

文章编号: 0253-2409(2017)08-0916-08

## Cu-橄榄石载氧体煤焦化学链气化实验研究

宋洋博, 徐绍平\*, 李伶俐, 肖亚辉

(大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 用浸渍法以橄榄石为载体负载 CuO 制备了 Cu-橄榄石载氧体,并在固定床上开展了载氧体存在下煤焦的水蒸气气化实验。结果表明,提高气化温度和水碳物质的量比可以提高煤焦气化的碳转化率和合成气产率;增加载氧体 CuO 负载量和载氧体/煤焦质量比能提高碳转化率和水转化率,但会消耗产气中的合成气,导致合成气产率降低。高温再生后载氧体依然能保持活性,表明橄榄石载体抑制了 Cu/CuO 的烧结。载氧体经 950 °C 再生八次后用于煤焦气化,实现碳转化率 42.3%,水转化率 57.3%,合成气产率 2.12 L/(g·h)。

**关键词:** 化学链气化; 煤焦; Cu-橄榄石载氧体; 固定床反应器

**中图分类号:** TQ546

**文献标识码:** A

## Chemical looping gasification of coal char with Cu-olivine oxygen carriers

SONG Yang-bo, XU Shao-ping\*, LI Ling-li, XIAO Ya-hui

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Chemical Engineering Institute, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** A Cu-olivine oxygen carrier was prepared using impregnation method and used for steam gasification of coal char in a fixed bed reactor. It is shown that higher gasification temperature and steam/C molar ratio conduce to an increase in carbon conversion and syngas yield. The increase of CuO loading on the oxygen carrier and the oxygen carrier/char weight ratio leads to a higher carbon conversion but a lower syngas yield. The reaction activity of oxygen carrier has not been reduced after multiple regenerations at 950 °C, which indicates that the olivine could inhibit the sintering of the supported Cu/CuO. The gasification at 800 °C in the presence of the oxygen carrier after 8th regeneration has a carbon conversion of 42.3%, a water conversion of 57.3% and a syngas yield of 2.12 L/(g·h).

**Key words:** chemical looping gasification; coal char; Cu-olivine oxygen carrier; fixed bed reactor

化学链(Chemical Looping)是指将某一特定化学反应通过化学介质的作用分多步完成的过程<sup>[1]</sup>。这一概念最早在 20 世纪初被提出,用于水蒸气与铁反应制备氢气。近年来,随着温室效应的加剧,具有二氧化碳内分离特性的化石能源化学链转化技术日益受到研究者的关注<sup>[2-4]</sup>。

化学链气化(Chemical Looping Gasification, CLG)是在化学链燃烧(Chemical Looping Combustion, CLC)基础上发展出的新型气化技术。化学链燃烧通过载氧体中的晶格氧将原料完全氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,可以利用该过程产生的热量驱动蒸汽轮机发电。而化学链气化则通过控制载氧体和原料的比例,将原料部分氧化生成以 H<sub>2</sub> 和 CO 为主要成分的合成气供下游使用<sup>[5-8]</sup>。

载氧体是制约化学链过程的关键因素。在化学链气化中,载氧体不仅提供了氧源,同时作为热载体在空气反应器与燃料反应器之间循环;通过改性,载

氧体还可以充当焦油裂解、半焦气化等反应的催化剂。载氧体应满足以下几点要求:较高的载氧能力;良好的反应性能;适当的催化性能;优良的循环稳定性;较高的机械强度;抗烧结和团聚能力强。目前,研究较多的载氧体主要有 Fe<sup>[9]</sup>、Cu<sup>[10]</sup>、Ni<sup>[11]</sup>、Mn<sup>[12]</sup>、Co<sup>[13]</sup> 等过渡金属的氧化物,硫酸盐 CaSO<sub>4</sub> 载氧体<sup>[14]</sup>,以及钙钛矿型载氧体<sup>[15]</sup>。其中,铜基载氧体由于具有氧解耦的特性,可以在反应过程中释放出气态氧,因而具有很高的反应活性。在化学链气化中,铁基<sup>[5,16,17]</sup>、钙基<sup>[6]</sup> 载氧体研究较多。铜基载氧体的研究<sup>[18-20]</sup>主要集中在化学链燃烧领域,且其抗烧结能力及循环稳定性依然不能满足工业化应用的要求。

选择合适的载体材料是改善载氧体循环稳定性的有效途径。载体材料不仅为活性组分提供了稳定的比表面积、孔体积等,还可引入显著提高氧离子固相扩散率的缺陷结构,以增强载氧体的循环稳定

性<sup>[21]</sup>。橄榄石是一种主要成分为镁铁硅酸盐的天然矿石,其化学式为 $(Mg, Fe)_2SiO_4$ ,具有廉价易得、熔点高、耐磨性好等优点。经过煅烧后的橄榄石,其体相中的Fe会从镁铁硅酸盐结构中脱出,并以 $\alpha-Fe_2O_3$ 的形式存在于颗粒表面<sup>[22,23]</sup>,因此,煅烧后橄榄石本身就可以作为载氧体提供一定的晶格氧。

本研究以橄榄石为载体,用浸渍法制备了Cu-橄榄石载氧体。在小型固定床上考察了载氧体、实验温度、水碳物质的量比(S/C)等反应条件对煤焦化学链气化过程的影响,并初步考察了载氧体的循环稳定性及再生温度对其反应性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 载氧体的制备与表征

将湖北宜昌橄榄石破碎并筛分出20–40目(0.38–0.83 mm)的部分,置于马弗炉中于900℃煅烧4 h<sup>[22]</sup>,采用SRS-3400型X射线荧光光谱仪对其进行成分检测,结果见表1。将煅烧后橄榄石置于不同浓度的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液用等体积法浸渍24 h

后,放入马弗炉中在900℃下焙烧4 h,即得到不同CuO负载量的载氧体。本实验制备了CuO质量分数分别为4.3%、6.5%、8.7%和10.1%的CuO/olivine载氧体,其中,10.1%的载氧体为煅烧橄榄石经饱和 $Cu(NO_3)_2$ 溶液浸渍后制取。

表1 橄榄石的XRF组成

Table 1 Composition of olivine by XRF analysis

Content w/%						
MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	NiO
51.80	36.50	9.14	0.88	0.60	0.37	0.36

### 1.2 煤焦制备

以内蒙古褐煤为原料制备煤焦。将500 g粒径为20–40目(0.38–0.83 mm)的褐煤颗粒干燥后,加入电热式转炉,在200 mL/min的N<sub>2</sub>保护下,以10℃/min的升温速率加热至850℃并保温1 h,冷却后得煤焦。筛分取粒径为20–40目的煤焦颗粒待用。原料褐煤及煤焦的工业分析与元素分析结果见表2。

表2 褐煤及煤焦的工业分析和元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analyses of lignite and coal char

	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{daf}/\%$				
	M	A	V	FC	C	H	O*	N	S
Lignite	11.95	9.87	44.74	33.44	70.93	4.55	21.18	0.94	2.40
Coal char	1.19	15.54	3.70	79.57	95.64	1.06	0.16	0.73	2.41

\*: by difference

### 1.3 化学链气化反应评价

采用小型固定床反应器评价煤焦的化学链气化反应特性,实验装置见图1。

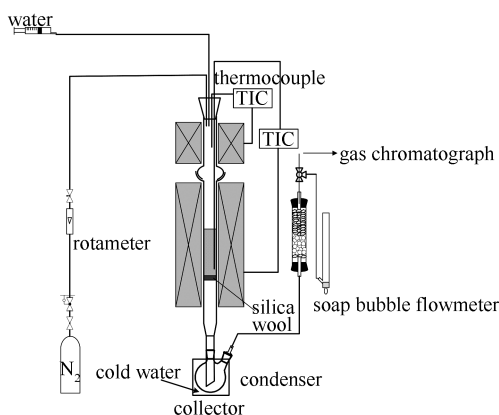


图1 固定床实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the fixed bed reactor

石英管反应器内径30 mm,总高度900 mm。上段长300 mm,为水蒸气发生段;下段长600 mm,为

主反应区。上下两段均采用电炉加热。实验中5 g煤焦和对应的载氧体混合后用石英棉支撑在位于加热炉恒温区的反应管中部,样品中心置K型热电偶以检测反应器温度。保护气体为100 mL/min浓度99.9%的N<sub>2</sub>,其流量通过转子流量计控制。反应所需的水蒸气由微型注射泵输送去离子水进入水蒸气发生器产生。反应器出口气体依次经过冷却系统和除尘系统后,用排饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液法收集。产气采用GC7900型气相色谱仪进行分析,采用归一化法计算产气中各组分浓度。每次实验进行30 min,反应前后分别称量反应器质量并进行物料衡算。

用XD-3A型X射线衍射仪对反应前后的载氧体进行X射线衍射分析。对反应后的载氧体,先将煤焦与载氧体混合物用水洗,利用两者密度不同的特点分离出煤焦,将载氧体在105℃电热鼓风干燥箱中烘干,再研磨至200目以下进行表征。

载氧体再生时先将反应后的煤焦与载氧体混合

物置于马弗炉中于一定温度下焙烧 2 h,同时烧掉残余的煤焦。洗去煤灰,干燥后即得到再生载氧体。

相关反应参数定义如下:

碳转化率:

$$x_C = \frac{n_{\text{out}}(\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{CH}_4})}{n_{\text{C, char}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $n_{\text{out}}$  为出口气体流量,  $\varphi_i$  ( $i = \text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ ) 为各气体体积分数。  $n_{\text{C, char}}$  为原料煤焦的干燥无灰基碳含量。

冷煤气效率:

$$\eta = \frac{\text{LHV}_{\text{gas}} * Y_{\text{gas}}}{\text{LHV}_F} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $\text{LHV}_{\text{gas}}$  为产气低位热值,  $\text{kJ}/\text{m}^3$ ;  $\text{LHV}_F$  为原料低位热值,  $\text{kJ}/\text{kg}$ ;  $Y_{\text{gas}}$  为气体产率,  $\text{m}^3/\text{kg}$ 。

水转化率:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{out}}(\varphi_{\text{H}_2} + 2\varphi_{\text{CH}_4}) - n'_{\text{out}}(\varphi'_{\text{H}_2} + 2\varphi'_{\text{CH}_4})}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $n_{\text{out}}$  为出口气体流量,  $\varphi_i$  ( $i = \text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ ) 为各气体体积分数。  $n'_{\text{out}}$ 、 $\varphi'_{\text{H}_2}$ 、 $\varphi'_{\text{CH}_4}$  为相应温度下煤焦

与石英砂混合不通水蒸气时的空白实验对照数据。  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  为实验过程加入的水含量。

合成气产率:

$$w_{\text{syngas}} = \frac{V_{\text{out}}(\varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{CO}})}{m_{\text{char}} * t_R} \quad (4)$$

式中,  $V_{\text{out}}$  为出口气体体积,  $\varphi_i$  ( $i = \text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ ) 为各气体体积分数。  $m_{\text{char}}$  为干燥无灰基原料质量,  $t_R$  为反应时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载氧体对煤焦气化的影响

在实验温度  $850\text{ }^\circ\text{C}$  且不通入水蒸气的条件下,对比进行了 50 g 石英砂或橄榄石或载氧体和 5 g 煤焦均匀混合后的气化实验。其中,载氧体中  $\text{CuO}$  质量分数为 10.1% (后续实验除特别说明外均采用该载氧体)。实验结果见图 2。与石英砂混合的煤焦几乎没有发生反应,橄榄石中由于含有一定量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  因而能够氧化一部分煤焦,而  $\text{CuO}/\text{olivine}$  载氧体氧化煤焦的碳转化率达到 18.8%。产气中  $\text{CO}_2$  含量很高,  $\text{H}_2$  含量很低。

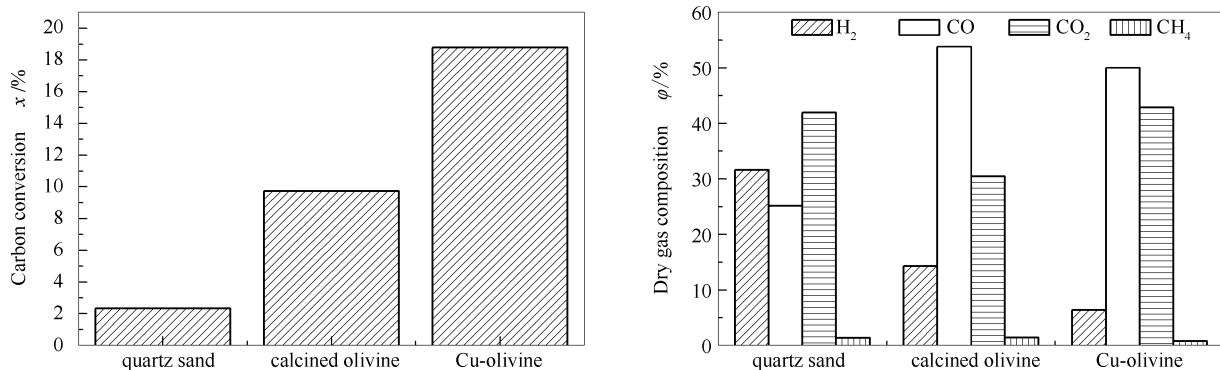


图 2 不通水时碳转化率及产气组成

Figure 2 Carbon conversion and dry gas composition for the reaction without steam

在相同条件下,按照水碳物质的量比 0.62 通入水蒸气作为气化剂进行了一组平行实验,结果见图 3。加入水蒸气作为气化剂后,煤焦的碳转化率显著增加且产气中的合成气 ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) 浓度明显提高。此外,从石英砂到橄榄石再到载氧体,碳转化率和水转化率依次提高,而产气中  $\text{H}_2$  及  $\text{CO}$  浓度相应下降。这是因为载氧体为煤焦的水蒸气气化提供了氧源,一方面促进了煤焦气化反应的进行;另一方面也消耗了产气中的  $\text{H}_2$  及  $\text{CO}$ ,从而导致产气中  $\text{CO}_2$  含量增加。

对反应前后的  $\text{CuO}/\text{olivine}$  载氧体进行了 XRD

表征,结果见图 4。反应前后橄榄石相的峰面积基本不变,这是因为橄榄石中的主要组分  $\text{MgSiO}_2$  不参与反应。反应后  $\text{CuO}$  的峰面积减小,并出现了明显的  $\text{Cu}$  峰。说明在本实验中  $\text{CuO}$  的主要还原产物是  $\text{Cu}$ ,这与刘永强等<sup>[18]</sup>铜基载氧体化学链燃烧实验的结果基本相符。此外,反应前可以观察到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的峰,但反应后几乎消失,表明橄榄石中的氧化铁也参与了反应,为煤焦的气化提供了一定的氧源。XRD 谱图中没有发现  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  峰<sup>[20]</sup>,表明在本实验条件下  $\text{Cu}$  和  $\text{Fe}$  没有发生明显的相互作用。

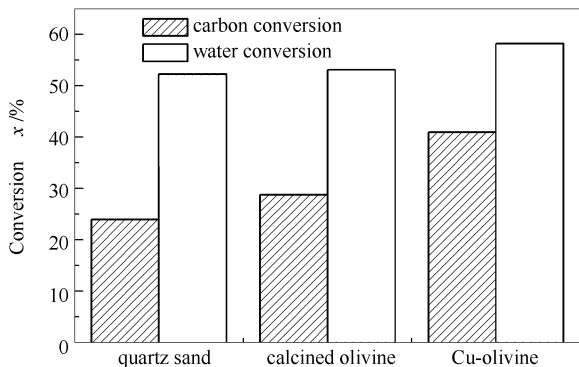


图 3 通入水蒸气时的碳转化率、水转化率及产气组成

Figure 3 Carbon conversion, water conversion and dry gas composition for the reaction with steam

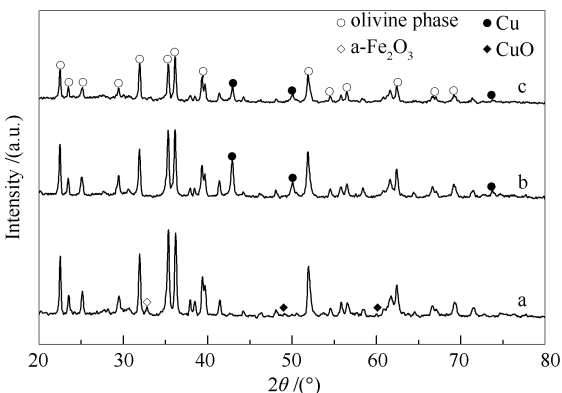
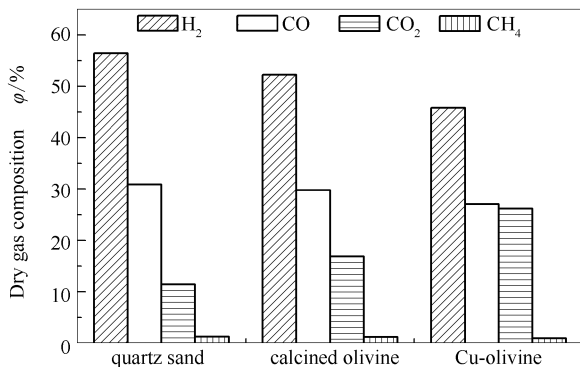


图 4 反应前、反应后和十次循环反应后载氧体 CuO/olivine 的 XRD 谱图

Figure 4 X-ray diffraction of CuO/olivine  
a: before reaction; b: after reaction;  
c: after ten regeneration cycles reaction

### 2.2 氧化铜负载量对煤焦化学链气化的影响

在煤焦 5 g, 载氧体 50 g, 气化温度 800 °C, 水碳物质的量比 0.62 的条件下, 考察了载氧体中氧化铜质量分数 (4.3%、6.5%、8.7%、10.1%) 对煤焦化学链气化的影响。实验结果见图 5。

煤焦的碳转化率随着 CuO 负载量的增加而提高, 水转化率先上升后下降。这是因为增加的 CuO 为煤焦气化提供了更多的氧, 从而提高碳转化率。但是增加的氧会消耗产气中的 H<sub>2</sub>, 导致水转化率先上升再下降。此外, 增加的 CuO 也会消耗产气中的 CO 生成 CO<sub>2</sub>, 使得产气中 CO 和 H<sub>2</sub> 浓度降低而 CO<sub>2</sub> 浓度升高。但由于更多的煤焦得以转化, 冷煤气效率和合成气产率没有出现明显降低。

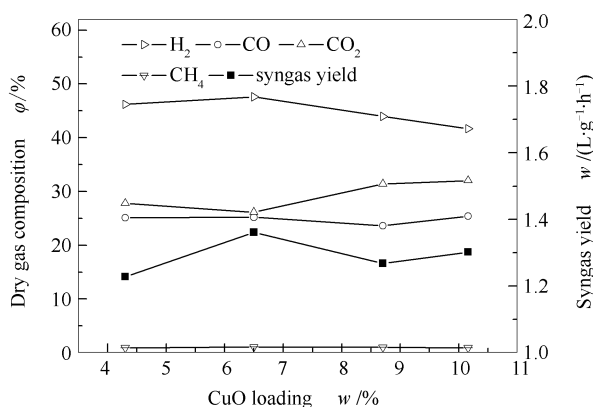
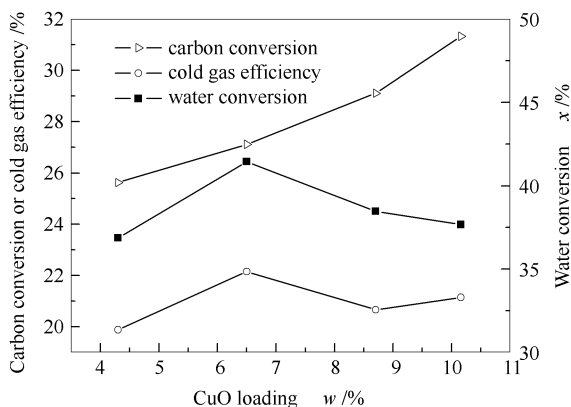


图 5 CuO 负载量对煤焦化学链气化的影响

Figure 5 Influence of CuO loading on char chemical looping gasification

### 2.3 反应温度对煤焦化学链气化的影响

在水碳物质的量比 0.62, 煤焦 5 g, 载氧体 50 g 的条件下, 考察了反应温度 (700–850 °C) 对煤焦化学链气化的影响。结果见图 6。

随着温度的升高, 反应速率加快, 碳转化率、水转化率呈线性增加。从产气组成看, CO 和 H<sub>2</sub> 浓度

升高而 CO<sub>2</sub> 浓度降低。这是因为半焦的水蒸气气化反应及 CO<sub>2</sub> 气化反应均为强吸热反应, 温度升高有利于 CO 和 H<sub>2</sub> 的生成; 而水煤气变换反应为放热过程, 温度的升高会抑制水气变换的进行, 所以产气中 CO<sub>2</sub> 含量随着温度升高而降低; 碳转化率及产气中合成气浓度均增加, 因而冷煤气效率和合成气产率也随温度升高而增加。

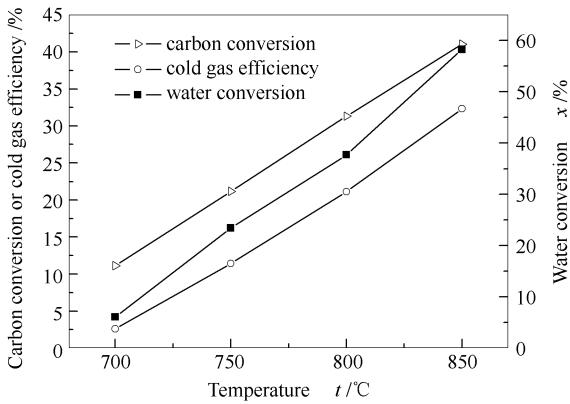


图6 温度对煤焦化学链气化的影响

Figure 6 Influence of temperature on char chemical looping gasification

## 2.4 水碳物质的量比对煤焦化学链气化的影响

在气化温度  $800^\circ\text{C}$ ，煤焦  $5\text{ g}$ ，载氧体  $50\text{ g}$  的条件下，考察了水碳物质的量比 ( $0.21-1.03$ ) 对煤焦化学链气化过程的影响，结果见图7。

随水碳物质的量比的增加，碳转化率增加而水转化率下降。低水碳物质的量比时水的增加促进了水碳反应，可以产生更多  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$ ，因此，产气中  $\text{H}_2$

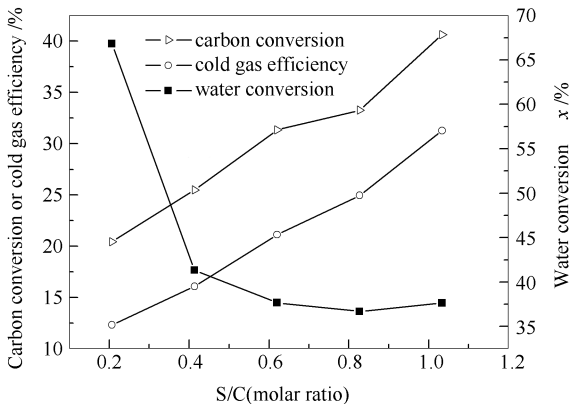


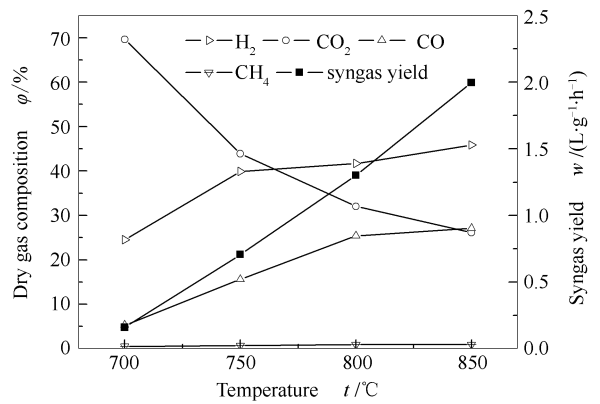
图7 水碳物质的量比对煤焦化学链气化的影响

Figure 7 Influence of S/C molar ratio on char chemical looping gasification

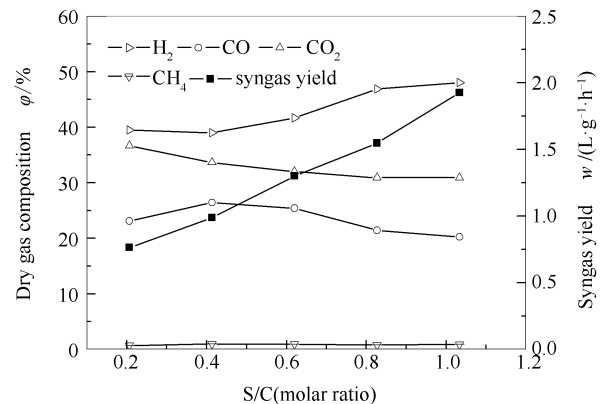
## 2.5 煤焦和载氧体质量比对煤焦化学链气化的影响

在气化温度  $800^\circ\text{C}$ ，水碳物质的量比  $0.62$  的条件下，考察了煤焦/载氧体质量比对煤焦化学链气化过程的影响。三次实验煤焦/载氧体/石英砂质量分别为  $5\text{ g}/25\text{ g}/75\text{ g}$ 、 $5\text{ g}/50\text{ g}/50\text{ g}$ 、 $5\text{ g}/100\text{ g}/0\text{ g}$ ，加入石英砂是为了消除煤焦分散度对结果造成的影响。结果见图8。

随着系统中加入载氧体的增加，载氧体提供了更多的氧用于煤焦转化，煤焦的碳转化率随之增加。水的转化率却先提高后降低，这是因为载氧体的增



和  $\text{CO}$  浓度升高而  $\text{CO}_2$  浓度下降。但随着加入体系中水的继续增加，水气变换反应得到加强，导致消耗  $\text{CO}$  生成了  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。所以  $\text{H}_2$  浓度一直增加， $\text{CO}$  的浓度先升高后降低，而  $\text{CO}_2$  先降低后趋于稳定。碳转化率及产气中合成气浓度均增加，因而冷煤气效率和合成气产率也随水碳物质的量比增加而增加。



加在促进气化反应进行同时，也大量消耗产气中的  $\text{H}_2$  生成水，导致水转化率下降。产气中  $\text{CO}$  也会被载氧体进一步氧化为  $\text{CO}_2$ 。上述结论可由产气组成得到验证。冷煤气效率和合成气产率先因碳转化率增加而增加，后因产气中合成气浓度降低而下降。

## 2.6 再生温度对煤焦化学链气化的影响

载氧体高温再生后的反应活性是其重要指标之一。选择五组反应后载氧体，分别在  $800$ 、 $850$ 、 $900$ 、 $950$ 、 $1000^\circ\text{C}$  下进行再生，并在气化温度  $800^\circ\text{C}$ ，水碳物质的量比  $0.62$ ，煤焦/载氧体质量比为  $1:10$  的条件下，进行气化实验。结果见图9。

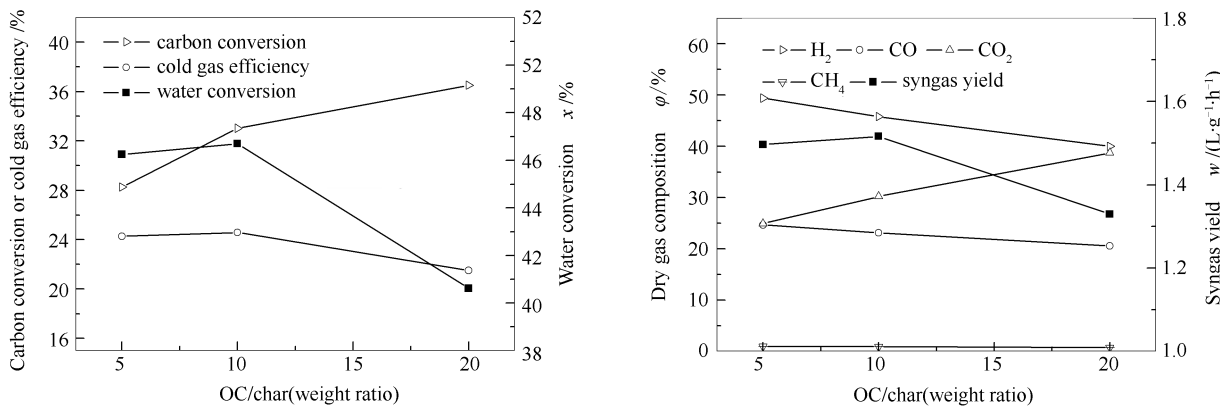


图 8 载氧体/煤焦质量比对煤焦化学链气化的影响

Figure 8 Influence of oxygen carrier/char weight ratio on char chemical looping gasification

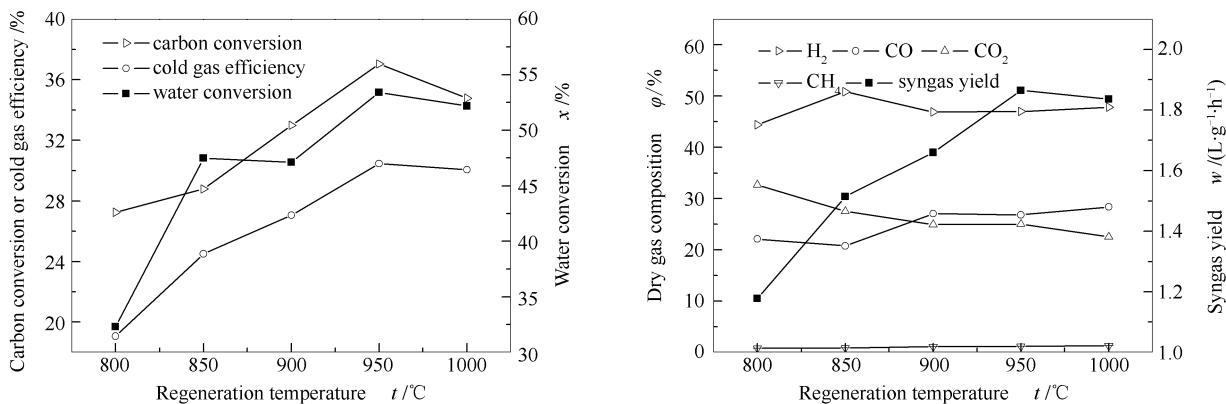


图 9 载氧体再生温度对煤焦化学链气化的影响

Figure 9 Influence of oxygen carrier regeneration temperature on char chemical looping gasification

由图 9 可知,水转化率随着载氧体再生温度的升高而增加,而碳转化率则是先增加后略微下降。这是因为更高的再生温度使得从橄榄石体相中迁移到表面的氧化铁更多了,有利于煤焦与载氧体之间固固接触反应的进行。由图 9 还可知,在 900-950 °C,产气组成变化不大。合成气产率在载氧体再生温度为 950 °C 时有极大值,达到 1.86 L/(g·h),这与图 8 中碳转化率在此处有极大值相符合,冷煤

气效率也在此时达到极大值 30.5%。

### 2.7 载氧体再生次数对煤焦化学链气化的影响

循环稳定性是载氧体能否应用的重要因素。在 950 °C 下于马弗炉中对反应后的载氧体进行了 10 次循环再生,并在气化温度 800 °C,水碳物质的量比 0.62,煤焦/载氧体质量比 1:10 的条件下进行了实验。实验结果见图 10。

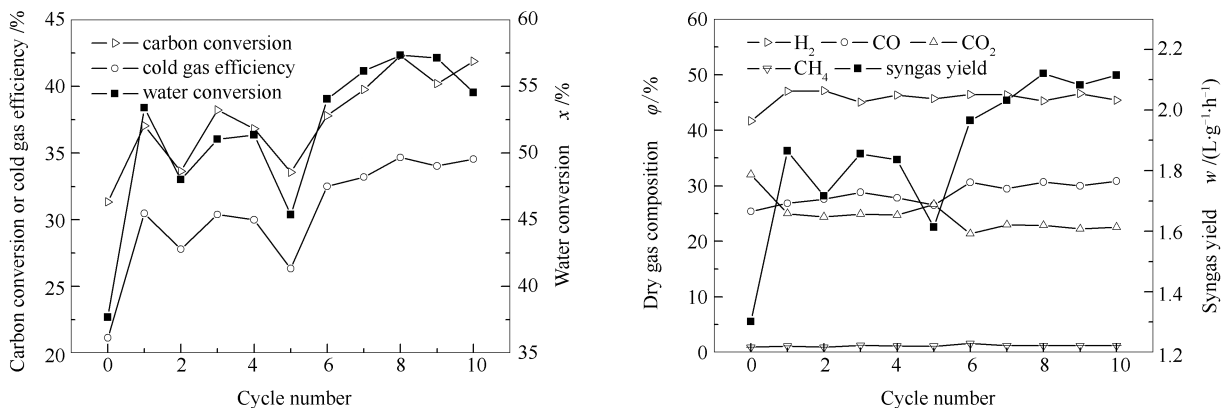


图 10 载氧体再生次数对煤焦化学链气化的影响

Figure 10 Influence of cycle number on char chemical looping gasification

由图 10 可知,新鲜载氧体与煤焦反应的碳转化率为 31.3%,水转化率为 37.7%。而经过高温再生后,随着载氧体再生次数的增加,碳转化率和水转化率总体呈现增长趋势,冷煤气效率及合成气产率的变化规律与碳转化率基本相同。再生八次时碳转化率为 42.3%,水转化率为 57.3%。由图 10 可知,五次再生后 CO 浓度略微上升而 CO<sub>2</sub> 浓度略有下降,产气组成变化不大。

根据图 4 可计算得出,一次反应后载氧体 43° 和 50° 处 Cu 峰半高峰宽分别为 0.286 和 0.407,而 10 次循环后两处 Cu 峰的半高峰宽分别为 0.270 和 0.471,说明 Cu 的晶粒粒径没有发生明显变化,橄榄石载体分散作用和表面存在的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻碍了 CuO 的烧结。此外,在循环再生过程中橄榄石体相中 Fe 向表面的继续迁移可以增加载氧体的有效活性组分,使其再生后反应活性增加。因此,橄榄石载铜载氧体在多次循环实验中表现出了优良的循环稳定性。为充分验证载氧体的循环稳定性,还需通过后续实际循环体系中的长时间连续实验进行深入研究。

## 参考文献

- [1] FAN L S. Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions[M]. John Wiley & Sons, 2011.
- [2] LYNGFELT A, LECKNER B, MATTISSON T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation; Application of chemical-looping combustion[J]. Chem Eng Sci, 2001, **56**(10): 3101-3113.
- [3] MATTISSON T, LYNGFELT A, LEION H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels[J]. Int J Green Gas Con, 2009, **3**(1): 11-19.
- [4] ADANEZ J, ABAD A, GARCIA-LABIANO F, GAYAN P, LUIS F. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies [J]. Prog Energy Combust Sci, 2012, **38**(2): 215-282.
- [5] SIRIWARDANE R, RILEY J, TIAN H, RICHARDS G. Chemical looping coal gasification with calcium ferrite and barium ferrite via solid-solid reactions[J]. Appl Energ, 2016, **165**: 952-966.
- [6] YONGZHUO L I U, QINGJIE G U O. Investigation into syngas generation from solid fuel using CaSO<sub>4</sub>-based chemical looping gasification process[J]. Chin J Chem Eng, 2013, **21**(2): 127-134.
- [7] 黄瑶振, 何摇方, 李海滨, 赵增立. 天然铁矿石为氧载体的生物质化学链气化制合成气实验研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(3), 300-308.  
(HUANG Zhen-yao, HE Yao-fang, LI Hai-bin, ZHAO Zeng-li. Synthesis gas generation by chemical-looping gasification of biomass using natural hematite as oxygen carrier[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(3), 300-308.)
- [8] 冉景煜, 张松, 秦昌雷, 禹建功, 付范萱, 杨琳. 生物质半焦/铜基载氧体气化反应特性研究[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(11), 1316-1323.  
(RAN Jing-yu, ZHANG Song, QIN Chang-lei, YU Jian-gong, FU Fan-xuan, YANG Lin. Gasification reactivity of biomass char with oxygen carrier CuO[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, **42**(11), 1316-1323.)
- [9] CORBELLA B, PALACIOS J M. Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane[J]. Fuel, 2007, **86**(2): 113-122.
- [10] GAYÁN P, FORERO C R, ABAD A, DIEGO L F, GARCIA-LABIANO F, ADANEZ J. Effect of support on the behavior of Cu-based oxygen carriers during long-term CLC operation at temperatures above 1073 K[J]. Energy Fuels, 2011, **25**(3): 1316-1326.
- [11] ISHIDA M, JIN H. A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics[J]. J Chem Eng Jpn, 1994, **27**(3): 296-301.
- [12] ADDNEZ J, DE DIEGO L F, GARCIA-LABIANO F, GAYAN P, ABAD A. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Energy Fuels, 2004, **18**(2): 371-377.
- [13] RYU H J, SEO Y, JIN G T. Development of chemical-looping combustion technology: long-term operation of a 50 kW/h chemical-looping combustor with Ni- and CO-based oxygen carrier particles[C]. In: Proc of the Regional Symp on Chem Eng Hanoi, Vietnam, 2005.
- [14] SONG Q, XIAO R, DENG Z, SHEN L, XIAO J, ZHANG M. Effect of temperature on reduction of CaSO<sub>4</sub> oxygen carrier in chemical-looping combustion of simulated coal gas in a fluidized bed reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, **47**(21): 8148-8159.
- [15] RYDÉN M, LYNGFELT A, MATTISSON T, CHEN D, HOLMEN A, BJØRGUM E. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping

## 3 结论

橄榄石载铜载氧体能够有效促进煤焦的水蒸气气化,但是载氧体的加入会消耗生成的 CO 和 H<sub>2</sub>, 导致合成气浓度下降,CO<sub>2</sub> 含量上升。在实验考察范围内,温度的提高和水碳物质的量比的增加都促进了煤焦转化,且产气中合成气浓度也随之提高。载氧体 CuO 负载量的提高和载氧体与煤焦质量比的增加能有效增加煤焦碳转化率,但也使得产气中合成气浓度下降。

由于载体橄榄石的分散作用和表面 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻碍了 CuO 的高温烧结,并且橄榄石体相中的 Fe 会在高温煅烧时向表面迁移,因而载氧体经高温再生后反应活性不降反升。在 950 °C 下再生的载氧体仍具有很高的活性,碳转化率达到 37.0%,水转化率达到 52.2%。产气中合成气浓度略有提高。八次再生的载氧体在煤焦化学链气化实验中,碳转化率达到 42.3%,水转化率达到 57.3%,并且产气中的 CO 浓度提高而 CO<sub>2</sub> 浓度下降,使得冷煤气效率达到 34.7%、合成气产率达到 2.12 L/(g·h)。

- combustion and chemical-looping reforming;  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites and mixed-metal oxides of  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [J]. *Int J Green Gas Con*, 2008, **2**(1): 21–36.
- [16] GUO Q, CHENG Y, LIU Y, JIA W, RYU H J. Coal chemical looping gasification for syngas generation using an iron-based oxygen carrier [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, **53**(1): 78–86.
- [17] 葛晖骏, 郭万军, 沈来宏, 宋涛, 顾海明, 蒋守席. 铁矿石载氧体生物质化学链气化实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2015, **36**(6): 1371–1375.  
(GE Hui-jun, GUO Wan-jun, SHEN Lai-hong, SONG Tao, Gu Hai-ming, JIANG Shou-xi. Experiments on chemical looping gasification of biomass with natural hematite as oxygen carrier[J]. *J Eng Thermophys*, 2015, **36**(6): 1371–1375.)
- [18] 刘永强, 王志奇, 吴晋沪, 武景丽, 徐梅. 铜基载氧体与可燃固体废弃物化学链燃烧特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(9): 1056–1063.  
(LIU Yong-qiang, WANG Zhi-qi, WU Jin-hu, WU Jing-li, XU Mei. Investigation on Cu-based oxygen carrier for chemical looping combustion of combustible solid waste[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(9): 1056–1063.)
- [19] YANG W, ZHAO H, MA J, MEI D, ZHENG C. Copper-decorated hematite as an oxygen carrier for in situ gasification chemical looping combustion of coal[J]. *Energy Fuels*, 2014, **28**(6): 3970–3981.
- [20] NIU X, SHEN L, JIANG S, GU H, XIAO J. Combustion performance of sewage sludge in chemical looping combustion with bimetallic Cu-Fe oxygen carrier[J]. *Chem Eng J*, 2016, **294**: 185–192.
- [21] LI F, LUO S, SUN Z, BAO X, FAN L S. Role of metal oxide support in redox reactions of iron oxide for chemical looping applications: experiments and density functional theory calculations[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, **4**(9): 3661–3667.
- [22] 魏立纲, 徐绍平, 刘长厚, 刘淑芹. 预煅烧对橄榄石生物质气化催化性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2008, **36**(4): 426–430.  
(WEI Li-gang, XU Shao-ping, LIU Chang-hou, LIU Shu-qin. Effects of pre-calcination on catalytic activity of olivine in biomass gasification [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2008, **36**(4): 426–430.)
- [23] ŚWIERCZY ŃSKI D, COURSON C, BEDEL L, KIENNEMANN A, VILMINOT S. Oxidation reduction behavior of iron-bearing olivines ( $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> used as catalysts for biomass gasification[J]. *Chem Mater*, 2006, **18**(4): 897–905.