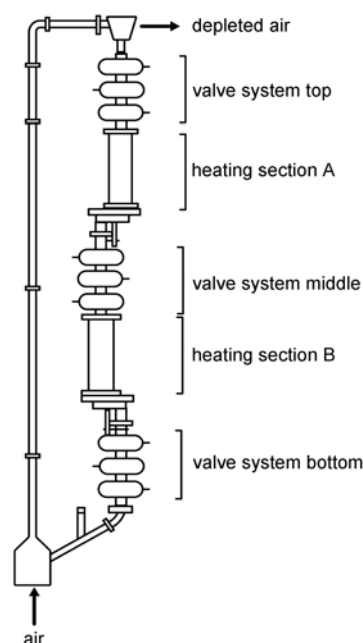


图 9 25 kW SCL 小试装置示意图

此外, 研究组还进行了大量的系统分析及基于 ASPEN Plus 的流程设计与模拟工作, 在相同假设的前提下, 将传统气化工艺与 SCL 工艺的性能相对比^[39]. 表 11 总结了这一研究的分析结果. 可以看出, 在控制二氧化碳排放的条件下, 合成气化学链气化流程较传统的煤气化流程具有更高的能量转化效率.

3.3 俄亥俄州立大学的煤化学链工艺

煤化学链工艺是另一种化学链气化过程, 如图 10 所示, 该工艺可以很大程度地简化煤炭转化流程. 与 SCL 工艺类似, CDCL 工艺利用循环铁基氧载体将煤转化为氢气和/或电力. 在 CDCL 流程中, 氧载体颗粒、煤粉及气化剂(二氧化碳和水蒸气)分别进入还原床. 通过在移动床反应器中采用合适的气固、固固接触方式, 首先将煤气化为一氧化碳和氢气, 这些还原性气体将三氧化二铁转换为铁与氧化亚铁, 同时生成二氧化碳和水. 气相中的水蒸气可以很容易地冷凝除去, 从而得到高纯度的二氧化碳. 还原后的氧载体固体颗粒从还原床进入氧化床, 与水蒸气反应生成氢气, 同时生成四氧化三铁. 从氧化床生成的四氧化三铁在燃烧反应器内进一步重生为三氧化二铁. 与 SCL 流程类似, 通过调节氧化床内水蒸气的用量, 或者改变流向氧化床和燃烧反应器的氧载体比例,

表 11 流程模拟计算结果比较

	IGCC 工艺	SCL 发电工艺	传统煤制氢工艺	SCL 制氢工艺
煤进料(t h^{-1})	132.9	132.9	132.9	132.9
碳捕集率(%)	90	100	90	100
氢气产品(t h^{-1})	0	0	14.4	15.6
发电量(MW)	321	365	2.1	26
流程效率(%HHV)	32.1	36.5	57.8	64.1

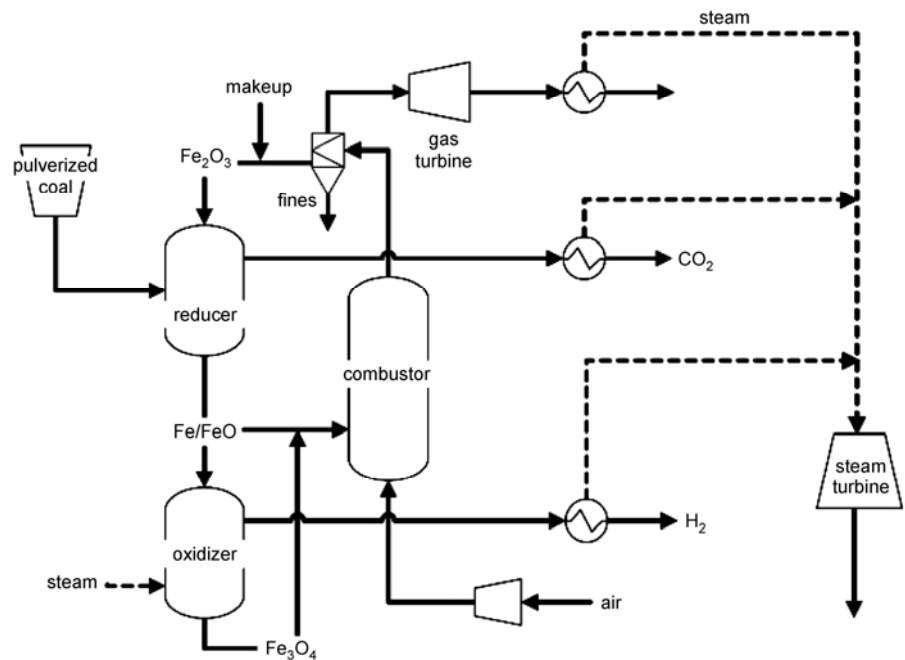


图 10 煤化学链气化工艺流程图

可以调节燃烧反应器内热量或电力的产量及氧化床的制氢量。

还原床是煤化学链气化工艺中最重要的操作单元。图 11 显示了一种 CDCL 流程中还原床的设计。在此设计中，氧载体从反应器顶部进入而煤粉则从反应器中部由二氧化碳送入，同时一定量的二氧化碳或水蒸气从反应器底部进入。以煤进料位置为界，整个还原床可以大致分为两个阶段。在分界区域，煤随着温度的提高释放出挥发组分并向上进入第一阶段，剩余的固体燃料则向下进入第二阶段。反应器底部进入的 CO_2 和 H_2O 可以从反应器顶部出口的物流中分流得到，作为气化剂与下移的固体燃料接触并将其气化生成 CO 和 H_2 ，所得气体立即与下移的氧载体反应，重新生成 CO_2 和 H_2O ，因而不导致链式反应发生将氧载体内的氧转移给固体燃料进行气化。上段（第一阶段）可以实现对燃料气体的充分转化，而

下段（第二阶段）则最大限度地固体燃料和氧载体进行转化。

煤化学链气化技术已经在实验室规模装置内完成近 100 h 测试，并正在进行 25 kW 小试装置的搭建。实验室规模装置分别对煤的挥发组分与煤焦进行了测试，其中包括 Pittsburgh #8 煤挥发组分，Pittsburgh #8 及 Illionis#6 煤焦，褐煤煤焦和无烟煤，完成了对还原床的第一阶段和第二阶段的实验验证。结果表明，所有上述燃料的转化率均可达到 90% 以上，还原床出口的二氧化碳浓度超过 95%。对硫和灰分的研究表明，所采用的氧载体颗粒可以在近 100 h 的氧化还原反应后仍保持较高的反应活性。由于氧载体颗粒比煤粉颗粒尺寸大很多，粉煤灰可以很容易地从氧载体颗粒中分离出来。通过利用流程模拟软件 Aspen Plus 对 CDCL 工艺进行全流程模拟表明，CDCL 过程可以达到 ~79% 的氢气生产效率或近 50% 的发电效率，同时捕集

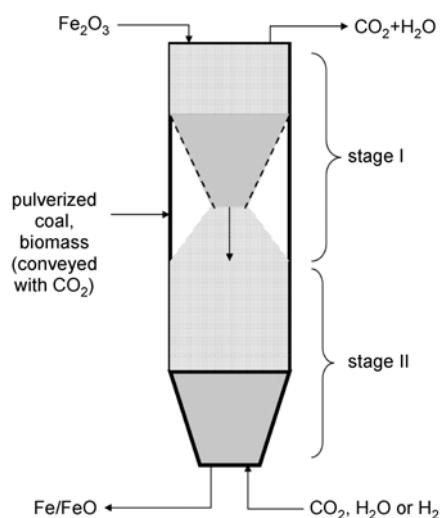


图 11 还原床中气固接触方式

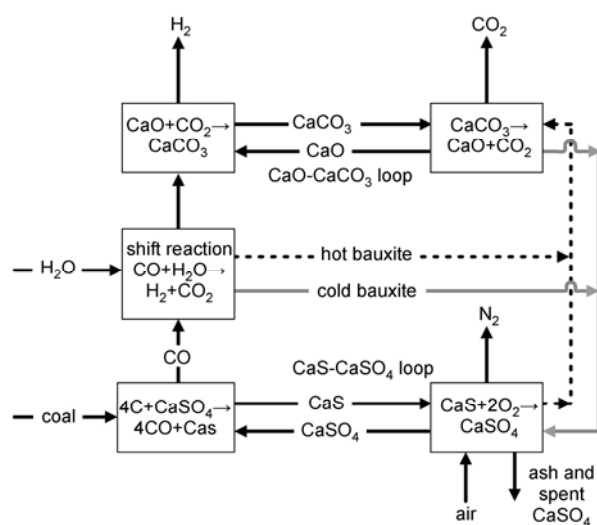


图 12 阿尔斯通流程示意图

近 100% 的二氧化碳。煤化学链气化过程较传统的煤制氢工艺中提高近 20% 的能量转换效率。

3.4 阿尔斯通混合燃烧-气化工艺

阿尔斯通混合燃烧-气化过程是以钙基为氧载体，铝土矿为热载体的化学链工艺。该过程可以有三种不同的操作模式：(1) 煤间接燃烧产生热量，(2) 煤气化制取合成气，及(3) 煤气化生产氢气^[40, 41]。第一个和第二个操作模式，只需一个化学链系统即可完成：

燃料转化： $C + CaSO_4 \rightarrow CO/CO_2 + CaS$

氧载体再生： $CaS + O_2 \rightarrow CaSO_4$

第一个操作模式主要使用两个反应器，硫酸钙在第一个反应器内被煤或其他燃料还原为硫化钙，同时燃料被转化为高纯度二氧化碳。硫化钙在第二个反应器内与空气燃烧后再生硫酸钙。第二个反应器中燃烧所产生的热量一部分是用于补偿第一个反应器内煤转化所需的反应热，而其余的热量用于产生高温、高压蒸汽用于发电。第二个操作模式与燃烧流程相似，但第一个反应器内使用了更高的煤/硫酸钙比例和较高的蒸汽用量。因此，硫酸钙还原释氧的同时，反应体系内过量的碳与水蒸气被转化为一氧化碳和氢气。在这种合成气生产流程中，第二个反应器内产生的大部分热量用于补充第一个反应器内煤气化所需的反应热。由于合成气为该流程的产品，所以不需要进行碳捕集。第三个操作模式需要两个化学链系统共同完成。如图 12 所示，第三种操作模式

中引入了第三个反应器及氧化钙/碳酸钙化学链进行氢气生产。该过程引入比第二种操作模式更多的水蒸气以促进水煤气变换反应，氧化钙的加入捕集了第一个反应中产生的二氧化碳，从而推动平衡向氢气生成方向移动。固定在碳酸钙中的 CO_2 在第三个反应器中煅烧后释放出来，从而达到碳捕集目的。

3.5 通用电气灵活燃料(GE fuel-flexible)工艺

通用电气的灵活燃料过程可以将煤、生物质等不同类型的燃料转化进行氢气和电力的联合生产。如图 13 所示，灵活燃料工艺的基本过程主要包括两个化学链操作，在三个相互连通的流化床反应器中循环利用铁基氧载体与钙基二氧化碳吸附剂等两种介质。第一个反应器操作在 $750 \sim 850^\circ C$ ， $17 \sim 20$ atm，煤在其中被水蒸气部分气化，生成氢、一氧化碳和二氧化碳的混合物。其中的二氧化碳被钙基吸附剂捕集，生成碳酸钙。二氧化碳的不断移除使得水煤气变换反应平衡向有利于氢气生成的方向移动，增强了氢气的生成。此外，煤中的硫组分也可以被吸附剂捕集生成 $CaSO_3$ 。因此，第一个反应器的气相产物为高纯度氢气，固相产物由反应后的吸附剂和未转换的碳组成。该固相产物随后进入第二个反应器，与高温水蒸气和铁基氧载体反应。在这个反应器中，未转换的碳与硫同第三个反应器所得的 Fe_2O_3 反应生成 CO_2 和 SO_2 ，氧载体同时被还原。在 $900 \sim 1000^\circ C$ 的条件下，钙基吸附剂($CaCO_3$, $CaSO_3$)分解重新生成 CaO ，

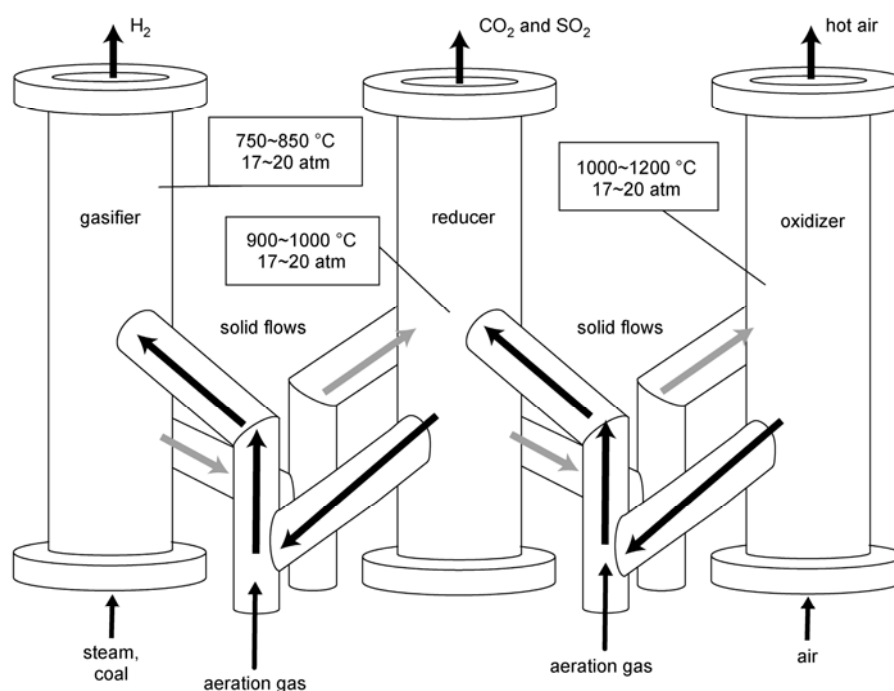


图 13 通用电气灵活燃料气化燃烧过程示意图

该反应所需的热量由高温氧载体及水蒸气提供。因此，第二个反应器的气相产物为高浓度二氧化碳及微量的二氧化硫，重生的钙基吸附剂被循环回第一个反应器，而被还原的氧载体进入第三个反应器与空气反应进行重生。第三个反应器中氧载体重生释放大热量，所产生的气体温度高达 $1000\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，可以推动透平或用来产生高温蒸汽以驱动蒸汽轮机发电。综上所述，通用电气的灵活燃料工艺可以联产高纯度氢气和电力，同时，从第二个反应器所生成的高纯度 CO_2 可以直接加压运输进行封存。据估计，整个过程的能量转化效率为 60%，其中约一半为氢气产品，其余为电力输出^[42]。

阿尔斯通的混合燃烧-气化工艺与通用电气的灵活燃料气化燃烧工艺均采用两种固体介质，包括氧载体与二氧化碳载体。如何在多个反应器间有效地控制两种载体的流动与相应的化学转化是这类工艺开发中的一个科研难题。相比之下，俄亥俄州立大学所开发的化学链气化工艺仅采用一种铁基氧载体，完成燃料转化、氢气制取等多项功能。这与其独特的气固逆流移动床设计密不可分。在移动还原床中，气固逆流操作可以确保燃料在反应器顶部完全转化，同时氧载体在反应器底部得到最优的转化率，生成

FeO 与 Fe ，从而进行下一步的氢气制取。而在流态化还原床中，反应物与产物返混严重，在确保燃料高转化率的同时，同样的铁基氧载体只能被还原为 Fe_3O_4 。移动还原床大大降低了氧载体的循环流速要求，并实现了化学链气化制氢。同时，移动床在放大过程中也较流化床有明显的优势，可以大大缩短工业化的进程。移动床技术的发展应着重于非机械阀固体流动控制及固体燃料转化等方面的研究。从系统工程的角度，化学链气化工艺及其与其他现有的化石能源转化技术的有机整合还有待进一步的优化。

4 化学链工艺的创新应用

化学链技术具有高效能、灵活多变等特点，研究人员在此基础上不断创新，提出各种新颖应用。这些应用包括化学链与费托合成工艺整合进行液体燃料合成^[43]，与固体氧化物燃料电池联合进行高效发电、化学链重整工艺等。本节将就后两种应用进行简要介绍。

4.1 化学链气化与固体氧化物燃料电池整合发电 (CDCL-SOFC)

如图 14 所示，煤化学链气化工艺(CDCL)可以与

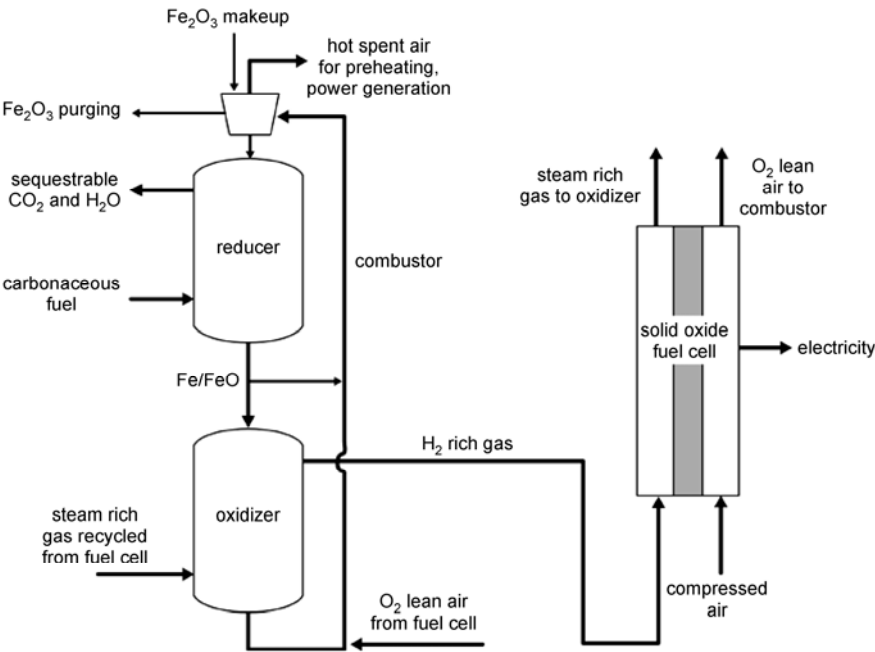


图 14 煤化学链气化与固体氧化物燃料电池整合发电工艺

固体氧化物燃料电池(SOFC)进行系统集成进行电力生产.

在该工艺中, 化学链氧化床所产生的富氢气体(H_2 , H_2O)被直接引入 SOFC 阳极, 当大部分氢燃料转化为电力后, SOFC 阳极排出的气体主要含水蒸气及少量未转化的氢气, 该气体被循环回化学链氧化床用于氢的生成. 通过系统集成, 化学链氧化床与固体氧化物燃料电池阳极之间形成了闭合环路, 水蒸气和氢气的混合气体作为循环工质, 在其间进行能量转化. 其最大特点是水蒸气不需要反复的冷凝与气化, 因而大大地降低了能量损耗. 空气首先预热后经由固体氧化物燃料电池的阴极, 消耗部分氧气后进入化学链的燃烧反应器以再生铁基氧载体. 这样既可以有效地利用空气, 又可以增加高品位热量的输出, 减少空气压缩所需的能耗, 提高整体系统效率. 该系统也消除了传统联合循环发电工艺中对高温透平的需求, 因为高温气体将主要用于预热燃料电池的进料空气, 换热后的中温废气可以用于余热蒸汽发生器来回收其中的低品位热量. 表 12 比较了传统的 IGCC 过程, 煤化学链气化联合循环工艺, 以及与固体氧化物燃料电池整合后的发电效率. 全流程模拟结果显示, 煤化学链气化与固体氧化物燃料电池整合工艺的方案可以在捕集二氧化碳的同时显著提

表 12 各种煤发电工艺比较

工艺	IGCC	CDCL-CC	CDCL-SOFC
效率(%HHV)	30~35	47~53	64~71
碳捕集率(%)	90	100	

高煤发电效率, 具有较高的开发潜力.

4.2 化学链重整工艺(chemical looping reforming)

化学链重整工艺可以将天然气重整为合成气, 继而进行氢气或其他产品合成^[44, 45]. 如图 15 所示, 化学链重整工艺与化学链燃烧工艺类似, 主要由还原床与氧化床组成, 氧载体常以氧化镍为基础合成. 不同于化学链燃烧工艺, 甲烷并非被完全氧化为 CO_2 和 H_2O , 氧载体提供的氧仅用于甲烷的部分氧化至 CO 和 H_2 , 同时镍基氧载体也对合成气的生成有较高的选择性. 合成气从还原床生成后, 与水蒸气混合后进行水煤气变换生成 CO_2 和 H_2 . 所得产物经下游的酸性气体吸附装置及变压吸附(PSA)单元操作后可以得到高纯度 H_2 , 变压吸附所得的部分尾气可以循环回还原床作为燃料. 传统的水蒸汽甲烷重整反应器通常需要外部燃料燃烧来提供反应所需的热量, 而化学链重整工艺避免了这一弊端, 反应所需的氧及热量均由氧载体提供, 改进了天然气重整流程. 理论

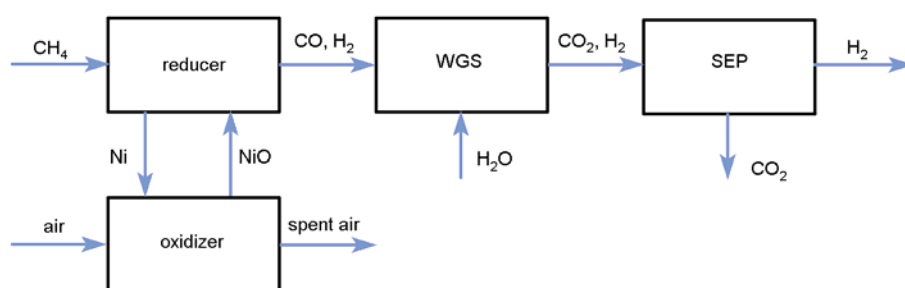
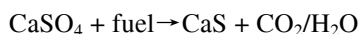


图 15 化学链重整工艺示意图

分析表明, 化学链重整工艺可较传统工艺提高氢气产量. 然而在这一系统中, 化学链的二氧化碳捕集优势并没有得到发挥, 因此化学链重整工艺仍需要传统的二氧化碳分离技术配合进行碳捕集.

5 氧载体的开发合成

化学链工艺中所采用的氧载体颗粒一般为金属氧化物颗粒. 在被燃料气体还原后, 氧载体被还原为金属或低价态氧化物, 继而被空气或者水蒸气氧化回高价态氧化物. 化学链循环过程, 伴随的就是氧载体的还原和氧化, 所以氧载体的物理和化学性质直接影响了化学链循环工艺的效能. 理想的氧载体需要在多次氧化还原循环后依然能够保持完好的物理和化学性能. 早期的研究已经证明纯金属氧化物由于几个循环之后显著失活而不适宜直接用作氧载体. 因此, 氧载体颗粒一般由主要金属氧化物组分和载体骨架合成^[37]. 目前对于氧载体的选择仍是通过测试大量不同材料进行筛选. 其中, 铁基和镍基的材料是最为常见的, 已经在进行较大规模的实验示范. 铜基、锰基和钴基的氧化物及复合氧载体由于能够在低的氧分压时分解因此也被广泛研究^[46]. 还原床内利用这些材料可以释放出氧气而加速燃料的转化, 与此相关的工艺称为非耦合氧化学链工艺(chemical looping with oxygen unclouping, CLOU). 以硫化钙和硫酸钙作为循环介质的氧载体也受到一定的关注与测试^[40]. 其主要基于以下的循环反应.



使用硫酸钙作为氧载体的主要优势在于低的材料成本和高的理论载氧能力. 然而, 低的反应速率, 不能完全转化燃料气体, 以及在高温时会在还原床

和氧化床中产生氧化钙限制了其作为氧载体的大规模应用.

氧载体的主要宏观特性包括载氧能力、燃料反应转化率、反应速率、可循环性、机械强度、反应热、热容、熔点、抗积碳和抗污染物性能, 对健康和环境影响等等. 这些特性直接影响着反应流程的设计与操作. 例如, 氧载体材料的设计需要考虑反应的热效应. 化学链循环过程的温度可以在 400 到 1200 °C 之间. 对于较低的温度, 孔结构非常重要. 开放的孔结构和大的表面积允许反应气体扩散进入或者生成气体离开固体颗粒, 因此有利于反应的进行. 在高于 600 °C 以上, 颗粒会发生烧结, 导致表面积和孔隙率大量减少. 然而, 在高温的条件下, 反应速率和固相离子扩散速率也会相应变快. 当反应产生了大量的反应热, 颗粒温度会可能上升至熔融或者软化温度. 类似地, 如果反应是吸热反应, 颗粒的温度可能降低使得反应速率降低. 而基于热整合的设计, 一般希望颗粒能够本身作为传热介质, 将热量从放热的反应器中转移到吸热的反应器中, 这可以通过控制加入不同的载体材料, 比如氧化铝, 碳化硅等调整氧载体热容来实现. 当然, 颗粒的温度变化也可以通过改变氧载体流速来控制, 然而, 氧载体流速的控制进而也会影响燃料和氧载体自身的转化率. 这些在设计氧载体时都需要综合考虑.

氧载体的制备一般分为三个步骤: (1) 金属氧化物和载体骨架成型, (2) 颗粒形态控制, (3) 强度提升. 氧载体颗粒的反应效果和可循环性主要通过控制载体成分和有效成分之间的相互作用达到, 而这主要通过控制金属和载体骨架的成型来实现. 下面简要总结了金属氧化物和载体骨架的成型方法.

(1) 机械混合: 机械混合是最简单的颗粒混合方法. 机械混合成本低廉并且往往能够有满意的效果.

合成方法为按照一定比例直接混合载体成分和有效成分来获得氧载体颗粒. 各种组分需要首先经过干燥, 然后进行机械混合. 在混合的过程中, 加入黏结剂可以强化复合骨架. 在有效组分和载体的复合骨架形成后, 颗粒进而被处理成合适的形状和大小并进行煅烧. 如果需要大孔, 可以先在复合骨架中加入石墨, 然后在煅烧过程中便可形成^[9, 47]. 虽然机械混合便宜有效, 但是相比于其他工艺而言, 其制备的氧载体颗粒组分分步不均匀.

(2) 冷冻造粒: 冷冻造粒法适合于合成小的球形颗粒. Johansson 等研究者大量使用此法来合成铁基和镍基金属氧化物用于化学链循环燃烧工艺^[48]. 金属氧化物和载体在蒸馏水中在有少量分散剂(如聚丙烯酸)存在的条件下混合. 分散剂能够使得混合更加均匀, 继而混合物在球磨粉机中研磨获得粉浆, 并混入少量的黏结剂处理以提升颗粒强度. 之后的产物使用冷冻干燥的方法进行干燥成型. 所得颗粒在高温下煅烧后过筛以获得所需的尺寸. 冷冻干燥法可以用来制备形态均匀的颗粒, 而且此法合成的颗粒表面非常平滑. 金属氧化物和黏结剂之间的相互作用对于用此法合成的颗粒有着重要影响. 由于铜富集相的烧结, 机械混合与冷冻造粒方法不适于铜基氧载体的制备.

(3) 干浸法: 干浸法被广泛用于含有贵金属的催化剂的合成, 也可以被用于氧载体的合成过程中. 由于高的溶解性和可用性, 一般选用硝酸盐的金属盐溶液. 合适的载体介质和金属盐溶解接触, 其体积等于总体空隙体积, 随后氧载体被高温煅烧. 煅烧过程导致金属硝酸盐分解为金属氧化物. 此过程不断重复直到达到需要的金属氧化物比例. 最终, 进行高温煅烧获得需要的物理稳定性. 由于实际负载上的有效成分难以被准确预测, 所以理论金属负载量和实际金属负载量两个参数用于来定量表征金属氧化物的含量. 前者由金属盐溶液的使用量来确定, 后者由还原/氧化实验的反应结果来确定. 此法适合合成各种类型的氧载体, 然而, 由于合成工艺繁琐因此成本较高, 所以目前主要用于合成铜基的氧载体. 一般认为, 降低的烧结效应主要源于载体空隙中有闲的金属负载量. 使用此法合成的氧载体冲击强度主要决定于载体本身, 所以强调了载体选择的关键作用. 此外, 使用此法合成的氧载体中的金属含量也很大程度的受制于载体孔隙的体积.

(4) 湿浸法: 湿浸法和干浸法不同主要在于使用的金属硝酸盐的用量. 此法将载体浸渍于金属硝酸盐溶液中, 继而低温焙烧使得硝酸盐分解沉积. 与干浸法类似, 湿浸法需要重复多次以达到设定的负载量. 由于使用了大量的溶液, 所以合成过程相应简单. 使用湿浸法获得的氧载体具有和干浸法相似的特性. 之前的研究表明, 相比于其他方法, 使用此法合成的铜基氧载体具有很好的化学稳定性反应活性以及机械强度^[47]. 然而, 在氧载体的外部会形成一个金属氧化物的包裹层, 其与载体只有微弱的键合作用, 而且经过几个循环过后就会磨损脱落.

(5) 共沉淀法和溶解法: 共沉淀法和溶解法被广泛地用于合成均匀的氧载体. 此法可用来合成浸渍法无法合成的以少孔材料作为载体的氧载体颗粒. 三种前驱材料, 金属盐溶液、载体溶液和沉积剂对于此法有着关键性的影响. 在共沉淀法中, 首先, 将金属盐溶液和载体溶液相混合, 继而加入如乙醇等的沉积剂来引发金属氧化物和载体颗粒以粉末的形态沉积. 在溶解法中, 需将金属盐溶液和载体溶液同时加入乙醇或其他沉积剂中. 之后, 需要进行多个步骤来以移除水、乙醇、酸和提升金属及载体之间的相互作用. 金属和载体的同时沉积对于此法的效果至关重要. 溶液的 pH 值、单个沉积反应的速率等对于同时沉积的效果影响显著^[49].

(6) 溶胶-凝胶法: 溶胶-凝胶可以很好地控制颗粒的物理尺寸以及组分的均匀度. 此法首先选择金属和载体溶液作为前体材料. 前体可以是金属醇盐, 金属盐溶液和/或其他含有金属化合物的溶液. 一般选用醇盐是因为相应的最终产物纯度高. 这些前体材料混合之后进行一系列的水解和凝结反应来形成无定形的金属氧化物或者氢氧化合物凝胶. 这些凝胶中包含胶状的金属、金属氧化物、金属氢氧化物以及其他可能化合物, 进而使用脱水、化学交联或者冷冻的方法来成型和硬化, 有些情况下还需要额外使用烧结步骤. 溶胶-凝胶法可以合成均匀的混合物并很好地控制微观结构, 其中团聚或者凝絮的程度可以控制合成的孔的大小. Ishida 等人^[9]用此法合成的镍基材料具有很好的反应活性. 然而, 溶胶-凝胶法显而易见的不足就是高的原材料成本和复杂的合成程序.

(7) 溶液燃烧法: 溶液燃烧法对于合成氧载体颗粒是相对较新的方法. 该方法以需要的比例在含有

燃烧介质(氨基乙酸)的水溶液中混合金属的硝酸盐和载体,得到的溶液继而被加热蒸发水分.一旦大多数的水被蒸走,在临界自燃温度之上点燃溶液.燃烧后获得的氧载体进行研磨成型并焙烧.此法的突出优点是减少了其他方法中所必须的长时间干燥步骤.此法合成的氧载体显示了高的反应活性和冲击强度^[50],然而主要问题是高的磨损率和失活问题.

随着氧载体材料数据库的不断增大,对于氧载体和燃料气体反应的内在机理变得十分重要.只有充分认识到了有效组分和载体框架之间的相互作用,才能够为理想氧载体的合成和设计提供方向和指导.尽管这方面的研究目前仍处于很初步的阶段,但是近期一些研究表明载体材料对于提高固相离子传导效率有明显作用,而这种提升对于长时间的可循环性具有重要影响.以铁基的氧载体为例,虽然纯的铁和铁的氧化物在氧化还原过程中的离子扩散机制早已被大量研究并获得了清晰的认识,但是对载体骨架存在的体系依然是缺乏清晰的认识.近期的研究表明,在二氧化钛的载体存在的情况下,在氧化过程中离子扩散的形式会从纯铁中的铁离子主导扩散转变为载体体系中的氧离子主导扩散.这种变化被归结为是由于二氧化钛的介入而造成的氧离子缺陷浓度的增加.由于钛离子和铁离子半径相近,所以它们可能在彼此的晶格中相互取代,根据电荷平衡的要求,每两个钛离子被铁离子取代,就会产生一个氧离子空隙.在低于临界浓度时(2%),氧离子缺陷会主要以点缺陷的形式存在,高于一定浓度后,其他形式的缺陷也会产生^[51, 52].氧载体氧载体的开发研究是影响化学链技术发展的一个重要因素,未来的研发应有机地结合实验与计算模拟方法,从而加速材料的设计与筛选工作.

6 结语

化学链工艺所具有的零能耗二氧化碳分离特点使其成为一种清洁高效的化石燃料转化策略.不仅如此,化学链工艺的进料选择灵活,应用领域广泛等优点也使其具有极高的开发潜力^[53].在过去的几十年中,研究人员不断尝试将化学链技术应用于化石燃料的转化.但截至目前为止,还尚无商业化运作的化学链工艺.制约化学链工艺发展的因素很多,包括高反应活性高可循环性的氧载体合成、高效率低成本

的反应器设计及高集成度的工艺流程开发等.

氧载体的性能直接影响着化学链工艺的整体效能.目前较流行的氧载体通常以金属镍、铜、铁为基础,以氧化铝、二氧化钛、氧化锆和二氧化硅等为辅助支撑材料.合适的金属氧化物氧载体需要考虑反应及流程内各种复杂且相互关联的因素.与反应相关的因素包括金属氧化物及辅助支撑材料的选择、热力学性质、载氧能力、反应活性、氧化还原反应热、材料熔点、机械强度、可循环性、对健康和环境的影响,以及其制备操作成本等.同时,还需要考虑到流程设计中的一些重要因素,如最终产品的选择、反应器内气固物流接触方式、换热网络设计、过程强化,以及整体过程的效率和经济性.氧载体的筛选应首先从热力学分析开始,并综合考虑上述各种因素.事实上,没有任何一种氧载体可以具备所有上述属性.氧载体的研究与开发是一个长期的过程,应在化学链工艺应用以及材料基础科学的指导前提下不断提高.

除了氧载体的开发,合理有效的反应器设计也是化学链技术发展的一个重要课题.化学链系统涉及一系列复杂且相互关联的气固反应,因此其反应器设计需要对整个体系的热力学、动力学及流体力学等各方面做全面充分的考虑.同时,还原床或氧化床的设计与操作还需要与系统的整体应用紧密联系以便工艺的优化.化学链循环中的整体固体流动类似于循环流化床系统.其中,用于重生氧载体的氧化床通常采用密相流化床与提升管的组合设计.但是,还原床则可以有多种不同的设计与操作,总体来讲可以分为气固全混与气固逆流两种.通常的流态化还原床设计能很好的混合气固反应物,利于系统内的传质传热,但却一定程度上限制了燃料转化率或氧载体的转化率,因而仅适用于化学链燃烧工艺的应用.采用气固逆流操作的还原床可以通过移动床或多级流化床实现,与多价态的铁基氧载体联合使用,可以同时提高燃料与氧载体的转化率,降低氧载体的循环流速,而且被还原的氧载体可以与水蒸气反应制取氢气,适用于化学链气化工艺的应用.反应器的设计与操作直接影响着燃料与氧载体的转化效果,并决定着化学链工艺的最终产物.

各种小试或中试规模的循环流化床正被用于研究化学链技术对气体燃料和固体燃料燃烧的转化,其设计类似于商业化的 FCC 装置或循环流化床燃烧应用中使用的反应器设计.当使用流化床反应器转

化气体燃料时, 燃料转化率可以超过 90%, 但是仍有部分未转化的燃料如 CO 和 H₂ 从还原床排出. 因此, 流化还原床后经常需要一个尾气处理装置, 将其中未转化的燃料与纯氧反应以提高能量转化率. 化学链燃烧对固体燃料的直接转化仍处于早期发展阶段, 需要克服一系列技术上的难题. 还原床内不但需要增强固体燃料与氧载体的反应, 同时还要兼顾氧载体和固体燃料中杂质的相互作用. 固体燃料的转化率通常低于气体燃料的转化率, 因此更需要尾气处理装置以达到对燃料的充分利用. 煤炭中所含的硫对氧载体的影响, 煤转化后剩余的灰分的分离等课题仍需进一步的研究. 此外, 以循环流化床为基础的化学链燃烧系统需要同时处理高流量的氧载体和空气, 这对其工业化设计和操作提出了一定的挑战.

铁基化学链气化工艺早在 20 世纪初就已经被实践. 在改善能源转换效率和 CO₂ 减排的迫切需求下, 以 SCL 和 CDCL 等工艺为代表的现代化学链气化工技术得到了长足的发展. 化学链气化工工艺不但可以简化二氧化碳捕集过程, 降低能耗, 而且还可以有效地控制如硫、汞等污染物排放, 优化整个能源转化系统. 铁基氧载体的应用与气固逆流操作的反应器设计配合, 既保证了燃料的有效转化, 而且可以提高氧载体转化率, 降低固体循环速率, 并提供了生产氢气的可能. 煤化学链工艺还需要克服一系列技术上的难题, 其中包括如何有效地转化固体燃料并控制氧载体和煤中硫、灰分等杂质的相互作用等. 化学链气化工工艺与不同先进技术的有效整合可以大大提升能源转化系统的整体效率, 具有广阔的开发前景.

参考文献

- 1 US Energy Information Administration. *International Energy Outlook*. Washington, DC: US Energy Information Administration, 2008
- 2 Massachusetts Institute of Technology. *The Future of Nuclear Power*. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 2003
- 3 Jacobsson S, Johnson A. The diffusion of renewable energy technology: An analytical framework and key issues for research. *Energ Policy*, 2000, 9: 625–640
- 4 Lewis WK, Gilliland ER. Production of pure carbon dioxide. US Patent, 26665972, 1954
- 5 Richter H, Knoche K. Reversibility of combustion processes. In: Gaggioli RA, Ed. *ACS Symposium Series*. Washington, DC: American Chemistry Society, 1983. 71–86
- 6 Ishida M, Jin H. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion. *Energy*, 1994, 19: 415–422
- 7 金红光, 洪慧, 韩涛. 化学链燃烧的能源环境系统研究进展. *科学通报*, 2008, 52: 2994–3005
- 8 Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott A. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combustion and Flame*, 2008, 154: 109–121
- 9 Ishida M, Jin HG, Okamoto T. A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion. *Energ Fuel*, 1996, 10: 958–963
- 10 Ryu HJ, Jin GT. Criteria for selection of metal component in oxygen carrier particles for chemical-looping combustor. *Hwahak Konghak*, 2004, 42: 588
- 11 Mattisson T, Garcia-Labiano F, Kronberger B, Lyngfelt A, Adanez J, Hofbauer H. Chemical-looping combustion using syngas as fuel. *Int J Greenhouse Gas Cont*, 2007, 1: 158–169
- 12 Thomas T, Fan LS, Gupta P, Velazquez-Vargas LG. Combustion looping using composite oxugen carriers. US Patent, 7767191, 2004
- 13 Cao Y, Casenas B, Pan WP. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier. *Energ Fuel*, 2006, 20: 1845–1854
- 14 Cao Y, Pan WP. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. Process analysis. *Energ Fuel*, 2006, 20: 1836–1844
- 15 Rubel A, Liu KL, Neathery J, Taulbee D. Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels. *Fuel*, 2009, 88: 876–884
- 16 Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Solid fuels in chemical-looping combustion. *Int J Greenhouse Gas Cont*, 2008, 2: 180–193
- 17 Shen LH, Zheng M, Xiao J, Zhang H, Xiao R. Chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized beds. *Sci China Ser B-Chem*, 2007, 50: 230–240
- 18 Lyngfelt A, Thunman H. Construction and 100h of operational experience of a 10-kW chemical looping combustor. In: Thomas D, Ed. *The CO₂ 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*. London: Elsevier Science, 2005. Chapter 36
- 19 Wang S, Wang G, Jiang F, Luo M, Li H. Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe₂O₃/CuO with MgAl₂O₄ as oxygen

- carrier. *Energ Environ Sci*, 2010, 9: 1353–1360
- 20 de Diego LF, Garcia-Labiano F, Gayan P, Celaya J, Palacios JM, Adanez J. Operation of a 10 KW_{th} chemical-looping combustor during 200 H with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel*, 2007, 86: 1036–1045
- 21 Ryu HJ, Seo Y, Jin GT. Development of chemical-looping combustion technology: Long-term operation of a 50 KW_{th} chemical-looping combustor with Ni- and Co-based oxygen carrier particles. In: Roces SA, Ed. *Proceedings of the Regional Symposium on Chemical Engineering*. Hanoi: RSCE, 2005
- 22 Kolbitsch P, Bolh r-Nordenkamp J, Pr ll T, Hofbauer H. Design of a chemical looping combustor using a dual circulating fluidized bed (DCFB) reactor system. In: Werther J, Nowak W, Wirth KE, Hartge EU, Eds. *The 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds*. Hamburg: TuTech Innovation GmbH, 2008
- 23 Berguerand N, Lynfelt A. Design and operation of a 10 KW_{th} chemical-looping combustor for solid fuels-testing with south african coal. *Fuel*, 2008, 87: 2713–2726
- 24 Berguerand N, Lynfelt A. The use of petroleum coke as fuel in a 10 kW_{th} chemical-looping combustor. *Int J Greenhouse Gas Cont*, 2008, 2: 169–179
- 25 Shen LH, Wu JH, Gao ZP, Xiao J. Reactivity deterioration of NiO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10 KW_{th} reactor. *Combust Flame*, 2009, 156: 1377–1385
- 26 Shen LH, Wu JH, Xiao J. Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier. *Combust Flame*, 2009, 156: 721–728
- 27 Shen LH, Wu JH, Xiao J, Song Q, Xiao R. Chemical-looping combustion of biomass in a 10KW_{th} reactor with iron oxide as an oxygen carrier. *Energ Fuel*, 2009, 23: 2498–2505
- 28 Connell DP, Dunkerley ML. Systems analysis of the coal direct chemical looping process for coal-based electricity production with *in situ* carbon dioxide capture. In: Sakkestad BA, Ed. *Proceedings of The 36th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems*. Clearwater: Coal Technologies Associates, 2011
- 29 Ishida M, Zheng D, Akehata T. Evaluation of chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy*, 1987, 12: 147–154
- 30 Li F, Fan LS. Clean coal conversion processes—progress and challenges. *Energ Environ Sci*, 2008, 1: 248–267
- 31 Kotas TJ. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. London: Butterworth-Heinemann, 1985
- 32 Chiesa P, Kreutz TG, Lozza GG. CO₂ sequestration from IGCC power plants by means of metallic membranes. *J Eng Gas Turb Power*. 2007, 129: 123–134
- 33 Grainger D, H gg M-B. Techno-economic evaluation of a PVAm CO₂-selective membrane in an IGCC power plant with CO₂ capture. *Fuel*, 2008, 87: 14–24
- 34 Carbo MC, Jansen D, Haije WG, Verkooijen AHM. Advanced membrane reactors for fuel decarbonisation in IGCC: H₂ or CO₂ separation? In: *Fifth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*. Alexandria: ECN, 2006
- 35 Gupta P, Velazquez-Vargas LG, Fan LS. Syngas redox (SGR) process to produce hydrogen from coal derived syngas. *Energ Fuel*, 2007, 21: 2900–2908
- 36 Velazquez-Vargas LG, Thomas T, Gupta P, Fan LS. Hydrogen production via redox reaction of syngas with metal oxide composite particles. In: *Proceedings of AIChE Annual Technical Meeting*. Austin: AIChE, 2004
- 37 Li F, Kim H, Sridhar D, Wang F, Zeng L, Chen J, Fan LS. Syngas chemical looping gasification process: Oxygen carrier particle selection and performance. *Energ Fuel*. 2009, 23: 4182–4189
- 38 Li F, Zeng L, Velazquez-Vargas LG, Yoscovits Z, Fan LS. Syngas chemical looping gasification process: Bench scale studies and reactor simulations. *AIChE J*, 2010, 56: 2186–2199
- 39 Plunkett J, Gray D, White C, Gerdes K. Performance and cost comparison of four alternate CO₂ capture technologies for IGCC power generation. In: *Proceedings of 2009 Pittsburgh Coal Conference*. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2009
- 40 Andrus HAE, Jr., Chiu JH, Liljedahl GN, Stromberg PT, Thibeault PR, Jain SC. ALSTOM's hybrid combustion-gasification chemical looping technology development. In: *Proceedings of 2005 Pittsburgh Coal Conference*. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2005
- 41 Andrus HE, Burns G, Chiu JH, Liljedahl GN, Stromberg PT, Thibeault PR. Hybrid combustion-gasification chemical looping power technology development. In: *Proceedings of 2006 Pittsburgh Coal Conference*. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2006
- 42 Rizeq RG, West J, Frydman A, Subia R, Kumar R, Zamansky V. Fuel-flexible gasification-combustion technology for production of H₂ and sequestration-ready CO₂. *US DOE Technical Progress Report*, 2002
- 43 Fan LS, Li F, Ramkumar S. Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes. *Particuology*, 2008, 6: 131–142

- 44 Mattisson T ZQ, Lyngfelt A, Gevert B. Integrated hydrogen and power production from natural gas with CO₂ capture. In: *Proceedings of 15th World Hydrogen Energy Conference*. Yokohama: WHEC, 2004
- 45 de Diego LF OM, Adánez J, García-Labiano F, Abad A, Gayán P. Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurised fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 151–160
- 46 Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Using chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of six different solid fuels. *Energy Procedia*, 2009, 1: 447–453
- 47 de Diego LF, García-Labiano F, Adanez J, Gayan P, Abad A, Corbella BM, Palacios JM. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*, 2004, 83: 1749–1757
- 48 Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Creating a synergy effect by using mixed oxides of iron- and nickel oxides in the combustion of methane in a chemical-looping combustion reactor. *Energ Fuel*, 2006, 20: 2399–2407
- 49 Jin HG, Okamoto T, Ishida M. Development of a novel chemical-looping combustion: Synthesis of a solid looping material of NiO/NiAl₂O₄. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 126–132
- 50 Erri P, Varma A. Solution combustion synthesized oxygen carriers for chemical looping combustion. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 5682–5687
- 51 Li F, Sun Z, Luo S, Fan LS. Ionic diffusion in iron oxidation—Effect of support and its implications to chemical looping applications. *Energ Environ Sci*, 2011, 4: 876–880
- 52 Li F, Luo S, Sun Z, Bao X, Fan LS. Role of metal oxide support in redox reactions of iron oxide for chemical looping applications: Experiments and density functional theory calculations. *Energ Environ Sci*, 2011, 4: 3661–3667
- 53 Fan LS. *Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions*. Washington DC: Wiley, 2010

Chemical looping technology and its applications in fossil fuel conversion and CO₂ capture

ZENG Liang, LUO SiWei, LI FanXing, FAN Liang-Shih*

Department of Chemical Engineering, The Ohio State University, Columbus OH, 43210, USA

*Corresponding author (email: fan.1@osu.edu)

Abstract: Chemical looping is a reaction scheme to decompose one reaction into multiple subreactions via chemical intermediates. The concept of chemical looping has been applied to the generation of hydrogen through the steam iron reaction, as well as the production of carbon dioxide since the 20th Century. However, there are currently no chemical looping processes in commercial operation. Under the circumstances of growing global warming and energy crisis, chemical looping processes have attracted extensive interests for the unique ability to convert carbonaceous fuel to energy or chemicals with affordable CO₂ control. Recent developments in chemical looping technology have overcome some of the earlier shortcomings. New research on direct conversion of solid feedstock, such as coal has also been conducted. Through the current sub-pilot/pilot scale tests and process analysis, it has been demonstrated that chemical looping process can effectively reduce the energy cost for CO₂ separation with enhanced energy efficiency. This paper presents the status of existing research activities on chemical looping development for fossil fuel conversion, with emphasis on large scale demonstration of chemical looping combustion (CLC) and chemical looping gasification (CLG). The opportunities as well as the challenges on the way to commercialize chemical looping processes have also been briefly discussed.

Keywords: chemical looping, CO₂ capture, combustion, gasification, clean coal technology, energy system