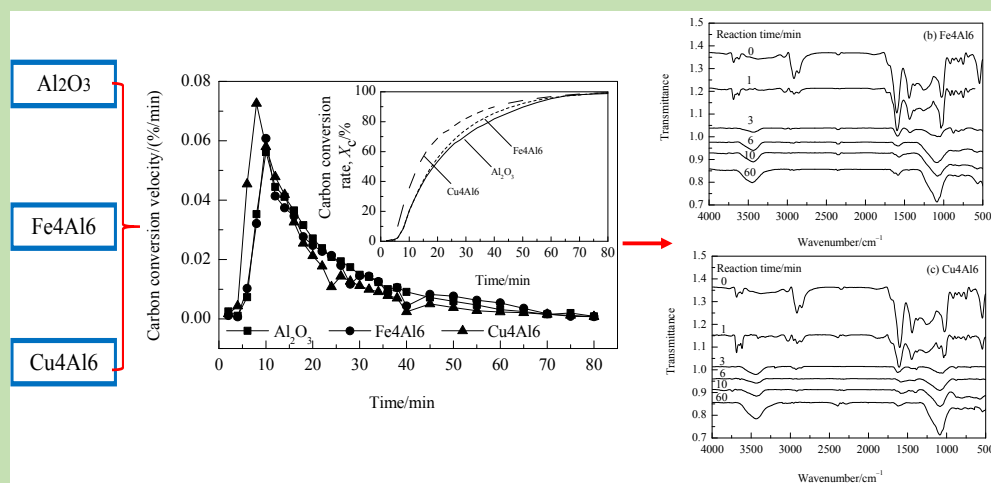


Analysis of chemical looping reaction characteristics and mechanism of bituminous coal

Xiaoqing SUN¹, Peng CHEN¹, Yongzhuo LIU¹, Qingjie GUO^{1,2*}

1. Key Laboratory of Clean Chemical Processing of Shandong Province, College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042, China
2. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal & Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China

Abstract: Coal chemical looping combustion technology is one of the important technologies for the clean utilization of coal, which has received a lot of attention recently. A large number of studies have shown that the conversion properties of coal are closely related to its functional group



structure. However, there are few studies on the relationship between the evolution of functional group and the characteristics of chemical looping reaction, especially the comparative studies on different types of oxygen carriers have not been reported so far. In order to explore the relationship between the functional group structure in coal and the characteristics of chemical looping combustion, the chemical looping combustion experiments of bituminous coal were carried out by means of the small fixed-bed reactor and Fourier infrared analyzer. The results showed that after adding iron-based oxygen carrier (Fe_4Al_6) or copper-based oxygen carrier (Cu_4Al_6), the CO_2 concentration of Juye (JY) coal increased by 52.25% and 59.16%, respectively. The maximum carbon conversion rate increased by 8.93% and 30.36%, respectively. The reaction effect of Cu_4Al_6 was better. When Cu_4Al_6 was used as bed material, the evolution of surface functional groups in JY coal was accelerated, the reaction rates of aliphatic hydrocarbon structure, aromatic carbon skeleton and aromatic CH were significantly improved. Aliphatic $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$ in coal were active, and reaction rate was quite fast, which were the main sources of gas phase products in the initial stage of chemical looping combustion. Aromatic carbon skeleton and aromatic CH were stable and inactive, and reaction rate was relatively slow, which were the main sources of gas phase products in the middle and late stages of chemical looping combustion.

Key words: bituminous coal; chemical looping combustion; functional groups; oxygen carrier; FT-IR

收稿: 2019-02-20, 修回: 2019-04-10, 网络发表: 2019-04-29, Received: 2019-02-20, Revised: 2019-04-10, Published online: 2019-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 21868025); 宁夏重点研发计划重大项目(编号: 2018BCE01002)

作者简介: 孙小青(1992-), 女, 山东省济南市人, 硕士研究生, 化学工程与技术专业, Tel: 18354219551, E-mail: 18354219551@163.com; 郭庆杰, 通讯联系人, Tel: 0531-84022257, E-mail: qj_guo@yahoo.com.

引用格式: 孙小青, 陈朋, 刘永卓, 等. 烟煤化学链反应特性及机理分析. 过程工程学报, 2019, 19(6): 1120-1128.

Sun X Q, Chen P, Liu Y Z, et al. Analysis of chemical looping reaction characteristics and mechanism of bituminous coal (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(6): 1120-1128, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219135.

烟煤化学链反应特性及机理分析

孙小青¹, 陈朋¹, 刘永卓¹, 郭庆杰^{1,2*}

1. 青岛科技大学化工学院, 清洁化工过程山东省高校重点实验室, 山东 青岛 266042

2. 宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021

摘要: 在固定床反应器中添加铁基载氧体 Fe_4Al_6 和铜基载氧体 Cu_4Al_6 , 进行巨野(JY)烟煤化学链燃烧实验, 通过气相色谱(GC)、红外光谱(FT-IR)等分析了 JY 煤化学链反应特性及表面官能团演变规律。结果表明, 相对于 Al_2O_3 , Fe_4Al_6 或 Cu_4Al_6 为床料时, JY 煤中 CO_2 含量分别提高了 52.25% 和 59.16%, 最大碳转化率分别提高了 8.93% 和 30.36%, Cu_4Al_6 反应效果更好。添加 Cu_4Al_6 后, JY 煤表面官能团演变进程加快, Cu_4Al_6 对脂肪烃结构、芳香碳骨架和芳香族 CH 的转化均有明显促进作用。煤中脂肪烃 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 稳定性低、反应速率快, 是化学链燃烧初期气相产物主要来源; 芳香碳骨架和芳香族 $-\text{CH}$ 稳定性高、反应活性低, 反应速率较缓慢, 是化学链燃烧中后期气相产物主要来源。

关键词: 烟煤; 化学链燃烧; 官能团; 载氧体; 傅立叶红外光谱

中图分类号: TQ53

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)06-1120-09

1 前言

煤炭按煤化程度分为褐煤、烟煤和无烟煤三大类^[1]。褐煤煤化程度最低, 无烟煤煤化程度最高, 烟煤介于两者之间。我国各种煤炭都有, 但储量差异较大: 褐煤占已发现资源的 12.7%, 无烟煤约占 15%, 剩余 72.3% 均为烟煤资源, 可见烟煤储量最丰富。大量烟煤直接燃烧带来 2 个问题: 一是能源利用效率低, 二是环境污染严重。因此, 为满足能源需求并解决环境问题, 烟煤的清洁高效利用尤为重要。

化学链燃烧技术 (Chemical Looping Combustion, CLC) 是一种新型环保的燃烧技术^[2], 借助载氧体传递氧和能量, 进而实现燃料的间接燃烧。系统由燃料反应器和空气反应器两部分组成, 载氧体先在燃料反应器中进行还原反应, 释放出氧, 然后进入空气反应器和 O_2 反应再生, 其优点是有效避免了燃料与空气间的直接接触, 并能在近零能耗下实现烟气中 CO_2 内分离, 原理如图 1 所示。

作为煤清洁利用的重要技术之一, 近年来煤化学链燃烧技术备受关注^[3,4]。大量研究表明, 煤炭转化特性与官能团之间存在密切联系。Wang 等^[5]发现 CO_2 和 CH_4 等挥发分的析出是由于小分子的脱落或官能团与氧原子碰撞产生的, 因此析出量与活性官能团的含量相关; Zhang 等^[6]发现焦油产率与煤中含氧官能团及烷基碳的含量有一定联系, 轻质焦油产率受脂肪碳含量影响较大; 韩峰等^[7]发现褐煤的氧大多数以羧基、羰基及酚羟基等形式存在, 这些含氧官能团对热解特性有重要影响; Ibarra 等^[8]探究了液化过程中煤结构的变化, 发现煤的芳香性、脂肪族和含氧官能团结构与液化特性相关。

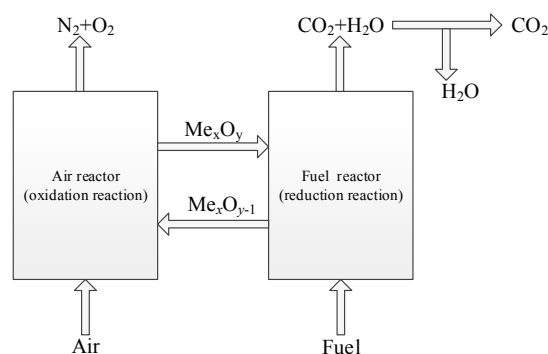


图 1 化学链燃烧原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the chemical looping combustion

但在煤化学链燃烧技术的研究中, 有关官能团结构演变对反应特性影响的研究非常少, 特别是针对不同类型载氧体的对比研究至今仍未见报道。

本研究在实验室前期工作的基础上, 选取常用的 Fe 基(Fe_4Al_6)和 Cu 基载氧体(Cu_4Al_6), 探究了不同床料下巨野烟煤(简称 JY 烟煤)反应特性及官能团演变规律, 分析煤官能团演变对化学链反应特性的影响, 试图建立烟煤微观结构与化学链反应特性之间的联系, 以期实现烟煤化学链燃烧。

2 实验

2.1 材料与试剂

以典型烟煤煤种菏泽巨野烟煤(简称 JY 烟煤)为燃料, 粒径 $88\sim 126\ \mu\text{m}$, 其工业分析和元素分析结果见表 1。

Fe_4Al_6 和 Cu_4Al_6 载氧体采用浸渍法制备^[9,10]: 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配成饱和水溶液后置

于 80 或 120 °C 恒温油浴中, 搅拌器搅拌同时加入适量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 水分蒸干后, 将所得固体转入 100 °C 恒温干燥箱中干燥 24 h, 最后置于 900 °C 马弗炉中煅烧 3 h, 经

研磨筛分后得 180~460 μm 的 Fe_4Al_6 或 Cu_4Al_6 载氧体颗粒。 Fe_4Al_6 或 Cu_4Al_6 载氧体中, Fe_2O_3 或 CuO 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为 4:6。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal sample

Sample	Proximate analysis (ad, wt%)				Ultimate analysis (ad, wt%)					Lower heating value/(MJ/kg)
	A	M	V	FC	C	H	N	S	O	
Juye (JY) coal	8.3	1.88	34.08	55.68	74.74	4.58	1.28	0.5	8.66	29.45

2.2 实验设备与分析仪器

化学链燃烧实验在 OTF-1200X 小型固定床(合肥科晶技术有限公司)中进行, 实验装置如图 2 所示。用 LML-1 湿式气体流量计(长春阿尔法仪表有限公司)测量气体产物体积, 用 PE Clarus 500 气相色谱仪(珀金埃尔默仪器有限公司)分析气体组成, 用 TENSOR 27 傅里叶红外分析仪(布鲁克光谱仪器公司)分析不同反应时间煤样的官能团变化。用 STA 409 PC 型热重分析仪测定(德国耐驰仪器制造有限公司)载氧体热失重情况, 用 Rikagu D/max-2500-PC X 射线衍射仪(日本理学公司)分析晶相结构。

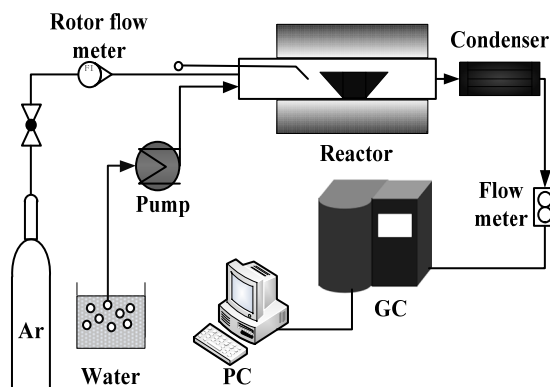


图 2 化学链燃烧实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of the experimental setup of chemical looping combustion

2.3 实验方法

称取 0.25 g 煤样和适量载氧体(O/C=2, 摩尔比)装入石英舟, 置于反应器冷端, 系统压力为常压。实验前通入 0.3 L/min 高纯氮, 保证反应器内为惰性氛围, 实验过程中持续通入作为载气。升温至 900 °C 后通入 0.5 g/min 去离子水, 系统稳定后将物料推至反应器中部进行反应, 经过一定反应时间(0, 1, 3, 6, 10, 60 min)后将物料从中部拉至冷端, 并采用冷却水等迅速降温, 冷端物料的降温曲线如图 3 所示。可以看出, 将物料拉出约 52 s 后物料温度已降至 500 °C, 期间煤炭自身可能会发生热解反应, 但其自身热解量很小。因此, 降温措施可最大限度地保留煤样官能团信息, 实验结果能在一定程度

上反映煤样化学结构的变化过程。冷却后的物料用密封袋储存, 煤样与载氧体筛分后进行 FT-IR 压片分析。实验中产生的气体经气体流量计测量体积后收集, 由气相色谱仪分析气体组成。

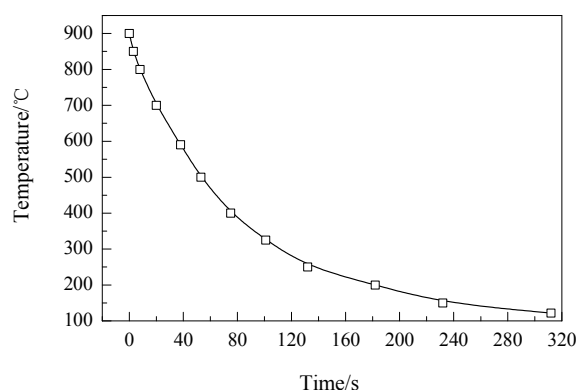


图 3 冷端物料的降温曲线

Fig.3 Cooling curve of material at the cold end of the reactor

2.4 数据处理

气体产物含量 φ_i (%) 及平均含量 Φ_i (%) 由下式计算:

$$\varphi_i = \frac{F_i}{F} \times 100\% \quad (1)$$

$$\Phi_i = \frac{\int_0^t F_i dt}{\sum \int_0^t F_i dt} \times 100\% \quad (2)$$

式中, F_i 为 i 组分(CO_2 , CO , CH_4 和 H_2)的体积流量(L/min), F 为总体积流量(L/min)。

碳转化率 X_C (%):

$$X_C = \frac{12 \int_0^t V(c_{\text{CO}} + c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CH}_4}) dt}{22.4 W_0 C_{\text{total}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, t 为反应时间(min), V 为反应过程中单位时间内收集气体总量(L), c 为单位时间内气体的平均体积浓度(%), W_0 为加入反应器的煤样质量(g), C_{total} 为煤样或煤焦中碳元素含量(%)。

碳转化速率 r (%/min):

$$r = \frac{dX_C}{dt} \quad (4)$$

载氧率 $R(\%)$:

$$R = \frac{m_o - m_r}{m_o} \times 100\% \quad (5)$$

式中, m_o 和 m_r 分别为释氧阶段载氧体氧化态质量和还原态质量(mg)。

氧碳比 O/C , 为载氧体供给氧原子摩尔数与煤样中碳原子摩尔数的比值, 计算公式如下:

$$O/C = \frac{3(m_{ox} - m_{re})}{4W_0C_{total}} \quad (6)$$

式中, m_{ox} , m_{re} 分别为氧化态和还原态的载氧体活性组分质量(g), 假设 Fe_2O_3 还原至 Fe_3O_4 , CuO 还原至 Cu_2O 。

3 结果与讨论

3.1 烟煤化学链反应特性

以 JY 煤为燃料, 分别以 Al_2O_3 , Fe_4Al_6 和 Cu_4Al_6 为床料, 在固定床反应器中考察 JY 煤化学链反应特性。

图 4 为分别以 Al_2O_3 , Fe_4Al_6 和 Cu_4Al_6 作床料时 JY 煤出口气体产物含量随时间的变化规律。由图 4(a) 可以看出, 以 Al_2O_3 为床料时, 出口气体产物含量变化趋

势整体呈单峰特性, 表明反应初期 JY 煤热解和气化同时发生^[11]。出口气体主要组成为 H_2 , CO , CO_2 和 CH_4 , 其中 CH_4 主要来自煤中挥发分, H_2 , CO 和 CO_2 主要由煤炭热解和气化产生。 CH_4 含量在 6 min 时达峰值 2.26%, 随后迅速降低, 可认为煤中挥发分已全部析出。 CO 和 CO_2 含量均在 8 min 时达峰值 0.63% 和 3.33%, H_2 含量在 12 min 时达峰值 5.64%, H_2 达峰值时间比 CO 和 CO_2 长。这主要是由于水汽变换反应($CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$)、焦炭气化反应($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$)及甲烷重整反应($CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$)均产生 H_2 所致。反应约 20 min 后, 各气体产物含量迅速降低, 反应趋于平缓。

由图 4(b) 和 4(c) 可知, 以 Fe_4Al_6 或 Cu_4Al_6 为床料时, 各气体产物含量变化趋势一致, 且与 Al_2O_3 相比, H_2 , CO 和 CH_4 等还原性气体含量大幅降低, CO_2 含量明显提高。 Fe_4Al_6 作床料时, CO_2 最大含量为 5.07%, 比 Al_2O_3 时提高 52.25%; Cu_4Al_6 作床料时, CO_2 最大含量为 5.30%, 比 Al_2O_3 时提高了 59.16%。与 Fe_4Al_6 相比, 添加 Cu_4Al_6 后出口气体中的 CO_2 含量提高更明显, 反应效果更好。

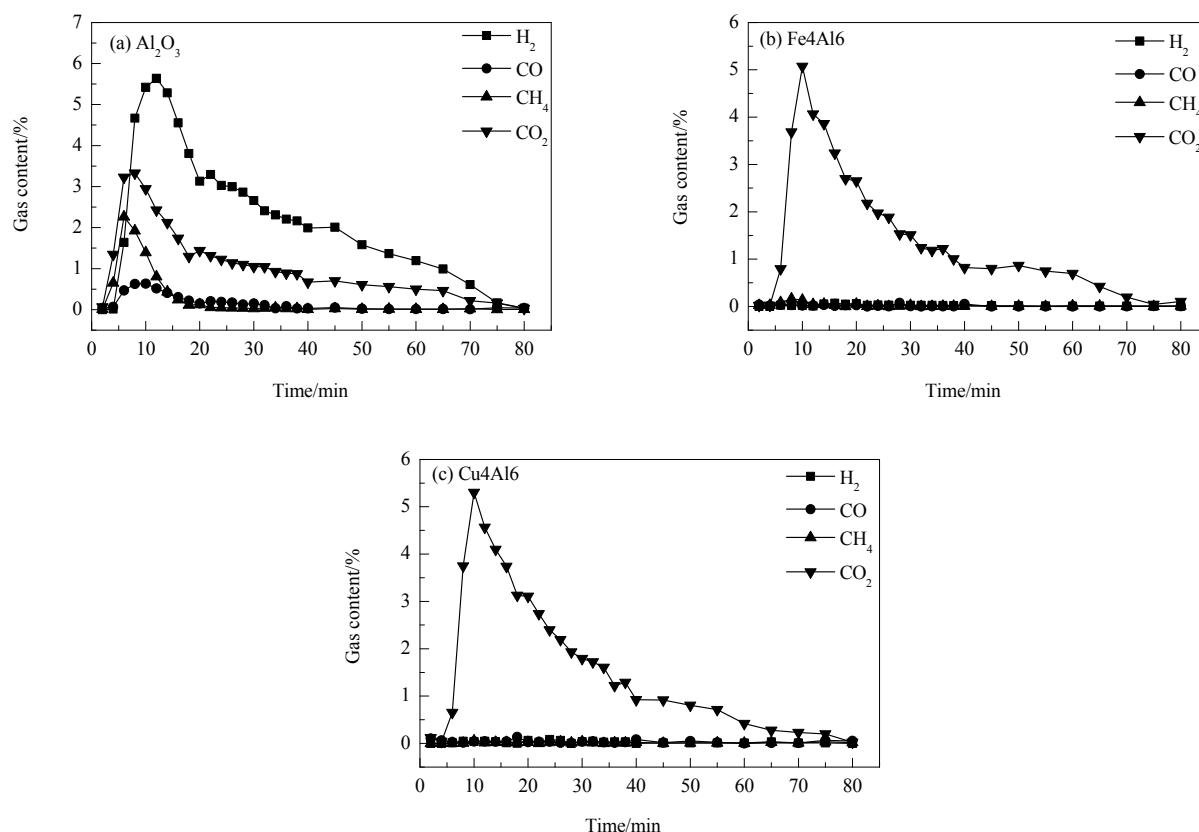


图 4 JY 煤出口气体产物含量随时间的变化

Fig.4 Outlet gas content in the CLC process of JY coal with time

图 5 为 JY 煤炭转化速率随时间的变化。可以看出, Al_2O_3 或 Fe_4Al_6 作床料时, JY 煤炭转化速率变化趋势

基本相同, 均在 10 min 时达峰值, 分别为 0.056%/min 和 0.061%/min。相对于 Al_2O_3 和 Fe_4Al_6 , Cu_4Al_6 作床料时, JY 煤炭转化速率曲线发生显著变化, 转化速率在 8 min 时达峰值 0.073%/min。相对于 Al_2O_3 , 添加 Fe_4Al_6 或 Cu_4Al_6 后, JY 煤炭转化速率峰值分别提高了 8.93% 和 30.36%。可见, Cu_4Al_6 既提高了碳转化速率峰值, 又缩短了其达峰值的时间, 反应性能优于 Fe_4Al_6 。

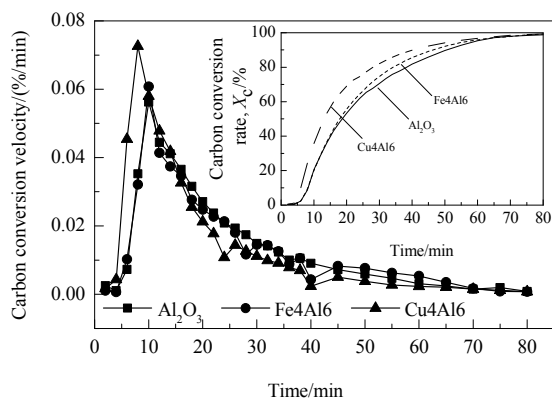


图 5 不同床料下 JY 煤炭转化速率随时间的变化

Fig.5 Change of carbon conversion velocity as a function with time under different bed materials

3.2 烟煤表面官能团演变

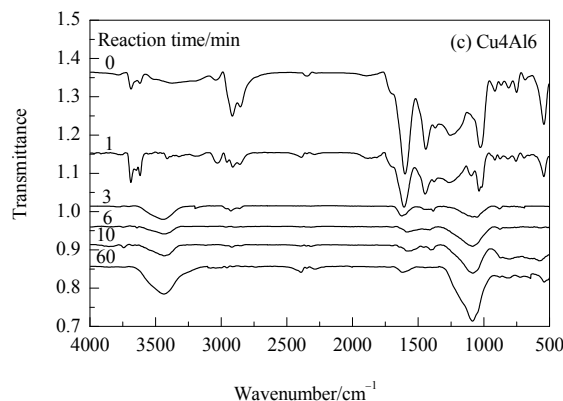
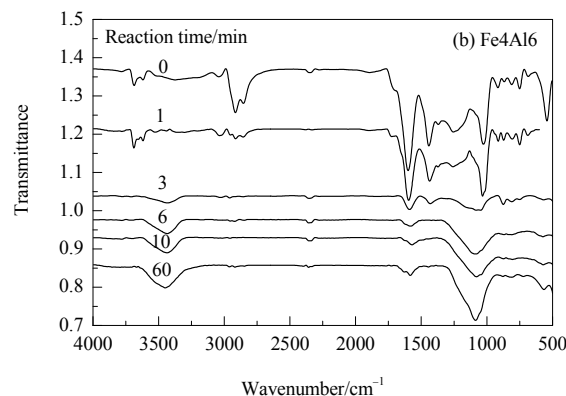
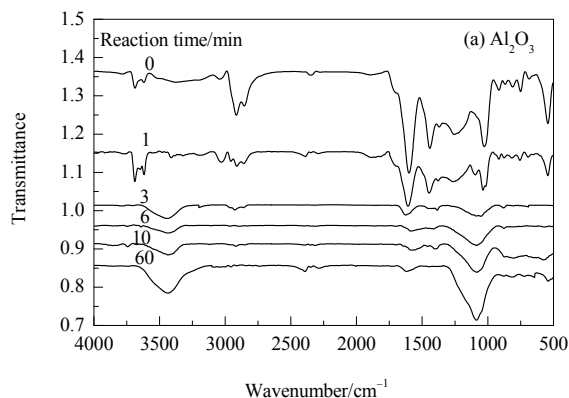


图 6 JY 煤反应不同时间后的 FT-IR 谱

Fig.6 FT-IR spectra of JY coal after different reaction times

为探究化学链过程中 JY 煤表面官能团演变规律, 进而揭示官能团演变与反应特性之间的关系, 在小型固定床中开展了 JY 煤不同反应时间下的化学链实验。JY 煤红外光谱如图 6 所示, 各官能团红外吸收峰归属见表 2^[12-14]。

由图 6 可知, JY 原煤在 2917 和 2852 cm^{-1} 处有 2 个较强的吸收峰, 由脂肪烃 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 振动引起。反应 1 min 时, 这两个吸收峰强度迅速减小, 这是由于随温度升高, 脂肪烃 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 发生断裂并析出 CH_4 , C_2H_4 和 C_2H_6 等烃类物质^[15,16]。这些烃类物质和载氧体反应生成 CO_2 和 H_2O , 这是化学链燃烧初期气相产物主要来源。JY 原煤在 1610 和 1437 cm^{-1} 处的吸收峰强度较大, 由芳香 $\text{C}=\text{C}$ 振动引起^[17]。随反应进行, 芳香 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰强度逐渐降低, 这是因为反应过程中芳烃碳逐渐石墨化并和载氧体反应生成 CO_2 , 这是化学链燃烧中后期气相产物主要来源。JY 原煤 1000~500 cm^{-1} 指纹区内有较多吸收峰, 其中 876, 806 和 754 cm^{-1} 处为多取代芳烃取代基振动峰, 反应 3 min 时此振动峰强度已十分微弱。这是由于这些芳香烃取代基发生断裂, 断裂时间明显滞后于脂肪烃结构, 表明其稳定性高于脂肪烃结构、反应活性低于脂肪烃结构。

表 2 不同反应时间煤样各官能团的 FT-IR 吸收峰归属^[12-14]
Table 2 Bands assignment of FT-IR absorption peaks of coal samples^[12-14]

Wavenumber/cm ⁻¹	Functional group
3700~3600	Free OH group
3470~3350	Self-associated OH, Pyrrolic NH
2950~2850	Stretching C-H aliphatic, R-CH ₃ and R ₂ CH ₂ - asymmetric stretching
2955	RCH ₃ asymmetric stretching vibration
2920	R ₂ CH ₂ asymmetric stretching vibration
2852	R ₂ CH ₂ symmetric stretching vibration
1610	Aromatic C=C with -O-
1590~1470, 1437	Aromatic C=C
1377	Aromatic -CH ₃
1000~910, 860, 810, 750, 684(weak)	Substituted aromatic hydrocarbon CH, ash in coal

对比图 6(a)和 6(b)可知, JY/Fe4Al6 与 JY/Al₂O₃ 官能团变化规律基本相同, 表明 Fe4Al6 对煤中官能团演变无显著影响, 主要作用是将 H₂, CO 和 CH₄ 等还原性气体氧化成 CO₂ 和 H₂O。由图 6(c)可知, 与 Al₂O₃ 和 Fe4Al6 相比, JY/Cu4Al6 表面官能团演变过程变化明显。化学链燃烧初期, 脂肪烃-CH₃ 和-CH₂ 吸收峰弱化速率更快, 这是 Cu4Al6 为床料时 JY 煤炭转化速率达峰时间更短的主要原因之一。对于焦炭气化过程, 芳烃碳骨架吸收峰强度逐渐减弱且弱化速度加快, 这是 Cu4Al6 为床料时 JY 煤出口 CO₂ 含量更高的主要原因。

3.3 载氧体对官能团演变的影响

Cu4Al6 对 JY 煤表面官能团演变有明显促进作用。为进一步探究 Cu4Al6 的促进作用, 利用分峰拟合技术对 Fe4Al6 和 Cu4Al6 为床料时的 JY 煤红外光谱进行了处理, 其各光谱段分峰拟合结果如图 7 所示, 原煤及不同反应时间下煤样主要官能团的吸收峰位置及面积见表 3。由表 3 可以看出, 在 CLC 过程中脂肪烃-CH₂, -CH₃ 反应速率较快, 反应 1 min 时, Fe4Al6 和 Cu4Al6 作床料时的峰面积和分别为 2.3055 和 0.6644, 表明 Cu4Al6 对脂肪烃结构的转化有积极影响, 可促进脂肪烃-CH₂ 和-CH₃ 裂解和氧化, 因此数量减少速度加快。芳烃碳 C=C 含量较大, 且随反应进行数量逐渐减少, 反应 3 min 时, Fe4Al6 和 Cu4Al6 作床料时的峰面积和分别为 3.9112 和 1.7295。这可能是由于 Cu4Al6 反应活性较高, 可促进芳烃碳气化, 故 Cu4Al6 作床料时芳香族 C=C 减少速率加快。随反应进行, 芳香族 C-H 峰面积不断减少, 反应 3 min 时, Fe4Al6 和 Cu4Al6 作床料时的峰面积和分别为 2.1551 和 0.0780, 表明在化学链燃烧过程中芳香族 C-H 也发生断裂和消耗, 且 Cu4Al6 存在时 3 min 内反应已基本完全。因此, Cu4Al6 对煤中脂肪烃结构、芳香碳骨架及芳香族 CH 转化均有明显促进作用, JY/Cu4Al6 表面官能团演变速率明显加快。

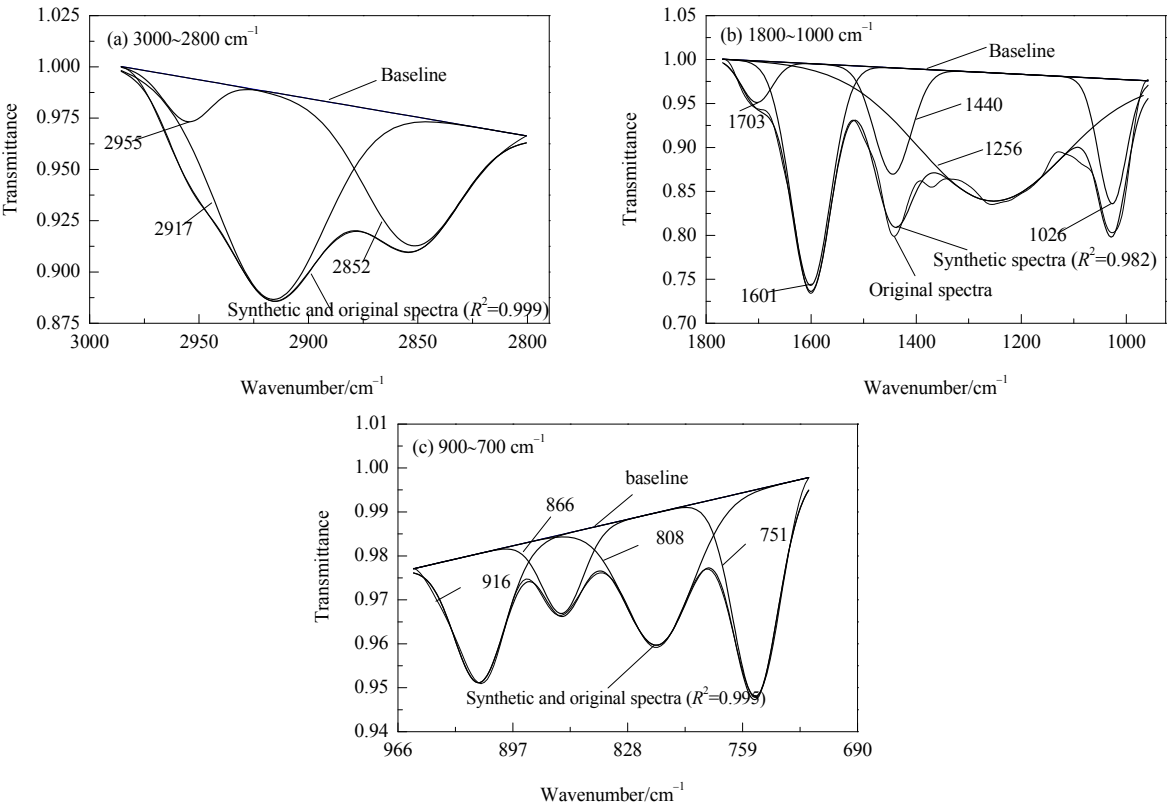


图 7 JY 原煤主要光谱段分峰拟合情况
Fig.7 Curve-fitted FT-IR spectra of the main zone for JY coal

表 3 JY 煤主要官能团各时间点拟合峰面积分布
Table 3 Peak areas of the functional groups of JY coal at different time

Sample	Reaction time/min	Wavenumber/cm ⁻¹								
		Aliphatic-CH ₃ -CH ₂			Aromatic C=C		Aromatic C-H			Total area
		2955	2917	2852	1601	144	866	808	751	
JY/Fe4Al6	0	0.5686	6.1897	3.4371	23.9397	10.6812	0.5487	1.5503	1.5901	3.6891
	1	0.3265	1.0465	0.9325	12.1646	3.7330	0.7309	1.3770	1.1859	3.2538
	3	0.1299	0.0756	0.0739	2.6938	1.2174	0.8140	0.9727	0.3684	2.1551
	6	0.0765	0.1659	0.0724	1.5015	—	0.1017	0.5273	—	0.6290
	10	0.0468	0.0228	0.0112	1.550	0.3221	0.1158	0.2740	—	0.3898
	60	0.0893	0.0508	0.0380	1.6706	—	0.1057	0.4124	—	0.5181
JY/Cu4Al6	0	0.5686	6.1897	3.4371	23.9397	10.6812	0.5487	1.5503	1.5901	3.6891
	1	0.1805	0.2915	0.1924	5.4735	1.1640	0.9007	1.5803	0.8717	3.3527
	3	0.1181	0.2834	0.1017	1.0635	0.6660	0.0445	0.0301	0.0034	0.0780
	6	0.1362	0.1719	0.0512	0.7803	—	0.0322	0.1923	0.0055	0.2300
	10	0.1671	0.0440	0.0557	1.8335	—	0.0367	0.6024	0.0660	0.7051
	60	0.1433	0.0461	0.0261	0.9853	—	0.0146	0.2365	0.2246	0.4748

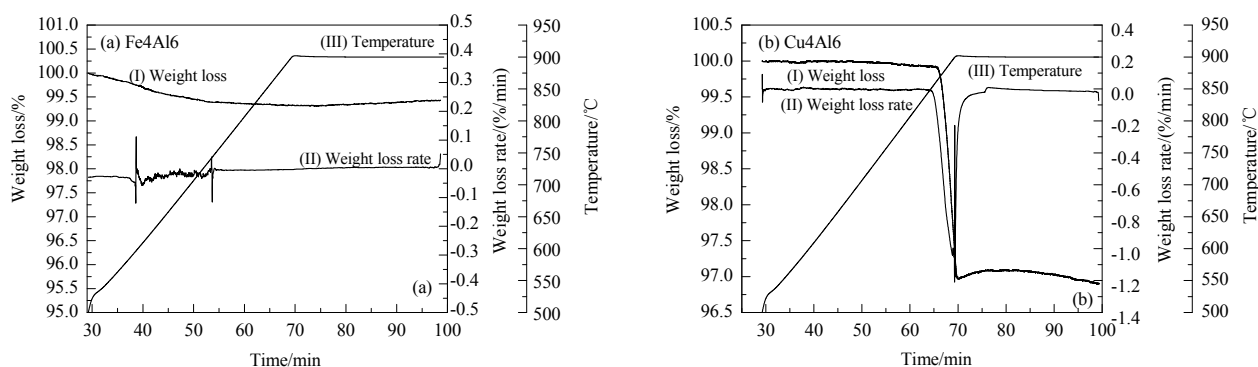


图 8 Fe4Al6 和 Cu4Al6 载氧体的热重分析

Fig.8 Thermogravimetric analysis of Fe4Al6 and Cu4Al6 oxygen carrier

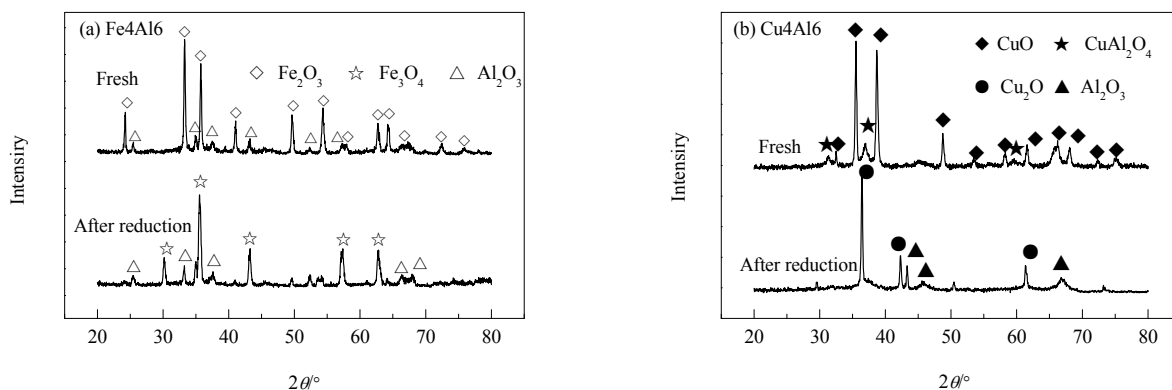


图 9 Fe4Al6 和 Cu4Al6 载氧体反应前后的 XRD 谱

Fig.9 XRD patterns of Fe4Al6 and Cu4Al6 oxygen carrier before and after reaction

3.4 化学链反应机理分析

为探究 Cu4Al6 对煤中脂肪族烃结构、芳香碳骨架及芳香族 CH 转化均有明显促进作用的原因,利用 TGA 和 XRD 对 Fe4Al6 和 Cu4Al6 载氧体进行了分析。

图 8 为 Fe4Al6 和 Cu4Al6 载氧体的热重曲线。由图 8(a)可知, Fe4Al6 在 N₂ 氛围下基本不会发生热失重,表明高温下 Fe4Al6 虽具备传递晶格氧的能力,但并不会

释放出分子氧。由图 8(b)可知, Cu4Al6 有一个由 850 °C 开始、持续约 6 min 的快速释氧区间,实验结束时载氧率约为 3.14%,未达到其理论载氧率 4%。这是由于 Cu4Al6 中含部分 CuAl₂O₄,温度超过 800 °C 时, CuO 可快速分解释放出 O₂ (4CuO → 2Cu₂O + O₂ ↑, ΔH₈₅₀ = 263.2 kJ/mol)^[18]。而 CuAl₂O₄ 稳定性较高,分解反应较难发生,故在化学链燃烧过程中其主要传递晶格氧。综上可知,

高温下 Cu_4Al_6 可快速释放出分子氧, 但 Fe_4Al_6 不能释放出分子氧。

Fe_4Al_6 和 Cu_4Al_6 载氧体的 XRD 谱如图 9 所示。由图 9(a)可知, 新鲜 Fe_4Al_6 主要由 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 组成, 反应后则以 Fe_3O_4 和 Al_2O_3 为主, 表明在小型固定床实验条件下, Fe_4Al_6 完成了晶格氧的传递。首先 JY 煤热解并析出挥发分, 挥发分与 Fe_4Al_6 反应生成 CO_2 和 H_2O ; 同时 JY 煤和水蒸气反应生成 CO 和 H_2 , 再与 Fe_4Al_6 反应生成 CO_2 和 H_2O 。由图 9(b)可知, 新鲜 Cu_4Al_6 主要有 CuO 和 CuAl_2O_4 两种组分, 经还原后主要为 Cu_2O 和 Al_2O_3 , 表明在小型固定床反应器条件下, Cu_4Al_6 有效完成了分子氧的释放及晶格氧的传递, 晶相结构稳定。高温下 Cu_4Al_6 中的 CuO 发生分解释放出 O_2 , 同时 JY 煤脱挥发分获得焦和挥发分, 与 O_2 反应生成 CO_2 和 H_2O 。但由于 Cu_4Al_6 释氧时间较短、释氧量也未达到其理论值, 燃料反应器中仍有部分焦炭会发生气化反应, 气化产物再与 Cu_4Al_6 反应生成 CO_2 和 H_2O 。综上所述, Cu_4Al_6 的高温释氧性能是烟煤炭转化速率提高、达最大碳转化速率时间缩短及表面官能团演变进程加快等现象的主要原因。

4 结 论

基于 Fe_4Al_6 和 Cu_4Al_6 载氧体, 在小型固定床反应器中, 考察了 JY 烟煤化学链反应特性及表面官能团演变规律, 得到以下结论:

(1) 与 Al_2O_3 相比, Fe_4Al_6 或 Cu_4Al_6 作床料时, JY 煤 CO_2 含量分别提高了 52.25%和 59.16%, 最大碳转化速率分别提高了 8.93%和 30.36%。 Fe_4Al_6 消耗大量还原性气体, 促使 CO_2 含量大幅提升, 焦炭气化速率也略有提高; Cu_4Al_6 既能消耗气化产物, 释放的氧气又可与焦炭发生气固反应, 反应效果更好。

(2) 煤中官能团演变与化学链反应特性相联系, 当煤反应速率较快时, 官能团演变进程也较快。其中脂肪烃结构稳定性低、反应活性高, 吸收峰弱化速率较快, 化学链燃烧初期气体产物主要来源于此。芳香烃含量较大且结构稳定、反应活性较低, 随反应进行逐渐趋于石墨化并被氧化成 CO_2 , 化学链燃烧中后期的 CO_2 主要来自芳香碳的气化和氧化。

(3) Al_2O_3 或 Fe_4Al_6 作床料时, JY 煤官能团演变过程相似, 但 Cu_4Al_6 作床料可促进煤中官能团演变, 脂肪烃- CH_3 和- CH_2 减少速率加快, 芳烃碳骨架和芳香族 CH 下降速率也明显加快。这主要是由于 Cu_4Al_6 高温释氧性能, 氧气与挥发分和焦炭发生反应, 促进脂肪烃的裂解和芳香烃的转化。

参考文献

- [1] 陈朋. 中国煤炭性质/分类和利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 187.
Chen P. The nature, classification and utilization of coal in China [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 187.
- [2] 张帅, 肖睿, 李延兵, 等. 燃煤化学链燃烧技术的研究进展 [J]. 热能动力工程, 2017, 32(4): 1-12.
Zhang S, Xiao R, Li Y B, et al. Research and development of coal-fueled chemical looping combustion [J]. Journal of Thermal Energy and Power, 2017, 32(4): 1-12.
- [3] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(2): 215-282.
- [4] 万奇顺, 刘永卓, 郭庆杰, 等. 煤焦化学链气化过程中神木煤灰对铁基载氧体反应特性及结构的影响 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(5): 995-1001.
Wan Q S, Liu Y Z, Guo Q J, et al. Influence of Shenmu coal ash on the reaction characteristics and structure of Fe-based oxygen carrier in coal char chemical looping gasification [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(5): 995-1001.
- [5] Wang D M, Zhong X X, Gu J J. Changes in active functional groups during low-temperature oxidation of coal [J]. Mining Science and Technology, 2010, 20(1): 35-40.
- [6] Zhang D X, Liu P, Lu X L, et al. Upgrading of low rank coal by hydrothermal treatment: coal tar yield during pyrolysis [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 141(1): 117-122.
- [7] 韩峰, 张衍国, 蒙爱红, 等. 云南褐煤结构的 FT-IR 分析 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(11): 2293-2299.
Han F, Zhang Y G, Meng A H, et al. FT-IR analysis of Yunnan lignite [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11): 2293-2299.
- [8] Ibarra J V, Muñoz E, Moliner R. FT-IR study of the evolution of coal structure during the coalification process [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(6/7): 725-735.
- [9] Zhang J S, Guo Q J, Liu Y Z, et al. Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ using the solution combustion approach for chemical looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(39): 12773-12781.
- [10] 梅道锋, 赵海波, 马兆军. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体制备方法的研究 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(7): 795-802.
Mei D F, Zhao H B, Ma Z J. Preparation method study on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(7): 795-802.
- [11] 王东营, 刘永卓, 王博, 等. 餐厨垃圾化学链气化制备合成气 [J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(1): 229-236.
Wang D Y, Liu Y Z, Wang B, et al. Chemical looping gasification of kitchen waste for syngas production [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2018, 32(1): 229-236.
- [12] Odeh A O. Qualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks [J]. Journal of Fuel Chemistry Technology, 2015, 43(2): 129-137.
- [13] Li X, Qin Z H, Bu L H, et al. Structural analysis of functional group and mechanism investigation of caking property of coking coal [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2016, 44(4): 385-393.
- [14] 黄晓宏, 柳超辉, 尹志强, 等. 无烟煤热解过程中表面官能团的演变 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34(5): 969-972.
Huang X H, Liu C H, Yin Z Q, et al. Evolution of surface function

- group during anthracite coal pyrolysis [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, 34(5): 969–972.
- [15] 赵孟浩, 张守玉, 郑红俊, 等. 低阶煤中含氧官能团干燥前后的演变规律 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41(2): 483–488.
- Zhao M H, Zhang S Y, Zheng H J, et al. Transition of the oxygen-containing functional groups of low rank coal during drying process [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(2): 483–488.
- [16] 胡志锋. 微波预处理驱动下化学链气化小球藻制取合成气的机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 108–114.
- Hu Z F. The study on mechanism of chemical looping gasification of *chlorella vulgaris* based on microwave pretreatment [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 108–114.
- [17] 吕永灿. 混煤燃烧过程中孔隙结构和官能团变化研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009: 38–44.
- Lü Y C. Study on the changes of pore structure and functional group during blended coal combustion [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2009: 38–44.
- [18] 郭磊, 赵海波, 杨伟进, 等. 基于铜基载氧体的生物质化学链氧解耦 [J]. *燃料科学与技术*, 2014, 20(6): 523–528.
- Guo L, Zhao H B, Yang W J, et al. Biomass direct chemical looping with oxygen uncoupling using Cu-based oxygen carrier [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2014, 20(6): 523–528.