

# 中国颗粒学会第十一届学术年会 暨海峡两岸颗粒技术研讨会

## 会议摘要集

第  
十  
一  
分  
会  
场

中国·厦门

二〇二〇年十月

# 目 录

11-001 流化床热重分析仪及锰矿石载氧体物理化学性能的表征.....	1
11-002 化学链在燃烧之外的拓展应用.....	2
11-003 钙钛矿型载氧体设计与修饰及催化烷烃化学链氧化裂解制烯烃.....	4
11-004 Enhanced hydrogen production performance by reversible exsolution and dissolution effects within CoFeAlOx spinel oxygen carrier materials.....	5
11-005 煤化学链气化过程反应性能及结构演变研究.....	6
11-006 基于铈锆固溶体的甲烷部分氧化及水制氢两步式热化学循环反应性.....	7
11-007 具有高氧容量的核-壳型 Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 载氧体用于乙烷的低温化学链氧化脱氢.....	9
11-008 化学链过程中 Cu 低浓度掺杂 Fe 基载氧体反应性和反应机理研究：实验和 DFT 计算...	10
11-009 磷石膏载氧体褐煤化学链气化资源化利用.....	11
11-010 铁基载氧体还原晶格氧传递与迁移研究.....	12
11-011 基于 K-Fe-Al 复合载氧体的固体燃料化学链制氢技术研究.....	13
11-012 赤铁矿作用下煤化学链气化过程碳氮元素转化机理.....	14
11-013 基于镍基载氧体的煤化学链气化还原过程中氮元素迁移行为.....	15
11-014 煤化学链燃烧过程中硒的迁移和转化.....	16
11-015 基于鼓泡床-输运床叠置反应器的多级吸附-再生双流化床 CO <sub>2</sub> 捕集技术研究.....	17
11-016 钙基化学链煤制气过程开发.....	18
11-017 化学链燃烧过程中载氧体磨损特性实验及模拟研究.....	19
11-018 耦合高温钙基碳捕集系统的 600MWe 燃煤电厂模拟与分析.....	20
11-019 Novel Design and Dynamic Control of Coal Pyrolysis Wastewater Treatment Process.....	22
11-020 用于 CO <sub>2</sub> 捕集的高性能吸收剂/吸附材料及技术研究进展.....	23
11-021 化学链气化处理有机固废过程中污染物控制研究.....	24
11-022 市政污泥气化灰沉积影响铁基载氧体性能的研究.....	25
11-023 Reduction models and kinetics of the Cu-based bimetallic oxygen carriers for chemical looping combustion.....	26
11-024 CO <sub>2</sub> 选择性加氢及其与芳烃烷基化耦合的催化剂研究.....	27
11-025 HZSM-5 催化剂性能调整对 LPG 转化的影响.....	29
11-026 Direct conversion of carbonates to synthesis gas by dual-functional materials and process integration.....	30
11-027 K 改性 LaFeMnO <sub>3</sub> 催化 CO 加氢制低碳烯烃性能.....	31
11-028 Z 型多级孔 WO <sub>3</sub> /FePc 复合材料的可控制备及其光催化 CO <sub>2</sub> 转化性能研究.....	32
11-029 C1 分子与 NiO 载氧体表面在化学链过程中内在相互作用研究.....	33
11-030 化学链气化过程中煤灰及其氧化物对载氧体的影响.....	34

11-031 低阶煤显微组分镜质组的化学链气化:产物分布及动力学分析.....	35
11-032 Ultrafine PdAg alloy nanoparticles anchored on NH <sub>2</sub> -functionalized TiO <sub>2</sub> nanosheet/rGO composite for efficient hydrogen release from formic acid.....	36

论文编号：11-001

## 流化床热重分析仪及锰矿石载氧体物理化学性能表征

沈来宏 宋 涛

东南大学能源与环境学院

南京师范大学能源与机械工程学院

为了真实反映气固流化性能并准确表征其反应特性，通过实时测量床层重量、温度、差压信号，开发出响应速度快（0.1秒）、测量精度高（0.1mg/0.1℃/0.01kPa）流化床热重分析实验装置；针对天然锰矿石载氧体，进行了长周期的氧化还原反应性能测试，获得其在化学链燃烧过程中的机械性能、使用寿命、化学反应性能以及颗粒团聚特性。结果表明，在惰性气氛下对天然锰矿石进行长时间流化运行，由颗粒流化引起的锰矿石载氧体质量损失曲线满足对数函数模型，连续运行50小时的质量损失仅为1.7%，表明天然锰矿石具有良好的机械强度和使用寿命；在长周期的氧化还原反应过程中，锰矿石颗粒主要经历 $Mn_2O_3$ 释氧、 $Mn_3O_4$ - $MnO$ 相互转化和深度还原三个阶段； $Mn_2O_3$ 氧化再生受到热力学限制，天然锰矿石在前30次循环具有明显的质量损失，但在随后的200次循环中展现了一定的循环稳定性；随着还原程度的加深， $Mn_3O_4$ - $MnO$ 相互转化的双放热过程，使载氧体表面局部温度过高导致颗粒烧结，粘结的颗粒从反应器底部壁面开始团聚，逐渐向反应器中心和上部蔓延，最终导致床层无法正常流化。

## 化学链在燃烧之外的拓展应用

祝星<sup>1,2\*</sup>, 高云飞<sup>2</sup>, Qasim Imtiaz<sup>3,4</sup>, Felix Donat<sup>3</sup>, Christoph R. Müller<sup>3</sup>, 李凡星<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093

<sup>2</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, North Carolina State University, 911 Partners Way, Raleigh, NC 27695-7905, USA.

<sup>3</sup> Department of Mechanical and Process Engineering, Laboratory of Energy Science and Engineering, ETH Zurich, Leonhardstrasse 21, 8092, Zurich, Switzerland

<sup>4</sup> Department of Chemistry and Chemical Engineering, Lahore University of Management Sciences, D.H.A. Lahore Cantt., 54792 Lahore, Pakistan

\*Email: zhuxing2010@hotmail.com

### 摘要正文:

化学链燃烧作为一种很有前途的二氧化碳捕集方法, 已经被广泛地研究了二十多年。然而, 化学循环策略可以而且已经扩展到碳捕获之外。事实上, 燃烧之外的化学链 (CLBC或化学链部分氧化) 对减排、节能和价值创造的重大影响是可以预见的。本文旨在展示CLBC的多功能性和转型优势。具体来说, 我们专注于在化学生产中使用氧载体或氧化还原催化剂——这是一个耗资4万亿美元的工业, 消耗409万亿英热单位的能源。与最先进的化学生产技术相比, 我们说明了化学链为过程强化和焓损失最小化提供了重要的机会。在许多情况下, 无需捕获二氧化碳就可以实现能源消耗和二氧化碳排放量的一个数量级的减少。本文除了提供各种CLBC实例外, 还阐述了CLBC的一般设计原则、潜在的效益和缺陷, 以及氧化还原催化剂的选择、设计、优化和氧化还原反应机理。介绍了低温化学链CO<sub>2</sub>转化和化学链乙苯脱氢的最新研究成果, 还结合化学链部分氧化领域的最新进展对该领域的发展趋势进行了展望。

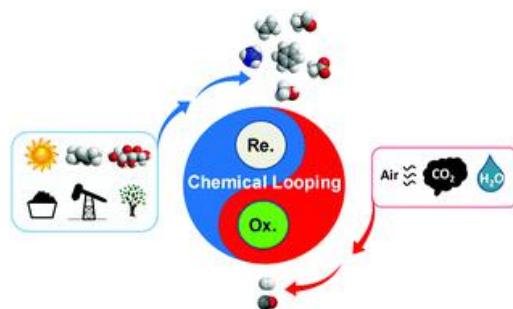


Fig. 1 Scheme of Chemical Looping Beyond Combustion.

关键词: 化学链; 氧载体; 部分氧化

### 参考文献

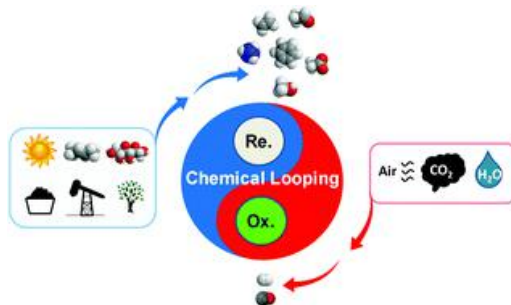
- [1] Xing Zhu, Felix Donat, Qasim Imtiaz, Christoph Rüdiger Müller\*, Fanxing Li\*. Chemical Looping Beyond Combustion – A Perspective. *Energy & Environmental Science*, 2020, DOI: 10.1039/C9EE03793D.
- [2] Zeshui Cao, Xing Zhu\*, Kongzhai Li, Yonggang Wei, Fang He, Hua Wang. Moderate-temperature chemical looping splitting of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O for syngas generation. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125393.
- [3] Yanpeng Chen, Xing Zhu\*, Kongzhai Li, Yonggang Wei, Yane Zheng, Hua Wang. Chemical Looping Co-splitting of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> for Efficient Generation of Syngas. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7, 15452–15462.
- [4] Xing Zhu, Kongzhai Li, Luke Neal, Fanxing Li\*. Perovskites as Geo-inspired Oxygen Storage Materials for Chemical Looping and Three-Way Catalysis: A Perspective. *ACS Catalysis*, 2018, 8, pp 8213–8236.

# Chemical Looping Beyond Combustion

Xing Zhu<sup>1,2\*</sup>, Yunfei Gao<sup>2</sup>, Qasim Imtiaz<sup>3,4</sup>, Felix Donat<sup>3</sup>, Christoph R. Müller<sup>3</sup>, Fanxing Li<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China. <sup>2</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering, North Carolina State University, 911 Partners Way, Raleigh, NC 27695-7905, USA. <sup>3</sup>Department of Mechanical and Process Engineering, Laboratory of Energy Science and Engineering, ETH Zurich, Leonhardstrasse 21, 8092, Zurich, Switzerland. <sup>4</sup>Department of Chemistry and Chemical Engineering, Lahore University of Management Sciences, D.H.A. Lahore Cantt., 54792 Lahore, Pakistan.

As a promising approach for carbon dioxide capture, chemical looping combustion has been extensively investigated for more than two decades. However, the chemical looping strategy can be and has been extended well beyond carbon capture. In fact, significant impacts on emission reduction, energy conservation, and value-creation can be anticipated from chemical looping beyond combustion (CLBC). This article aims to demonstrate the versatility and transformational benefits of CLBC. Specifically, we focus on the use of oxygen carriers or redox catalysts for chemical production – a \$4 trillion industry that consumes 40.9 quadrillion BTU of energy. Compared to state-of-the-art chemical production technologies, we illustrate that chemical looping offers significant opportunities for process intensification and exergy loss minimization. In many cases, an order of magnitude reduction in energy consumption and CO<sub>2</sub> emission can be realized without the needs for carbon dioxide capture. In addition to providing various CLBC examples, this article elaborates on generalized design principles for CLBC, potential benefits and pitfalls, as well as redox catalyst selection, design, optimization, and redox reaction mechanism. The latest progress in low-temperature chemical looping CO<sub>2</sub> conversion and chemical looping oxidative dehydrogenation of ethylbenzene are also introduced. In combination of latest research, the developing trend of chemical looping partial oxidation is proposed.



**Fig. 1** Scheme of Chemical Looping Beyond Combustion.

**Keywords:** chemical looping, oxygen carrier, partial oxidation

## References:

- [1] Xing Zhu, Felix Donat, Qasim Imtiaz, Christoph Rüdiger Müller\*, Fanxing Li\*. Chemical Looping Beyond Combustion – A Perspective. *Energy & Environmental Science*, 2020, DOI: 10.1039/C9EE03793D.
- [2] Zeshui Cao, Xing Zhu\*, Kongzhai Li, Yonggang Wei, Fang He, Hua Wang. Moderate-temperature chemical looping splitting of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O for syngas generation. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125393.
- [3] Yanpeng Chen, Xing Zhu\*, Kongzhai Li, Yonggang Wei, Yane Zheng, Hua Wang. Chemical Looping Co-splitting of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> for Efficient Generation of Syngas. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7, 15452–15462.
- [4] Xing Zhu, Kongzhai Li, Luke Neal, Fanxing Li\*. Perovskites as Geo-inspired Oxygen Storage Materials for Chemical Looping and Three-Way Catalysis: A Perspective. *ACS Catalysis*, 2018, 8, pp 8213–8236.

# 钙钛矿型载氧体设计与修饰及催化烷烃化学链氧化裂解制烯烃

郝芳<sup>1</sup>, 高云飞<sup>2</sup>, 刘平乐<sup>1</sup>, 李凡星<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>湘潭大学, 湖南省湘潭市雨湖区湘潭大学化工学院, 411105

<sup>2</sup>美国北卡罗来纳州立大学, 美国北卡州罗利市, NC27695-7905

\*Email: haofang.happy@163.com, fli5@ncsu.edu

## 摘要正文:

氧化裂化结合了氧化和裂化反应, 是一种有前景的石脑油和短链烷烃生产烯烃的技术。与蒸汽裂化相比, 通过氧气共进料, 可提高烯烃的收率并降低反应温度。在这项研究中, 我们设计使用钙钛矿型氧载体, 并对其进行修饰, 提出了在无气态氧的情况下的氧化还原裂化新方法。结果表明, 氧载体的设计和修饰可增强环己烷的催化裂化同时实现选择性烧氢, 修饰后的钙钛矿型氧载体表现出较高的反应活性、选择性和稳定性。低能离子散射、X射线光电子能谱分析和差示扫描量热法证实了我们成功合成了熔融的 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 层覆盖在钙钛矿核上的核-壳结构氧载体。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 修饰钙钛矿材料的供氧行为, 并且为环己烷活化提供了催化表面。原位X射线衍射动态研究表明, 修饰后的钙钛矿载氧体具有良好的结构稳定性和可再生性, 载氧体为氧化还原循环提供选择性高的晶格氧。反应结果证实修饰后的载氧体中选择性晶格氧可显著降低 $\text{CO}_2$ 的生成。电化学阻抗谱进一步证实, 选择性的氧物种是通过熔融的 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 来参与氧化还原裂化反应的。这些发现为使用双功能(催化-储氧)氧载体通过氧化还原裂化将环己烷转化为轻质烯烃提供了有效的方法。它还为应用于碳氢化合物高值化利用中的化学链/氧化还原技术的催化剂功能化设计提供了新思路。

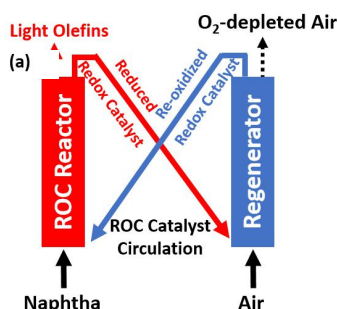


Fig. 1 The naphtha ROC operating scheme over perovskite redox catalyst

关键词: 钙钛矿; 氧载体修饰; 钨酸钠; 氧化裂解; 环己烷

## 参考文献

- [1] Fang Hao, Yunfei Gao, Luke Neal, Ryan B. Dudek, Wenyuan Li, Chingchang Chung, Bo Guan, Pingle Liu, Xingbo Liu, Fanxing Li\*, Sodium tungstate-promoted  $\text{CaMnO}_3$  as an effective, phase-transition redox catalyst for redox oxidative cracking of cyclohexane. *J. Catal.* 2020, 385: 213-223.

## Enhanced hydrogen production performance by reversible exsolution and dissolution effects within CoFeAlO<sub>x</sub> spinel oxygen carrier materials

Dewang Zeng<sup>1</sup>, Rui Xiao<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, PR China.

\*ruixiao@seu.edu.cn

The high reaction temperature required for chemical looping water-splitting presents challenges in producing stable oxygen carrier materials (OCMs). The currently available materials are generally prepared by the deposited method with iron oxides and refractory supports separated spatially, leading to low activity and stability. Here, we reported the CoFeAlO<sub>x</sub> as OCMs in which the active phase of CoFe alloy and the parent spinel support are homogeneously mixed into a solid solution. Using combined TGA-XPS-XRD techniques, we found the exsolution and dissolution effects of the CoFe alloy on the spinel support in a chemical looping redox cycle and the exsolution process can be tailored by the reduction level which determined the reversibility of the phase changes. When reduced by CO, the exsolved particles was similar to the deposited analogues, showing obvious sintering. However, for the sample reduced by CO and CO<sub>2</sub>, the exsolved CoFe alloy can be socketed into the support, with it re-emerged to be fresh and confined at each reduction period. Upon 20 cycles, the later showed high hydrogen production rate and outstanding stability, demonstrating the exsolution and dissolution effects could significantly improve the high temperature redox performance. Based on these results, this study also provides a new dimension for designing improved redox materials for chemical looping, calcium looping or solar looping applications.

**Keywords:** chemical looping; hydrogen production; oxygen carrier; reversible phase change



## 煤化学链气化过程反应性能及结构演变研究

安梅<sup>1</sup>, 郭庆杰<sup>2\*</sup>,

<sup>1</sup>中国矿业大学, 化工学院, 江苏 徐州, 221008

<sup>2</sup>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

\*Email: qj\_guo@yahoo.com

### 摘要正文:

以宁夏烟煤为燃料, Cu-Fe双金属氧化物为载氧体, 研究Cu-Fe双金属载氧体与烟煤的化学链气化特性, 从结构和反应角度探究载氧体提高烟煤气化反应速率的机理。结果表明: 与SiO<sub>2</sub>相比, 添加Cu-Fe双金属载氧体后, 宁夏烟煤的最大碳转化速率提高了70个百分点, 其原因是载氧体的加入改变了气化过程煤焦的微观结构(孔结构和碳结构)。在煤化学链气化反应过程中, 载氧体具有开孔和扩孔的作用, 促进反应过程中半焦微孔比例、比表面积和孔体积的增加, 有利于气化过程挥发分的析出和气化剂的扩散。此外, 载氧体促进反应过程中半焦大尺寸碳层微晶裂解、加快小尺寸碳层微晶的消耗。

**关键词:** 关键词: 化学链; 气化; 合成气; Cu-Fe复合; 机理

### 参考文献

- [1] M. An, J. Ma, Q. Guo, Transformation and Migration of Mercury during Chemical-Looping Gasification of Coal [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(44): 20481-20490.
- [2] M. An, Q. Guo, J. Ma, X. Hu. Chemical-looping Gasification of coal with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carriers: the reaction characteristics and structural evolution, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2020, 98 (7) , 1512-1524
- [3] 安梅, 马晶晶, 吴唯, 任天, 胡修德, 郭庆杰. 基于 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体的羊肠煤化学链气化特性. *石油学报(石油加工)*. 2019, 35(03): 561-568.
- [4] 安梅, 潘鑫, 胡修德, 马晶晶, 郭庆杰. 化学链气化过程中 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 载氧体的反应性能及煤的结构演变. *石油学报(石油加工)*. 2020, 36(04): 141-148.

# 基于铈锆固溶体的甲烷部分氧化及水制氢两步式热化学循环反应性

顾婷婷<sup>1</sup>(学生), 陈晓乐<sup>1</sup>, 赵传文<sup>1</sup>, 卜昌盛<sup>1\*</sup>

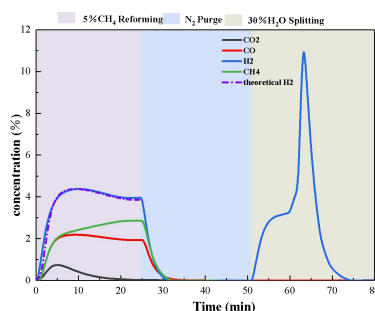
<sup>1</sup> 南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京, 210023

\*Email: [csbu@njnu.edu.cn](mailto:csbu@njnu.edu.cn)

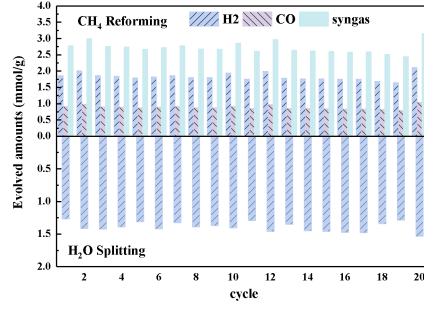
## 摘要正文:

基于金属氧化物的太阳能热化学循环水制氢是实现太阳能高效利用的有效方式。但金属氧化物及其掺杂形成的二元或多元氧化物的热分解释放氧温度极高(约1500℃), 制约了该技术的应用。利用还原性介质(CH<sub>4</sub>)辅助金属氧化物还原, 金属氧化物中的晶格氧与CH<sub>4</sub>进行部分氧化反应生成CO和H<sub>2</sub>, 可大幅降低金属氧化物的还原温度, 并提高金属氧化物还原程度。本文采用共沉淀法制备了不同锆含量的铈锆固溶体Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0-0.4), 借助XRD、BET、XPS、H<sub>2</sub>-TPR和CH<sub>4</sub>-TPR等手段表征了其理化特性, 采用固定床反应器测试了900℃下Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>与甲烷和水的循环反应性。结果显示: Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>还原反应生成的H<sub>2</sub>/CO摩尔比约为2(2.02-2.09), CH<sub>4</sub>裂解产生的积碳量可忽略; 随Zr的掺杂量增加, CH<sub>4</sub>转化率、H<sub>2</sub>/CO选择性和两步反应的产气量均呈现先升高在降低的趋势, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>的反应性最佳, 其中还原反应合成气产量为2.48 mmol/g<sub>Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub></sub>, 氧化反应H<sub>2</sub>产量为

1.18 mmol/g<sub>Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub></sub>, 且经过20次循环后, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>反应性不发生变化。



**Fig.1** The evolved gas composition in the single CH<sub>4</sub> reforming and H<sub>2</sub>O splitting redox cycle over Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. Conditions:  $m = 5$ g; reaction temperature =900℃; CH<sub>4</sub> reforming step,  $F_{CH_4/N_2} = 220$  mL/min (5%CH<sub>4</sub>); H<sub>2</sub>O splitting step,  $F_{N_2} = 198$  mL/min (30%H<sub>2</sub>O). Those two steps are separated by a nitrogen purging at a flow rate of  $F_{N_2} = 198$  mL/min.



**Fig.2** The evolved amounts of gas in the successive CH<sub>4</sub> reforming and H<sub>2</sub>O splitting redox cycles over Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. Conditions:  $m = 5$  g; reaction temperature =900 °C; CH<sub>4</sub> reforming step,  $F_{CH_4/N_2} = 220$  mL/min (5%CH<sub>4</sub>); H<sub>2</sub>O splitting step,  $F_{H_2O/N_2} = 283$  mL/min (30% H<sub>2</sub>O); N<sub>2</sub> purging step,  $F_{N_2} = 198$  mL/min. Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> is re-oxidized by dry air to ensure regeneration at a flow rate of  $F_{air} = 198$  mL/min.

关键词：热化学循环；制氢；甲烷；钪基

# 具有高氧容量的核-壳型 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CaMn}_2\text{O}_4$ 载氧体用于乙烷的低 温化学链氧化脱氢

王涛<sup>1</sup>, 宋鸣航<sup>1</sup>, 刘晶晶<sup>1</sup>, 刘永卓<sup>1\*</sup>, 郭庆杰<sup>2</sup>

<sup>1</sup>青岛科技大学化工学院清洁化工过程山东省重点实验室, 山东省 青岛 266042

<sup>2</sup>宁夏大学煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏省 银川 750021

\*Email: [yzliu@qust.edu.cn](mailto:yzliu@qust.edu.cn)

## 摘要正文:

化学链氧化脱氢 (CL-ODH) 是利用载氧体的晶格氧将乙烷氧化为乙烯的新技术。本文利用等体积浸渍法成功制备了以铜锰双金属复合氧化物作为氧源, 钨酸钠作为熔融壳的新型核壳结构载氧体( $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CaMn}_2\text{O}_4$ )<sup>[1]</sup>。从钨酸钠负载量、核壳结构和尖晶石结构等方面研究对乙烯选择性、固相结构演变和循环性能的影响。结果表明, 与其他的乙烷CL-ODH载氧体相比, 制备的核壳结构载氧体具有还原温度低(680~720℃)、选择性高(83.5~87.8%)和载氧量大(12.74~13.24%)的优势<sup>[2]</sup>。在尖晶石结构的 $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ 和与 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 形成的核壳结构的共同作用下, 乙烷可以在较低温度下实现部分脱氢氧化。温度的升高将会破坏核壳结构, 降低乙烯的选择性。当Na的负载量为2 wt. %时, 最佳反应温度为720℃。在该条件下, 乙烷转化率为49.8%, 乙烯选择性为87.8%。循环试验表明, 在十次氧化还原循环过程中,  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CaMn}_2\text{O}_4$ 载氧体保持着优异的催化性能, 并未出现明显的失活。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 促进 $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ 载氧体的高乙烯选择性和高载氧量使其成为乙烷氧化脱氢的合适候选者。

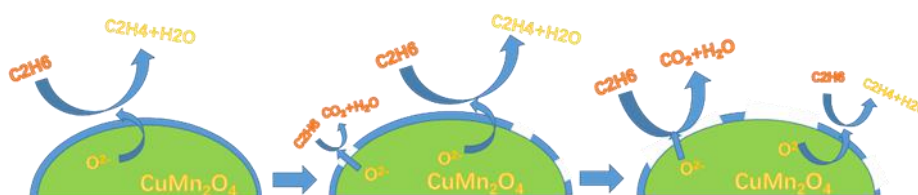


Fig. 1 Proposed mechanism of ethane CL-ODH on  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -promoted  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  redox catalyst promoted

关键词: 乙烷; 化学链氧化脱氢; 钨酸钠; 结构耦合; 铜锰载氧体

## 参考文献

- [1] YUSUF S, NEAL L, BAO Z, et al. Effects of Sodium and Tungsten Promoters on  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$ -Based Core-Shell Redox Catalysts for Chemical Looping—Oxidative Dehydrogenation of Ethane [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(4): 3174-86.
- [2] NEAL L M, YUSUF S, SOFRANKO J A, et al. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: A Chemical Looping Approach [J]. Energy Technology, 2016, 4(10): 1200-8.

# 化学链过程中Cu低浓度掺杂Fe基载氧体反应性和反应机理研究： 实验和DFT计算

袁妮妮<sup>1</sup>, 白红存<sup>1</sup>, 郭庆杰<sup>1,\*</sup>, 韩梓恒, 马晶晶<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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

\*Email: [qingjie\\_guo@163.com](mailto:qingjie_guo@163.com)

## 摘要正文:

Fe基载氧体是目前化学链技术实现工业应用的载氧体之一<sup>[1,2]</sup>。然而, 纯Fe基载氧体反应性相对较低, 因而限制了其广泛应用。通过掺杂的策略引入其它金属元素来增强Fe基载氧体在化学链过程中反应性<sup>[3]</sup>。本文通过Cu低浓度掺杂的方法, 制备了一系列不同浓度Cu<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>O<sub>3</sub> (x=1, 2, 5和10%)载氧体。基于实验和DFT计算, 研究了Cu<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>O<sub>3</sub>载氧体反应机理和反应性调控。在TGA上H<sub>2</sub>气氛下完成性能测试。结果表明: Cu<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>O<sub>3</sub>载氧体活化能为72-37 kJ/mol, 见图1, 与纯Fe基载氧体(活化能为84 kJ/mol)相比, 其反应性增强。因此, 低浓度Cu掺杂有效增强Fe基载氧体反应性。此外, 基于过渡态理论系统的DFT计算, 具有不同掺杂浓度和反应构型的Cu<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>O<sub>3</sub>载氧体反应能垒为1.68-1.02 eV, 低于纯Fe基载氧体反应能垒(2.30 eV)。结果表明, Fe-Cu双金属之间的协同效应<sup>[4]</sup>和反应路径的调控作用是Cu<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>O<sub>3</sub>载氧体反应性增强的重要原因。提出了Cu<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>O<sub>3</sub>载氧体在化学链燃烧过程中晶格氧释放机理为:

第一阶段: I: Cu<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>O<sub>3</sub> → Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

第二阶段: II: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; III: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO; IV: FeO → Fe.

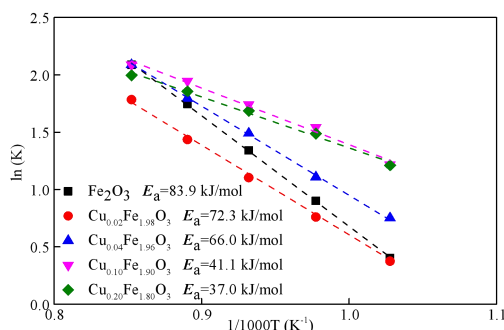


Fig. 1 The activation energy of Cu<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 1, 2, 5 and 10%) oxygen carriers reacted with H<sub>2</sub>.

关键词: 化学链; 载氧体; 反应机理; 掺杂; DFT

## 参考文献

- [1] Luo S, Zeng L, Fan L S. Chemical Looping Technology: Oxygen Carrier Characteristics[J]. Annu Rev Chem Biomol Eng. 2015, 6: 53-75.
- [2] Yu Z, Yang Y, Yang S, et al. Iron-based oxygen carriers in chemical looping conversions: A review[J]. Carbon Resources Conversion. 2019, 2(1): 23-34.
- [3] Zeng D, Qiu Y, Zhang S, et al. Synergistic effects of binary oxygen carriers during chemical looping hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy. 2019, 44(39): 21290-21302.
- [4] Jiang S, Shen L, Wu J, et al. The investigations of hematite-CuO oxygen carrier in chemical looping combustion[J]. Chemical Engineering Journal. 2017, 317: 132-142.

# 磷石膏载氧体褐煤化学链气化资源化利用

马丽萍<sup>1</sup>, 杨杰<sup>2</sup>, 杨静, 潘青焕

<sup>1</sup>昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明呈贡大学城景明南路 736, 650500

\*Email:744351238@qq.com

## 摘要正文:

石膏是湿法产磷酸中产生的固体废弃物,我国副产磷石膏年排放量已经达到7000万吨,而综合利用量只有约1700万吨,综合利用率不足25%,至今累计堆存量超过3.5亿吨。褐煤是煤化程度低的煤种,其特点是水分高、密度小、挥发分高、不粘结、化学反应性强、热稳定性差、发热量低、易风化和自燃、难以洗选和储存,这些特点使褐煤的利用受到很大限制。磷石膏(主要成分CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)不管在氧化反应还是还原反应中均具备良好的热力学特征且环境友好,经济可行。将其用作载氧体不仅有利于环境的发展而且将“废物”转化为“宝”。利用CLG技术以磷石膏作为载氧体与褐煤作为燃料制备合成气,研究褐煤“清洁燃烧”技术,将褐煤不完全燃烧制备合成气,提高褐煤的转化率,减少CO<sub>2</sub>排放,实现“节能减排”;对工业废物磷石膏用作化学链气化过程的载氧体的资源化研究,实现资源循环利用。

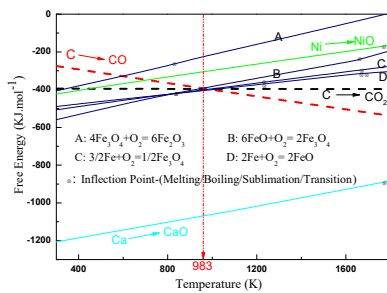


Fig.1 Ellingham analysis of Fe-Ni-C-Ca

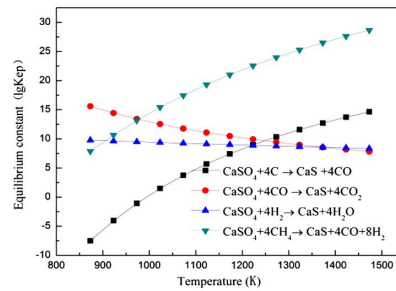


Fig.2 theory analysis of equilibrium constant

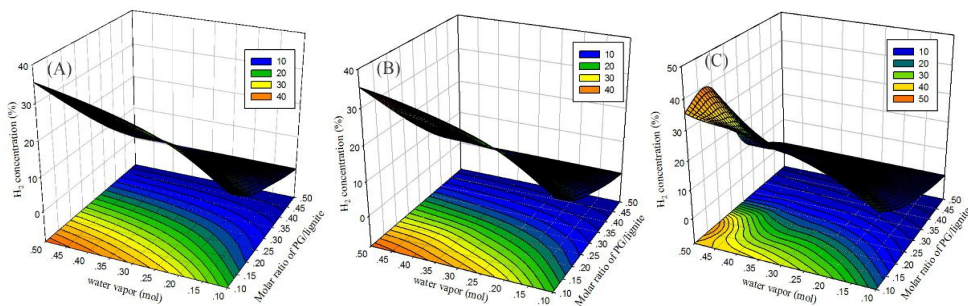


Fig.3 H<sub>2</sub> concentration in theoretical analyses: (A) at 1173 K; (B) at 1223 K; (C) at 1273 K

# 铁基载氧体还原晶格氧传递与迁移研究

刘方<sup>1\*</sup>, 吴鑫<sup>1</sup>, 宋晨<sup>1</sup>, 杨丽<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国矿业大学电气与动力工程学院, 江苏省徐州市大学路1号, 221116

\*Email: fang.liu@cumt.edu.cn

## 摘要正文:

铁基载氧体在化学链燃烧技术中具有较大应用潜力, 改善其还原反应速率是提高燃料转换率、增加系统经济性的重要途径。目前, 对铁基载氧体的微观还原历程及晶格氧释放机理研究还不完善, 本研究将重点研究铁基载氧体在高温还原过程中的晶格氧传递情况。利用挤出造粒制备铁基载氧体颗粒, 通过热重分析仪控制还原深度, 获得不同还原深度的载氧体, 采用树脂包埋获取横截面, 利用XPS与HTTEM/EELS等先进分析技术, 对不同还原程度铁基载氧体的横截薄切面进行微纳尺度分析, 对载氧体横截面进行由中心至边缘的径向特征测试, 掌握铁基载氧体还原过程中体相晶格的演变特征, 分析还原过程中铁基载氧体颗粒深层氧浓度、铁浓度和价态变化趋势, 探讨反应界面赋存特性, 归纳还原反应界面迁移规律。研究对于深入认识铁基载氧体的微观还原历程及晶格氧释放具有一定的指导意义。

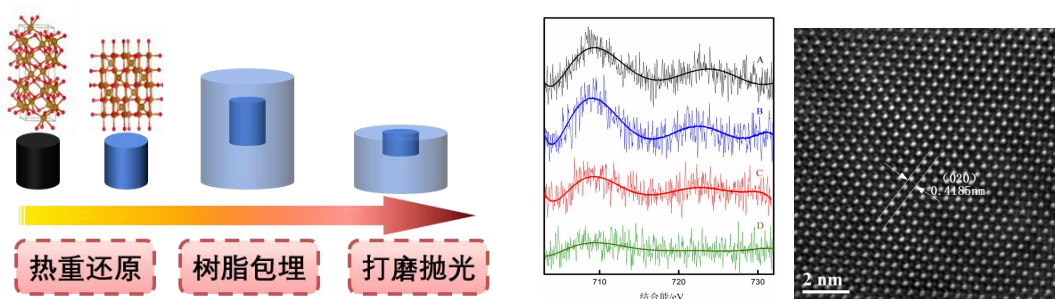


Fig. 1 Spatial-temporal evolution of active components in the deep bulk of the iron-based oxygen carrier

关键词：化学链燃烧；铁基载氧体；晶格氧

## 基于K-Fe-Al复合载氧体的固体燃料化学链制氢技术研究

余钟亮<sup>1,\*</sup> (报告人), 杨言言<sup>1</sup>, 刘涛<sup>2</sup>, 杨颂<sup>3</sup>, 叶青<sup>1</sup>, 房倚天<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 上饶师范学院, 江西省上饶市信州区志敏大道 401 号, 334001

<sup>2</sup> 安徽理工大学, 安徽省淮南市泰丰大街 168 号 邮编 232001

<sup>3</sup> 太原理工大学, 山西省太原市迎泽西大街 79 号, 030024

<sup>4</sup> 山西煤炭化学研究所, 山西省太原市桃园南路 27 号, 030001

\*Email: yzh2401@126.com

### 摘要正文:

以煤为主的固体燃料气化制氢依然是目前工业大规模制氢的首选方式之一。虽然传统气化制氢工艺成熟,但其具有不能直接获得高浓度氢气、需用纯氧、CO<sub>2</sub>排放量大等缺点。借助于铁基载氧体的氧(热)传递作用,化学链制氢技术可将传统气化过程中C与H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>的反应分解为C与载氧体(碳热还原)、载氧体与H<sub>2</sub>O(铁-水反应)、载氧体与O<sub>2</sub>(空气)三个独立的子反应,提高了过程热效率、避免(或降低)了复杂的空分/氢气分离提纯过程,直接获得高浓度H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>。然而铁基载氧体的碳热还原反应速率很低,且是强吸热反应,严重制约了化学链制氢技术的发展。本研究考察了K-Fe-Al复合载氧体在化学链制氢过程中的反应性能。结果表明,K的添加可显著降低碳热还原时间至20分钟以内,Al的添加不但提高了载氧体的抗烧结性能,而且还可通过FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的生成(放热反应)改变系统的热量分布,使每个反应器都可在自热条件下运行,具备显著降低系统热量集成难度的潜力。

**关键词:** 化学链制氢; K-Fe-Al复合载氧体; 生物质; 煤; 碱金属催化剂

### 参考文献

- [1] Zeng, L.; He, F.; Li, F.; Fan, L.-S. Coal-Direct Chemical Looping Gasification for Hydrogen Production: Reactor Modeling and Process Simulation [J]. *Energy & Fuels* 2012, 26 (6), 3680-3690.
- [2] Yu Z.; Liu T.; Li C.; Guo S.; Zhou X.; Chen Y.; Fang Y.\*; Zhao J.; Coal direct chemical looping hydrogen production with K-Fe-Al composite oxygen carrier, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 75: 24-31.
- [3] 罗明; 王树众; 王龙飞; 吕明明; 肖仲正; 朱佳斌. 基于化学链技术制氢的研究进展[J]. *化工进展* 2014, 33 (5), 62-72.



## 赤铁矿作用下煤化学链气化过程碳氮元素转化机理

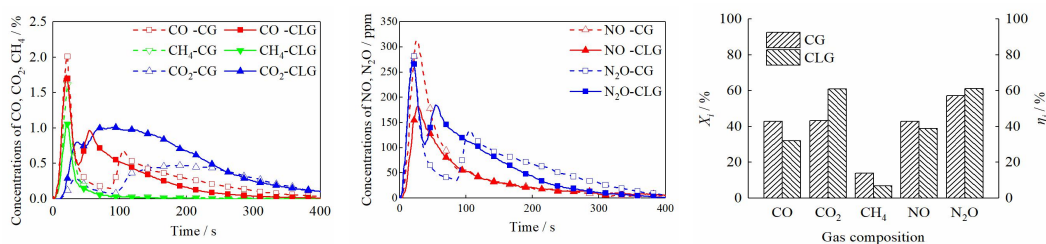
韩龙\*, 巫平江, 徐国强, 乌悦伦, 马凯莉

浙江工业大学 能源与动力工程研究所 特种装备制造与先进加工教育部重点实验室 浙江 杭州 310014

\*Email: longhan@zjut.edu.cn

### 摘要正文:

化学链气化具有避免气化制氧能耗和降低CO<sub>2</sub>捕集成本的优势,需要深入研究气化过程碳氮元素的转化机理。以赤铁矿为载氧体,利用流化床反应装置比较传统煤气化与化学链煤气化的不同特性,同时研究气化温度、水蒸气流量、赤铁矿/煤比、燃料种类等反应条件变化与化学链气化特性的关联。结果表明,化学链气化呈现两个不同的反应阶段。在初始的挥发分析出阶段,还原性气体与载氧体、NO<sub>x</sub>的氧化还原反应对碳氮元素的转化具有关键影响,NO和N<sub>2</sub>O均明显析出;在煤焦气化阶段,载氧体能够提高半焦反应活性、促进半焦气化和N<sub>2</sub>O生成,N<sub>2</sub>O是主要NO<sub>x</sub>产物。赤铁矿载氧体中的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在气化过程被还原、部分转化为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,未发现载氧体烧结现象。研究结果可为化学链气化技术研发及氮污染物控制提供参考。



**Fig. 1** Comparisons of carbonaceous gases evolution (left), NO<sub>x</sub> evolution (center) as well as carbon and nitrogen conversion (right) between conventional gasification (CG) and chemical looping gasification (CLG)

**关键词:** 化学链气化; 煤; 赤铁矿; NO<sub>x</sub>; 反应机理

### 参考文献

- [1] Q. J. GUO, Y Cheng, Y Liu, et. al. Coal chemical looping gasification for syngas generation using an iron-based oxygen carrier[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53(1): 78-86.
- [2] T. X. Shen, J. Wu, L. H. Shen, et. al. Chemical looping gasification of coal in a 5 kWth interconnected fluidized bed with a two-stage fuel reactor[J]. *Energy Fuels*, 2018, 32(4): 4291-4299.
- [3] M. Matzen, J. Pinkerton, X. Wang, et. al. Use of natural ores as oxygen carriers in chemical looping combustion: A review[J]. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2017, 65: 1-14.
- [4] H. M. Gu, L. H. Shen, Z.P. Zhong, et. al. NO release during chemical looping combustion with iron ore as an oxygen carrier[J]. *Chem. Eng. J.*, 2015, 264: 211-220.
- [5] T. Song, L. H. Shen, J. Xiao, et. al. Nitrogen transfer of fuel-N in chemical looping combustion[J]. *Combust. Flame*, 2012, 159(3): 1286-1295.

## 基于镍基载氧体的煤化学链气化还原过程中氮元素迁移行为

李彦坤，马晶晶，胡修德，郭庆杰\*

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

[yheblyk2@163.com](mailto:yheblyk2@163.com)

### 摘要正文：

化学链气化技术是一种新型的煤炭绿色高效利用技术，研究反应过程中燃料氮的迁移释放对化学链气化技术的环境效益具有十分重要的意义。本文运用热重-质谱联用技术开展基于镍基载氧体化学链气化实验，在线监测还原过程热解和气化阶段样品质量变化和产物气体成分，探究化学链气化还原阶段样品热反应活性及氮元素迁移释放规律。结果表明，载氧体的加入对化学链气化还原过程热解阶段与气化阶段样品热反应特性及氮元素迁移均有影响。热解阶段，载氧体的加入使整个热解温度区间上反应的均匀性增加，低温热解固相样品中脂肪族结构加速减少，羟基结构含量增加，促进小分子自由基的释放，进而促进样品失重及氮前驱体的释放，同时，NO释放量增加。高温热解阶段，大量NiO与焦炭反应被还原为Ni，失重速率快速增大的同时，焦炭大分子结构中N-Q暴露出来转化为N-5和N-6，各含氮气体产生高温热解释放。气化阶段，载氧体的加入使半焦的石墨化程度降低，样品气化活性增加，煤大分子结构中的N-Q进一步分解转化为N-5与N-6。高温热解阶段焦与载氧体的反应使参与气化的煤焦量减少，气化阶段样品失重量及含氮气体的释放量均有所下降。

**关键词：**煤化学链气化；TG-MS；热反应性；含氮气体；氮官能团

### 参考文献：

- [1] Guo Q J, Cheng Y, Liu Y Z, et al. Coal chemical looping gasification for syngas generation using an iron-based oxygen carrier [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(1):78–86.
- [2] Bai, Boyang, Guo, et al. Catalytic Gasification of Crushed Coke and Changes of Structural Characteristics [J]. *Energy & Fuels*, 2018.
- [3] Normann, Fredrik, Wismer, Andrea Oliver, Mueller, Christoph R, et al. Oxidation of ammonia by iron, manganese and nickel oxides – Implications on NO<sub>x</sub> formation in chemical-looping combustion [J]. *Fuel*, 2019, 240(MAR.15):57-63.
- [4] Adnan M A, Pradiptya I, Haque T I, et al. Integrated diesel fueled chemical looping combustion for power generation and CO<sub>2</sub> capture – Performance evaluation based on exergy analysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 206:112430-.

## 煤化学链燃烧过程中硒的迁移和转化

康慧芬, 马晶晶, 胡修德, 郭庆杰\*

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

[huifen\\_kang@163.com](mailto:huifen_kang@163.com)

### 摘要正文:

化学链燃烧技术是一项具有内分离二氧化碳和低氮氧化物生成的新型燃烧技术。硒是煤中潜在的毒害微量元素之一, 为了降低燃煤中硒污染, 需要对煤中硒在化学链燃烧过程中的迁移和转化机理研究。本文在间歇式流化床反应器中进行煤化学链燃烧实验, 通过氢化物发生原子荧光光谱法检测硒含量, 并结合热力学模拟, 阐明了铜基载氧体对煤中硒的迁移转化机理。结果表明, 煤化学链燃烧过程中铜基载氧体的引入有利于煤的转化, 起到吸附硒的作用, 非挥发性化合物的形成是载氧体对硒吸附的主要原因。随着反应温度的增加, 硒在载氧体中的比例增加; 增加载氧体用量, 氧的供给增加, 促进了煤的燃烧反应, 有利于硒从煤中释放并通过物理和化学作用吸附到载氧体上; 小粒径的载氧体具有较大的比表面积和孔体积, 吸附的硒浓度相对较高。煤化学链燃烧10次循环后, 载氧体颗粒中硒的浓度呈增加趋势。因此, 载氧体的使用可为化学链燃烧过程中硒的控制提供基础数据。

**关键词:** 煤炭; 硒; 化学链燃烧; 铜基载氧体

### 参考文献

- [1] Zhou C, Gao F, Yu Y, Zhang W, Liu G. Emission and Distribution Behavior of Toxic Elements during the Cocombustion of Coal with Biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 6392-6400.
- [2] Ullah H, Liu G, Yousaf B, et al. Combustion characteristics and retention-emission of selenium during co-firing of torrefied biomass and its blends with high ash coal[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 73-80.
- [3] Furuzono T, Nakajima T, Fujishima H, et al. Behavior of selenium in the flue gas of pulverized coal combustion system: Influence of kind of coal and combustion conditions[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 388-394.
- [4] Wang S, Luo M, Wang G, et al. Analysis of Reactivity of a CuO-Based Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion of Coal[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26: 3275-3283.

# 基于鼓泡床-输运床叠置反应器的多级吸附-再生双流化床CO<sub>2</sub>捕集技术研究

陈晓平 马吉亮 仲健

东南大学能源与环境学院

xpchen@seu.edu.cn

## 摘要正文:

基于碱金属基固体吸附剂的干法CO<sub>2</sub>捕集技术具有再生能耗低、对设备无腐蚀、无二次污染等优点。该技术进行工业放大的瓶颈之一在于缺少与吸附剂脱碳及再生特性相匹配且能稳定、灵活调控吸附剂循环流率的脱碳系统。本研究提出的新型鼓泡床-输运床叠置反应器,实现了气固接触时间与颗粒外循环流率的解耦调控,并据此构建了多级吸附-再生双流化床CO<sub>2</sub>捕集系统。通过冷态实验研究获得了吸附剂输送量、级间返料量和床间返料量随相关操作参数的变化规律,建立了吸附剂在吸附反应器与再生反应器间循环流率的调控策略。进一步,通过热态连续脱碳实验研究,获得了静止床高、循环流率、吸附温度、水蒸气浓度、再生温度和再生气氛等对系统CO<sub>2</sub>捕集效率以及各级吸附床CO<sub>2</sub>吸附能力的影响规律。提出了“分级补水、原位活化”的优化运行方案,使CO<sub>2</sub>捕集效率从87%最高上升至96%,再生温度从350°C下降至200°C。24小时连续脱碳实验中,CO<sub>2</sub>捕集效率稳定在93%以上,CO<sub>2</sub>纯度高于98%。

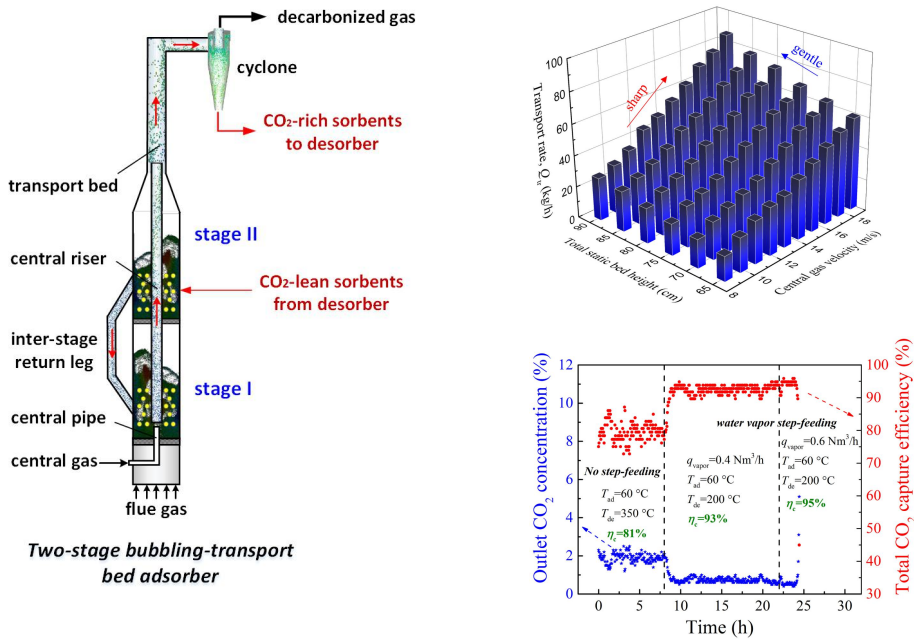


图1 基于鼓泡床-输运床叠置反应器的多级吸附-再生双流化床CO<sub>2</sub>捕集特性

论文编号：11-016

## 钙基化学链煤制气过程开发

曾亮<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>天津大学化工学院；绿色合成与转化教育部重点实验室，天津，300000

<sup>2</sup>新奥科技发展有限公司；煤基低碳能源国家重点实验室，河北廊坊，065001

\*Email: zengl@tju.edu.cn

### 摘要正文：

建立了钙基化学链煤制气过程模型，并建设了化学链气化中试装置。该过程通过高温非机械阀连接气化炉和燃烧炉两个流化床反应器，实现煤气化与半焦燃烧过程解耦，同时利用氧化钙循环载体原位吸收CO<sub>2</sub>，直接制取富氢合成气。利用ASPEN Plus软件进行钙基化学链气化流程模拟，并与传统煤制天然气过程对比，分析了影响煤制气过程的关键因素。通过冷态流动模型研究流化床内和非机械阀内气固流动现象和压力分布规律，以辅助设计中试装置和优化操作条件。设计并建立了MW级化学链气化中试平台，采用石英砂和石灰石作为床料进行热态试验，实现了高温固体连续稳定循环，考察了不同床料和工况的影响。

**关键词：**钙循环；化学链；气化

## 化学链燃烧过程中载氧体磨损特性实验及模拟研究

杨丽<sup>1</sup>, 艾伦<sup>1</sup>, 宋晨<sup>1</sup>, 刘方<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国矿业大学电气与动力工程学院, 江苏省徐州市大学路1号, 221116

\*Email: fang.liu@cumt.edu.cn

### 摘要正文:

化学链燃烧技术中载氧体颗粒在多个反应器间循环, 气固流动中颗粒频繁受到碰撞, 作为载氧体性能之一的抗磨损性在长周期运行中尤为重要。本研究对载氧体在化学链燃烧过程中的磨损特性开展实验和模拟研究, 首先采用流化床对载氧体开展长周期(100循环)测试, 定期收集扬析颗粒, 计算循环过程中的磨损速率, 获得载氧体的抗磨损性能; 其次, 对载氧体长周期运转下颗粒的破碎特征进行分析, 研究颗粒裂纹特征, 获得载氧体裂纹的发展演变特性; 最后, 对载氧体在流化过程中的碰撞特性开展模拟研究, 耦合Fluent及Rocky DEM, 建立载氧体在流化床中的碰撞破碎模型, 研究载氧体碰撞角度、偏心距、碰撞速率对破裂的影响, 对载氧体的碰撞频率及碰撞能量的累计过程, 直观揭示颗粒破碎过程及特性。

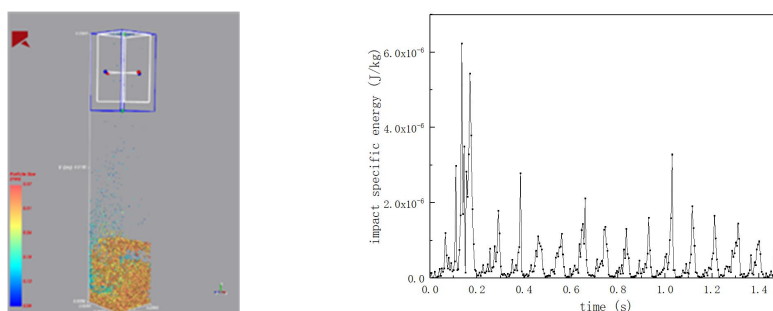


Fig. 1 Oxygen carrier collision frequency and impact energy

关键词：化学链技术；载氧体；磨损特性；颗粒碰撞

### 参考文献

- [1] F. Liu, X. Wu, L. Yang, H. Bu, X. Zhang, Evaluation of a bauxite cement-bonded fe-based oxygen carrier during a hundred of cycles under coal-fueled chemical looping combustion conditions, Fuel Processing Technology, 2020, 199: 106267.

# 耦合高温钙基碳捕集系统的600MWe燃煤电厂模拟与分析

李志新<sup>1</sup>, 王勤辉<sup>2</sup>, 方梦祥<sup>3</sup>, 王涛<sup>4</sup>, 骆仲泐<sup>5</sup>

浙江大学能源清洁利用国家重点实验室 浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号 310057

[qhwang@zju.edu.cn](mailto:qhwang@zju.edu.cn) [lzx196971@163.com](mailto:lzx196971@163.com)

## 摘要正文：

煤炭作为我国电力生产的主要能源之一，其燃烧产生的CO<sub>2</sub>约占排放总量约50%，因此如何减低二氧化碳排放是一个亟待解决的问题，对“温室效应”和人类气候危机的缓解等方面有着深远的意义。

高温钙基碳捕集以CaO为二氧化碳吸附材料，采用双流化床反应器作为碳化炉和煅烧炉，具体流程见图1，燃煤电厂烟气首先进入流化床碳化炉反应器中在约650℃温度下与钙基（CaO）吸附颗粒发生碳化反应，吸收二氧化碳后生成CaCO<sub>3</sub>，吸收二氧化碳后的钙基吸附颗粒被送入流化床煅烧炉反应器中再生，而烟气则经后续热量回收利用系统及净化系统后排出。被送入流化床煅烧炉的钙基吸附颗粒被加热到900℃左右分解析出二氧化碳气体，再生后的钙基吸附颗粒被重新送回到碳化炉反应器吸收二氧化碳，煅烧所需热量通过煤的富氧燃烧提供<sup>1,2</sup>。整个流程在实现钙基吸附颗粒再生的同时也实现煅烧炉中的二氧化碳气体富集，煅烧炉所产生的高温二氧化碳气体进入后续热量回收系统后，经进一步冷凝分离后实现二氧化碳的捕集。碳化炉和煅烧炉反应器的高温热源系统与燃煤锅炉单元热源共同构成高参数蒸汽生产系统，所产生的高参数蒸汽进入蒸汽轮机推动蒸汽做功发电。耦合高温钙基碳捕集系统的600MWe燃煤电厂由燃煤锅炉、高温钙基碳捕集、余热回收锅炉、空气分离以及蒸汽轮机发电等单元组成。

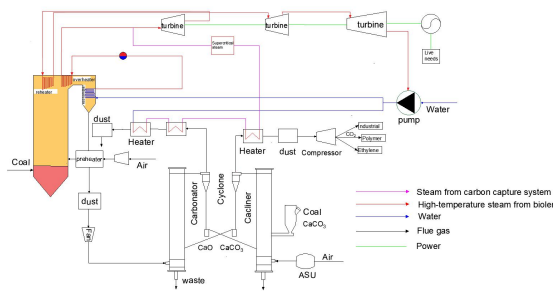


Fig. 1 Flow diagram of new 600MWe coal-fired power plant

基于软件Aspen plus 模拟研究了耦合高温钙基碳捕集系统的600MWe燃煤电厂系统,计算得到碳捕集效率、新建电厂净效率、二氧化碳捕集能耗等性能参数，并分析了碳钙比、碳捕集效率等参数对系统性能影响特性。所模拟的600MWe燃煤电厂以典型动力烟煤（热值为23.41MJ/kg）为原料，蒸汽参数为24.2MPa,566℃，模拟结果表明当系统耗煤量为228.21t/h时，总蒸汽流量为1626.78t/h,其中燃煤锅炉单元生产1162.2t/h的蒸汽流量，碳捕集单元生产蒸汽464.66t/h，烟气量为1264192Nm<sup>3</sup>/h,CO<sub>2</sub>体积分数13.3%，在钙碳摩尔比为2.95时，碳化炉出口烟气量1109863Nm<sup>3</sup>/h,CO<sub>2</sub>体积分数1.4%，CO<sub>2</sub>捕集效率达到90.75%；总发电量605.4MW，净供电量491.7MW，电厂净效率33.1%，与无碳捕集单元的常规电厂相比，系统净效率降低约8.3%，主要由空气分离制氧和CO<sub>2</sub>压缩等导致，二氧化碳捕集能耗1.2GJ/t，低于直接富氧燃烧技术。模拟结果表明，随着碳钙比的增加，系统净效率逐渐降低，当碳钙比从1.5变化到5时，系统净效率从34.4%降至31.02%，降低幅度约3.38%；另外，随着系统的碳捕集率增加，系统净效率同样呈现下降趋势，当碳捕集效率从84.5%提高到94.5%时，系统净效率从33.7%降低到31.3%。研究的结果对于下一步高温钙基碳捕集技术的研究与工业应用具有一定的指导意义。

**关键词：**钙基碳捕集； Aspen plus； 钙碳比； 碳捕集效率

## 参考文献

- [1] Duan, L, Feng, T, Jia, S, & Yu, X. Study on the performance of coal-fired power plant integrated with Ca-looping CO<sub>2</sub> capture system with recarbonation process. *Energy*,2016,115,942-953
- [2] 张学镭,薛章涵,段俊阳,崔巍.钙基碳捕集系统与1000MW燃煤火电机组优化集成[J].*电力科学与工程*,2016,32(04):60-65+70.



论文编号: 11-019

## Novel Design and Dynamic Control of Coal Pyrolysis Wastewater Treatment Process

Zhe Cui, Wende Tian\*, Chenyang Fan, Qingjie Guo

College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, 266042 Qingdao, China.

\*Corresponding author, Email: tianwd@qust.edu.cn, Tel: 86-532-84022750.

The wastewater discharged by coal pyrolysis process contains ammonium, phenol and other organic compounds, which are harmful to the environment if not disposed properly. Phenol should be particularly removed because it accounts for 60-80% of organics in coal pyrolysis wastewater (CPW) and thus brings severe threaten to the human health. This paper proposes a novel “generation and treatment integration” system to dispose of such CPW. First, the source of CPW is simulated followed by its effect analysis on the quality of synthesis gas in coal chemical looping gasification (CLG) process with Aspen Plus software to verify the importance of CPW treatment. The simulation results show that the flow rate of phenol in CPW stream is 833 kg/h with a significant influence on the quality of synthesis gas. Second, the stable configuration and interaction energy between three extraction solvents including methyl propyl ketone (MPK), methanol, and synergistic extraction solvent of MPK and methanol with phenol molecule are studied by quantum mechanics. The interaction energy between the synergistic extraction solvent and phenol molecule is found equal to  $67.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , higher than both  $40.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  of MPK and  $33.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  of methanol. Then the treatment process of CPW is comparatively simulated using the three extraction solvents. Results demonstrate that the synergistic extraction solvent behaves best for extracting organics of CPW, consistent with quantum mechanics results. Finally, one control scheme of CPW treatment is proposed and its anti-disturbance ability is verified with Aspen Dynamics software. Dynamic simulation results show that the control structure can promptly make the process back to steady state in the face of disturbance.

**Keywords:** Coal pyrolysis wastewater, Physical-chemical degradation, Synergistic extraction solvent, Control scheme

论文编号：11-020

## 用于CO<sub>2</sub>捕集的高性能吸收剂/吸附材料及技术研究进展

王勤辉，方梦祥

浙江大学热能工程研究所，能源清洁利用国家重点实验，310027

### 摘要正文：

二氧化碳化学吸收及吸附技术是烟气二氧化碳的主要捕集技术，在国家重点研发计划项目支持下开展了用于二氧化碳捕集的高性能材料及技术的研究开发工作。重点介绍基于离子液体、两相吸收剂及少水吸收等高性能吸收剂以及新型高温钙基、钠基及胺基吸附材料的研究进展，同时简介包括塑料填料、超重力再生、分级流等化学吸收关键技术以及15万吨工业示范装置的研究进展。

## 化学链气化处理有机固废过程中污染物控制研究

黄振<sup>\*</sup>，邓征兵，刘明，霍瑞强，王永豪，林延，魏国强，赵增立，李海滨

中国科学院广州能源研究所，广东省广州市天河区五山能源路2号，510640

\*Email: huangzhen@ms.giec.ac.cn

### 摘要正文：

农林/工业有机固废具有很高的挥发分(45%~85%)，从而在气化过程中会产生大量焦油，严重制约气化技术的应用；同时，有机固废中含有一定量的N/S/Cl等污染元素，会带来一定的环境风险。通过化学链气化方式处理有机固废，克服了传统有机固废热化学转化方式和污染防治模式的局限，污染物排放显著降低。

由于载氧体一般为过渡金属氧化物，从而在化学链气化过程中载氧体的某些还原产物，如：金属Fe或其低价氧化物、金属Ni等均能催化裂解焦油，原位降低焦油含量，提高合成气品质。化学链气化过程中，空气反应器温度较低(850°C)，不可能产生热力型和快速型NO<sub>x</sub>；燃料反应器内，含氮有机物在高温下生成以HCN和NH<sub>3</sub>为主要组分的挥发份氮，以及残留在固体产物中的焦炭氮，含氮化合物HCN和NH<sub>3</sub>与载氧体接触发生氧化还原反应，被氧化成NO和N<sub>2</sub>，NO在燃料反应器强还原性气氛下被还原为N<sub>2</sub>，进一步降低了气化过程中NO<sub>x</sub>的生成。有机固废中存在有机硫和无机硫，燃料脱挥发分过程中，S元素主要生成H<sub>2</sub>S(无机硫)和COS/CS<sub>2</sub>(有机硫)，含硫化合物会吸附在载氧体颗粒与半焦颗粒表面上发生一系列氧化还原反应，部分硫元素可与载氧体颗粒及半焦颗粒中富含的金属氧化物反应生成固相的金属硫化物，固定在灰分中；金属硫化物一部分随载氧体颗粒进入空气反应器，生成金属硫酸盐，另一部分随灰分排出系统，实现气化过程中S元素的自固。二噁英的形成与反应气氛中的氧气浓度存在重要关联，反应气氛中氧气浓度越高，二噁英的生成就越容易，化学链气化过程中，由于燃料反应器内没有气相氧的存在，从而生成气体产物中二噁英含量显著降低。

本文基于改性矿石/工业副产物载氧体，探讨化学链气化处理有机固废(林业生物质、生活污水、砂光粉)过程中污染物排放特性及控制机理。载氧体对有机污染物-焦油的裂解主要体现在两方面，一是载氧体的氧化作用，即载氧体中的晶格氧可将焦油分子氧化为小分子气体，同时载氧体被还原；二是载氧体的催化作用，即被还原后的载氧体(如金属单质或低价金属氧化物)具有催化作用，可将焦油分子催化裂解为小分子气体。有机固废热解过程中含氮污染物主要以NH<sub>3</sub>和HCN形式存在，NH<sub>3</sub>主要在燃料脱挥发分阶段释放，而HCN主要在半焦转化阶段释放；载氧体的存在能显著促进半焦中N的释放及随后的氧化；化学链气化中还原性气氛与氧化性介质共存，进而能显著降低NH<sub>3</sub>和HCN含量，实现化学链气化中含氮污染物的控制。有机固废中的Cl元素在热解过程中主要以HCl形式释放，过渡金属氧化物不能吸附HCl，但碱或碱土金属元素(AAEMs)的存在能显著吸收HCl，尤以K元素最佳，因此，通过AAEMs对过渡金属氧化物掺杂改性，可实现化学链气化中含氯污染物的控制。最后，本文提出了具有商业化应用前景的“常规热解 + 热解废气化学链燃烧”的技术路线处理有机固废，可望实现有机固废的清洁、高效能源化利用。

**关键词：**有机固废；化学链气化；焦油；含氮污染物；含氯污染物

## 市政污泥气化灰沉积影响铁基载氧体性能的研究

王坤<sup>1</sup> 安泽文<sup>2</sup> 王翠苹<sup>3</sup> 郭庆杰<sup>2,4</sup> 岳光溪<sup>5</sup>

1. 青岛大学机电工程学院；
2. 青岛科技大学化工学院；
3. 山东科技大学土建学院；
4. 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；
5. 清华大学能源与动力工程系

[814920441@qq.com](mailto:814920441@qq.com)

### 摘要正文：

污泥灰分中富含碱金属，则本文设计的载氧体改性无需人工负载碱金属。利用多循环过程中灰分沉积在载氧体表面的叠加特性，在小型流化床上基于铁基载氧体进行多循环化学链气化实验，研究了循环次数的增加对污泥气化性能的影响，包括产生的合成气组分、碳转化率以及反应速率的影响，并对灰分和载氧体进行物化表征确定其有效成分以及碱金属沉积引起载氧体性能演变的综合特性。结果表明，随着循环次数的增加，合成气中 $H_2$ 摩尔分数下降而 $CO_2$ 的摩尔分数上升，最终均趋于稳定，碳转化率在载氧体第5次循环时达到最大值，之后连续下降；污泥的气化速率在前五次循环中有一定幅度的上升，在五次循环之后明显下降，最终不再明显变化；载氧体在循环过程中负载了碱性金属，且主要为 $K_2O$ ，因此，多循环初期增强了载氧体活性，但在循环次数过多时因出现球化和烧结现象，使其性能降低。则载氧体多循环后期的再生过程如何去除灰分沉积，成为必要的研究课题。

**关键词：**市政污泥；化学链气化；铁基载氧体；灰沉积；碱性组分

论文编号: 11-023

## Reduction models and kinetics of the Cu-based bimetallic oxygen carriers for chemical looping combustion

Jingchong Yan, Xiaogang Chu, Qitong Yang, Jing He, Zhiping Lei, Hengfu Shui\*

School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui Province Key Laboratory of Coal Clean Conversion and High Valued Utilization, Anhui University of Technology, Maanshan, 243002, China

Cu-based materials are promising oxygen carrier (OC) candidates in chemical looping combustion (CLC), as the CuO can release O<sub>2</sub> under CLC conditions thus greatly accelerate conversion rate of fuel. Because of its high tendency of sintering, CuO is mostly mixed with other metal oxides to prepare composite OCs, which is expected to be highly reactive and stable in CLC cycles. In this work, four Cu-based OCs including Cu-based oxygen carriers 80Cu20Mn, 40Cu60Fe, 60Cu40Co, 60Cu40Ni were prepared with sol-gel method, and the reaction kinetics of the bimetallic OCs were investigated with gaseous fuel (11.3%CO/N<sub>2</sub>) in an thermogravimetric analyzer under different temperatures. Different reaction models were adopted to model the conversion curves of the OCs and kinetic parameters were calculated with the Arrhenius plots. The results show that the reaction of 80Cu20Mn, 40Cu60Fe, 60Cu40Co with 11.3%CO/N<sub>2</sub> all follow the shrinking core model ( $G(X) = 1 - (1 - X)^{3/4}$ ), and the activation energies of reaction were 10.01, 15.01, 22.91 and 33.85 kJ/mol. This work reveals the reduction model and kinetics of Cu-based composite OCs in CLC with gaseous fuel, which are conducive to deepen our understanding of the mechanism for CLC with the bimetallic OCs.

## CO<sub>2</sub>选择性加氢及其与芳烃烷基化耦合的催化剂研究

左佳昌, 陈昆, 谢亚飞, 袁友珠\*

厦门大学化学化工学院, 能源材料化学协同创新中心, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005

Email: yzyuan@xmu.edu.cn

### 摘要正文:

CO<sub>2</sub>选择性加氢可得到包括CO、甲醇、二甲醚、甲烷、芳烃和烯烃等在内的多种产物。甲醇作为一种重要的C<sub>1</sub>化学基础原料, 在煤化工和石油化工中用途广泛, 扮演着重要的角色, 是CO<sub>2</sub>资源化利用最为重要的产物之一。迄今为止, 已发展出Cu基、贵金属基、复氧化物(固溶体)和MOFs基等催化剂体系<sup>[1]</sup>。其中, Cu基催化剂因其价格低廉, 反应条件温和, 甲醇选择较高, 是工业应用催化剂的首选, 但活性Cu物种价态在反应中易改变, 改进催化剂稳定性和选择性仍需深入研究。为此, 我们通过构筑La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>载体<sup>[2]</sup>、限域Cu/LaO<sub>x</sub>于介孔载体内<sup>[3]</sup>和La改性原位析出页硅酸铜管等方法以稳定Cu-LaO<sub>x</sub>界面, 提高催化剂稳定性和甲醇选择性。结果表明, Cu-LaO<sub>x</sub>界面有利于稳定Cu物种价态, 产生有效的活性Cu物种, 提高催化剂稳定性和甲醇选择性同时, LaO<sub>x</sub>提高了对CO<sub>2</sub>的化学吸附能力, 有助于提高CO<sub>2</sub>转化率。

另一方面, 基于CO<sub>2</sub>加氢制甲醇过程中的甲氧基中间体(CH<sub>3</sub>O\*), 我们设计了CO<sub>2</sub>加氢耦合甲苯烷基化制PX的反应路线。根据文献报道, 甲醇与甲苯选择性烷基化是一条热门且较为经济的技术路线, 但其反应温度高达420~480 °C, 与甲醇制烯烃(MTO)反应温度接近, 约有40%的甲醇参与了MTO反应, 副产了大量气态烃, 主要原因在于甲醇较难转化为活性烷基化基团, 即甲醇脱羟基氢生成CH<sub>3</sub>O\*的ΔG = 145 kJ/mol。我们的结果表明, 采用ZnZrO<sub>x</sub>-ZSM-5系列双功能催化剂, 通过优化ZnZrO<sub>x</sub>和ZSM-5的构成以及烷基化反应条件, 进而调控CO<sub>2</sub>加氢反应和甲苯烷基化反应的匹配性, 即可获得81.1%的二甲苯选择性(不计逆水煤气变换反应), 其中PX占70.8%<sup>[4]</sup>; 在同比条件下采用甲醇为烷基化试剂时, 二甲苯选择性仅49.4%, 其中PX占32.7%。通过H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>/<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>同位素实验, 揭示了二甲苯中的两个甲基一个来自甲苯, 另一个来自CO<sub>2</sub>加氢反应, 证明二甲苯并非来自甲苯的歧化反应; 同时, 该反应有明显的反同位素效应(k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub>=0.80), 表明CO<sub>2</sub>加氢反应可能经历甲酸盐(HCOO\*)路径。CO<sub>2</sub>加氢与甲苯烷基化耦合路径可将反应温度降低至360 °C, 催化剂连续运转100小时保持稳定。这一新反应路线在获得较高的二甲苯和PX产物选择性的情况下, 有效地避免了MTO副反应, 气态烃选择性小于1%。

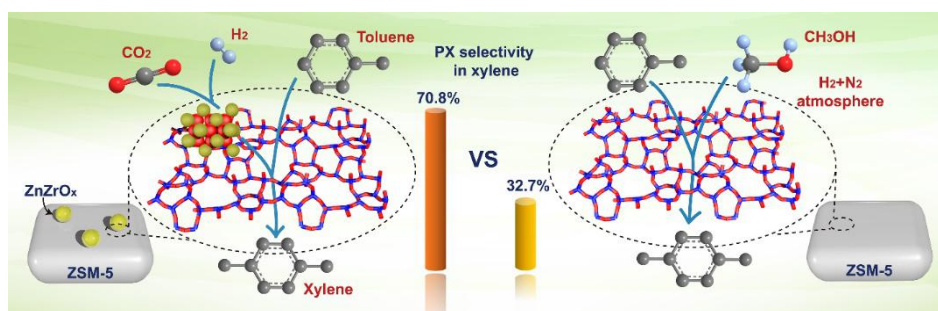


Fig. 1 Toluene methylation using CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over optimized dual-functional ZZO-ZS5 catalyst versus toluene methylation using methanol over optimized ZS5.

关键词: CO<sub>2</sub>加氢; 甲醇; 耦合反应; 双功能催化剂; 甲苯烷基化

### 参考文献

- [1] J.W. Zhong, X.F. Yang, Z.L. Wu, B.L. Liang, Y.Q. Huang, and T. Zhang, State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. Chem. Soc. Rev. 2020, 49, 1385-1413.
- [2] K. Chen, X.P. Duan, H.H. Fang, X.L. Liang, and Y.Z. Yuan, Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol catalyzed by Cu

- supported on rod-like La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Catal. Sci. Technol.* 2018, 8, 1062-1069.
- [3] K. Chen, H.H. Fang, S. Wu, X. Liu, J.W. Zheng, S. Zhou, X.P. Duan, Y.C. Zhuang, S.C.E. Tsang, and Y.Z. Yuan, CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu–LaO<sub>x</sub> interfaces. *Appl. Catal. B: Environ.* 2019, 251, 119-129.
- [4] J.C. Zuo, W.K. Chen, J. Liu, X.P. Duan, L.M. Ye, and Y.Z. Yuan, Selective methylation of toluene using CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> to para-xylene. *Sci. Adv.* 2020, 6, eaba5433.

## HZSM-5催化剂性能调整对LPG转化的影响

赵天生\*, 张文, 范素兵, 张建利, 马清祥

省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 化学化工学院, 宁夏大学, 银川, 750021

\*Email: zhaots@nxu.edu.cn

### 摘要正文:

液化石油气 (LPG) 在微米级微孔HZSM-5催化剂上生成较高的C5+烃以及甲烷。为促进向低碳烯烃的转化, 采用二次晶化方法制备了纳米级HZSM-5, 研究了合成催化剂样品的LPG选择转化活性。合成了具有不同的微晶聚集体、介孔、酸性的样品。具有规则的介孔连通、微孔缩短, 且酸性较弱的HZSM-5合成样品显著促进了LPG向低碳烯烃的转化。保持原料接触时间为15 g·h/mol, 在600 °C反应, LPG转化率为58.8%, 乙烯丙烯选择性达到68.3%。而C5+ 烃和甲烷产物下降。结合扩散阻力、酸量、副反应的控制, 分析、讨论了活性变化原因。

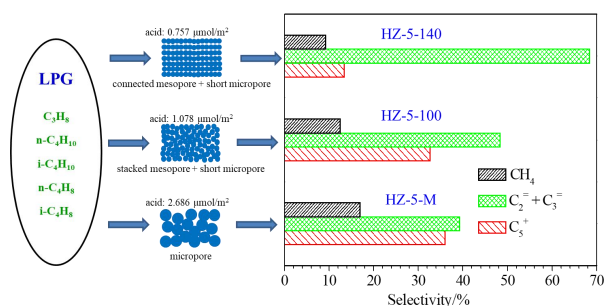


图 1: LPG选择转化

关键词：纳米HZSM-5；连通的介-微孔；弱酸性；LPG转化；丙烯乙烯

### 参考文献

- [1] Rahimi N, Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl Catal A Gen.* 2011, 398:1-17.
- [2] Rahimi N, Moradi D, Sheibak M, Moosavi E, Karimzadeh R. The influence of modification methods on the catalytic cracking of LPG over lanthanum and phosphorus modified HZSM-5 catalysts. *Micropor Mesopor Mater.* 2016, 234:215-23.
- [3] Zhang W, Fan S, Zhang J, Ma Q, Wang K, Zhao T.-S. Transformation of LPG on HZSM-5 catalyst: Effects of tuned pores and acidity on product distribution. *Fuel.* 2019, 254, 115615.



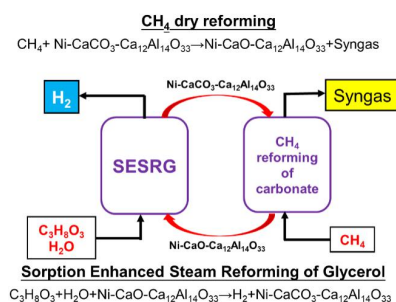
## Direct conversion of carbonates to synthesis gas by dual-functional materials and process integration

Chengxiong Dang<sup>1,2</sup>, Hanke Li<sup>1</sup>, Guangxing Yang<sup>1</sup>, Hao Yu<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641

<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, 510006

CO<sub>2</sub> can be captured and fixed in the form of carbonates for the further storage and utilization, which is widely documented as Ca-looping if the capturer is CaO.[1] However, decarbonation at high temperatures up to 800-900 °C is required for the further CO<sub>2</sub> utilization. It is desired to integrate the decarbonation and subsequent CO<sub>2</sub> transformation toward fuels and chemicals, e.g. hydrogenation, methanation, reverse WGS etc. into a single step for the energy efficiency perspective. The object of this work was to demonstrate the technical feasibility of the integration of decarbonation and CO<sub>2</sub> conversion to syngas with the dry reforming reactions mediated by carbonates. This combination directly converts the CO<sub>2</sub> fixed in carbonates, which are from a sorption enhanced steam reforming reaction of glycerol, to syngas at relatively lower temperatures than that for decarbonation. The conceptual design of this coupled process is shown in Fig. 1. [2] By doing so, we attempt to co-produce high quality hydrogen and syngas in one process using biomass derived glycerol and natural gas. To this end, a dual-functional Ni-CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> catalyst derived from hydrotalcite-like compounds (HTlc) was employed. We also demonstrate that it is feasible to replace methane to other feedstocks, e.g. ethanol and glycerol,[3] allowing for a sustainable production of syngas and hydrogen without CO<sub>2</sub> emission.



**Fig. 1** Schematic diagram of the process integration proposed in this work.

**Keywords:** Carbonate; syngas; methane; process integration; reforming

**References:**

- [1] Dang, C.; Li, Y.; Yusuf, S. M.; Cao, Y.; Wang, H.; Yu, H.; Peng, F.; Li, F., *Energy & Environ. Sci.* 2018, 11 (3), 660-668.
- [2] Dang, C.; Wu, S.; Cao, Y.; Wang, H.; Peng, F.; Yu, H., *Chem. Eng. J.* 2019, 360, 47-53
- [3] Dang, C.; Wu, S.; Yang, G.; Cao, Y.; Wang, H.; Peng, F.; Yu, H., *J. Energy Chem.* 2020, 43, 90-97.

## K改性LaFeMnO<sub>3</sub>催化CO加氢制低碳烯烃性能

马利海, 郭新雨, 刘波, 刘志昊, 卢鹏飞, 张建利, 高新华, 赵天生, 郭庆杰\*

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, 宁夏银川西夏区贺兰山西路 489 号, 750021

\*Email: [qingjie\\_guo@163.com](mailto:qingjie_guo@163.com)

### 摘要正文:

采用溶胶-凝胶法、浸渍法制备了系列LaB(B=Fe、Mn)O<sub>3</sub>钙钛矿, 经K改性、高温还原后用于CO加氢反应, 采用XRD、XPS、SEM、CO-TPD、BET等手段对催化剂进行了系统表征。结果表明, 在CO加氢反应中, 具有典型钙钛矿晶体结构的LaMO<sub>3</sub>催化剂削弱了碳链增长能力, 产物分布明显改善; 经600℃、H<sub>2</sub>气氛还原、添加2%K改性的K/LaFeMnO<sub>3</sub>催化剂样品, 初级烯烃二次反应受到抑制, O/P值达4.98, C<sub>2</sub>=-C<sub>4</sub>=占总烃含量的53.68 wt%, C<sub>4</sub>+烃的生成受到明显抑制, 产物组成偏离A-S-F分布。

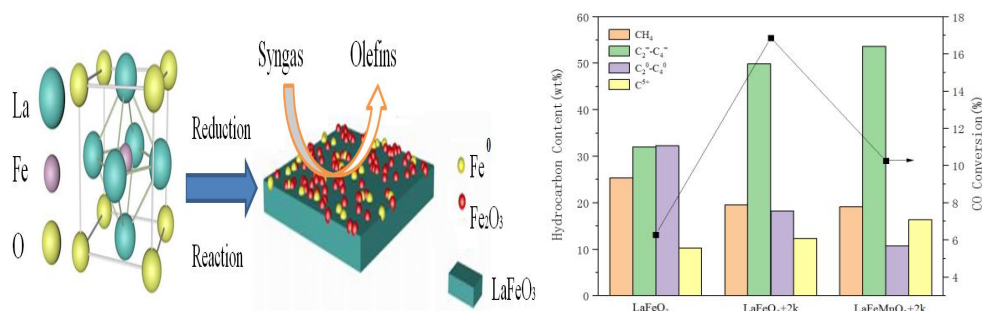


Fig. 1 Activity of K promoted LaBO<sub>3</sub> perovskite catalyst in CO hydrogenation

Reaction conditions: H<sub>2</sub>/CO = 2, 320 °C, 2.0MPa, 1000 h<sup>-1</sup>.

关键词: Fe基钙钛矿; CO加氢; 低碳烯烃; 产物分布

### 参考文献

- [1] Sheshko, T.F., et al., Carbon Oxide Hydrogenation over GdBO<sub>3</sub> (B=Fe, Mn, Co) Complex Oxides: Effect of Carbon Dioxide on Product Composition. *Petroleum Chemistry*, 2020. 60(5): 571-576.
- [2] Tsounis, C., et al., Tuning the Selectivity of LaNiO<sub>3</sub> Perovskites for CO<sub>2</sub> Hydrogenation through Potassium Substitution. *Catalysts*, 2020. 10(4): 409-451.
- [3] Sheshko, T.F., et al., Carbon Monoxide Hydrogenation over Gd(Fe/Mn)O<sub>3</sub> Perovskite-Type Catalysts. *Petroleum Chemistry*, 2019. 59(12): 1307-1313.
- [4] Gao, S., et al., Synthesis of higher alcohols by CO hydrogenation over catalysts derived from LaCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites: Effect of the partial substitution of Co by Mn. *Fuel*, 2020. 261: 116415
- [5] Abbas, M., et al., Hierarchical porous spinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe, Zn, Ni and Co) nanoparticles: Facile synthesis approach and their superb stability and catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020. 45(18): 10754-10763

# Z型多级孔WO<sub>3</sub>/FePc复合材料的可控制备及其光催化CO<sub>2</sub>转化性能研究

李玉冰<sup>1</sup>胡彦杰<sup>2</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海市徐汇区梅陇路 130 号, 200237

Email: 18816932837@163.com

## 摘要正文:

人工光合作用能够用来缓解温室效应和生产高附加值的燃料,被认为是解决日益严重的环境问题和能源危机的最有前景的手段之一。目前,光催化剂效率普遍低下是限制其广泛应用的最大挑战。与传统异质结构催化剂相比,Z型光催化剂具有更强的催化氧化还原能力和电子空穴分离效率的特点,能够有效提高光催化CO<sub>2</sub>转化效率,因而成为该领域研究的热点。WO<sub>3</sub>具有2.4~2.8V的窄带隙和稳定的物理化学性质,对太阳光具有较宽的吸收波段,所以被认为是最有前途的半导体催化剂之一。然而,WO<sub>3</sub>存在比表面积小,电荷分离效率低,可见光区响应有限等缺点。因此,本工作采用喷雾热解技术以SiO<sub>2</sub>为模板精准构筑了孔径均一的多级孔WO<sub>3</sub>,在提高了其比表面积的同时,极大地增加了活性位点数目。同时,通过静电自组装的方式将FePc均匀分散在多孔WO<sub>3</sub>表面,成功合成了Z型WO<sub>3</sub>/FePc复合材料。由于Z型电荷转移机制的优势,以及较强界面结合作用下电子迁移效率的极大提升,使得目标样催化CO<sub>2</sub>-to-CO以及CO<sub>2</sub>-to-CH<sub>4</sub>的光还原效率提高了5倍以上。本工作使用一种简单,快速,可连续的方法制备出了高效的多级孔WO<sub>3</sub>/FePc的Z型光催化剂,为Z型WO<sub>3</sub>光催化剂实现商业化提供了一种新的见解。

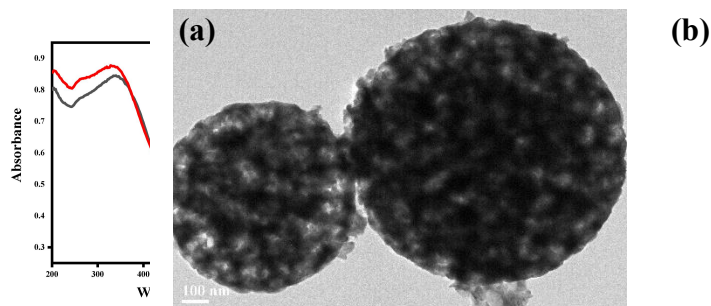


Fig1. (a) TEM of porous WO<sub>3</sub> prepared by spray pyrolysis, (b) UV-visible spectrum.

关键词: 喷雾热解技术; 多级孔WO<sub>3</sub>/FePc; Z型光催化剂; 人工光合作用

## C1分子与NiO载氧体表面在化学链过程中内在相互作用研究

张金鹏<sup>1</sup>, 高红凤<sup>1</sup>, 袁妮妮<sup>1</sup>, 王强<sup>1</sup>, 吴玉花<sup>1</sup>, 孙彦丽<sup>2</sup> 白红存<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 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,

<sup>2</sup> 北京新能源技术研究院, 北京 102300

\* E-mail: hongcunbai@gmail.com, hongcunbai@nxu.edu.cn; Tel.: +86-951-2062008

### 摘要正文:

实现化学链技术过程强化地关键是了解各种活性分子与载氧体之间的相互作用, 并达到调控的目的。C1分子在化学链过程中起非常重要的作用, 可是到目前仍然对C1分子在Ni基氧载体表面吸附机理方面缺乏系统深入的研究。本研究利用密度泛函理论计算, 探究C1分子与Ni基载氧体表面在化学链过程中的内在相互作用。其中C1分子是有一个碳元素组成的分子主要包括CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OH、HCHO和HCOOH等。综合考虑C1分子的不同吸附构型和NiO表面的不同吸附位点, 共构建36种吸附模型用于研究, 并且得到C1分子在NiO表面稳定构型的结构特征。用独立梯度模型(IGM)方法直观研究C1分子在NiO表面的相互作用位点、类型和强度。利用能量分解分析(EDA)方法定量地分析C1分子与NiO表面相互作用的性质。

**关键词:** 镍基载氧体; 化学链; C1分子; 分子模拟; 密度泛函

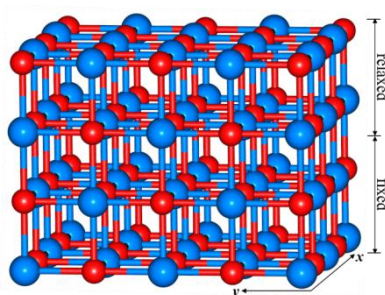


Fig. 1. The slab model of NiO (001) surface.

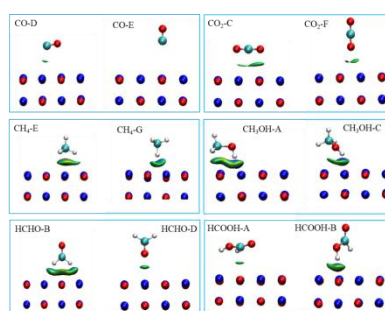


Fig. 2. IGM analysis of C1 molecules on the NiO surface.

Notes: the red and blue balls denote the oxygen and atoms, respectively.

### 参考文献

- [1] L. Zeng, Z. Cheng, J. A. Fan, L. S. Fan, & J. Gong, Metal oxide redox chemistry for chemical looping processes. *Nature Reviews Chemistry*, 2(11) (2018) 349-364.
- [2] J. Adánez, A. Abad, T. Mendiara, P. Gayán, L. F. De Diego, & F. García-Labiano, Chemical looping combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 65 (2018) 6-66.
- [3] J. Fan, H. Hong, L. Zhu, Z. Wang, & H. Jin, Thermodynamic evaluation of chemical looping combustion for combined cooling heating and power production driven by coal. *Energy Conversion and Management*, 135 (2017) 200-211.
- [4] X. Cai, X. Wang, X. Guo, & C. G. Zheng, Mechanism study of reaction between CO and NiO (001) surface during chemical-looping combustion: Role of oxygen. *Chemical Engineering Journal*, 244 (2014) 464-472.
- [5] Y. Feng, & X. Guo, Study of reaction mechanism of methane conversion over Ni-based oxygen carrier in chemical looping reforming. *Fuel*, 210 (2017) 866-872.

## 化学链气化过程中煤灰及其氧化物对载氧体的影响

高振东<sup>1</sup>, 安阳<sup>1</sup>, 刘永卓<sup>1</sup>, 郭庆杰<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> 青岛科技大学化工学院清洁化工过程山东省重点实验室, 山东省 青岛 266042

<sup>2</sup> 宁夏大学煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏省 银川 750021

\*Email: qingjie\_guo@163.com

### 摘要正文:

以水蒸气为气化剂, 以锰矿石(主要成分为 $MnO_2$ )和 $Fe_4Al_6(Fe_2O_3:Al_2O_3)$ 质量比4:6为载氧体, 以昭通褐煤制备煤灰, 以氧化物颗粒模拟煤灰中的氧化物, 在高温流化床中研究了煤灰及其氧化物对化学链气化过程中载氧体反应性能及结构的影响。结果表明:(1)对锰基载氧体的影响:随着煤灰添加量的增加,碳转化率先变大后减小,合成气产量先减少后增多;通过添加不同煤灰中的氧化物发现 $CaO$ 和 $Fe_2O_3$ 组分促进了反应进行, $MgO$ 极大地影响了载氧体的活性, $SiO_2$ 则影响不大。主要原因为加入 $CaO$ 高温反应生成了 $Ca_2Mn_2O_5$ ,发挥催化作用<sup>[1]</sup>, $Fe_2O_3$ 则作为活性组分充当了载氧体的作用, $MgO$ 则是生成 $MgSiO_3$ 等物质造成了载氧体表面的烧结。(2)对铁基载氧体的影响:随着煤灰添加量的增多,碳转化率和合成气产量都是先增多后减少;通过添加不同煤灰中的氧化物发现 $CaO$ 较大的提高了合成气产量,但降低了碳转化率, $MgO$ 则产生了较大的不利影响, $SiO_2$ 则产生了较小的不利影响。因为加入 $CaO$ 可以促进煤焦的气化反应<sup>[2]</sup>,但是生成的钙铝氧化物造成载氧体的烧结,加入 $MgO$ 则是生成 $MgFeAlO_4$ ,造成载氧体的严重烧结,加入 $SiO_2$ 反应生成 $Fe_2SiO_4$ 造成了较小的不利影响。

**关键词:** 化学链气化; 流化床; 载氧体; 煤灰; 氧化物

### 参考文献

- [1] Wu J, Bai L, Tian H, et al. Chemical looping gasification of lignin with bimetallic oxygen carriers [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 93:102897.
- [2] 熊杰, 周志平, 许慎启, 等. 碱金属对煤热解和气化反应速率的影响[J]. *化工学报*, 2011, 62(1):192-198.

## 低阶煤显微组分镜质组的化学链气化:产物分布及动力学分析

张博<sup>a</sup>, 郭伟<sup>a</sup>, 伍松<sup>a</sup>, 杨伯伦<sup>a</sup>, 吴志强<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> 西安交通大学化学工程与技术学院, 陕西 西安, 710049

<sup>b</sup> 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

\*Email: zhiqiang-wu@mail.xjtu.edu.cn

### 摘要正文:

煤炭的常规利用引发的一系列环境污染包括温室气体效应日趋严重, 寻求清洁可替代能源和高效清洁转化技术迫在眉睫。虽然可再生能源正受到越来越多的关注, 但在未来几十年, 煤仍是所有化石燃料中一个很好的可利用能源。如何实现煤炭的清洁高效利用已成为研究的首要目标。化学链燃烧(Cheical looping combustion, CLC)利用载氧体中的晶格氧代替分子氧达到为燃料提供氧源实现燃烧的目的。整个过程中燃料不与空气直接接触, 可以实现CO<sub>2</sub>近零能耗的原位分离, 同时可以避免NO<sub>x</sub>等污染物的生成。基于化学链燃烧技术衍生出化学链气化技术(Cheical looping gasification, CLG)采用载氧体中的晶格氧代替纯氧或水蒸气等气化剂实现燃料的气化过程。载氧体在反应过程中既传递了晶格氧, 又传递了反应中的热量, 成为当前研究的热点。化学链气化技术作为一种新型的热化学转化技术, 为煤炭的清洁和高效利用提供了一种新的解决方案。该工艺解决了传统气化工艺制氧成本高、煤碳综合利用率低、合成气成分难以控制的问题。煤的化学链转化研究已经取得了很大的进展, 但相关的研究都是基于煤的整体组分, 对煤显微组分的化学链气化研究较少。另一方面, 煤化学链气化的动力学主要集中于宏观动力学的研究, 缺乏气相产物生成动力学, 通过开展气相产物生成动力学的研究对分析反应机理和反应器设计具有重要意义。本研究通过热重和在线质谱联用, 探讨了升温速率和载氧体(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)掺混比例对产物分布的影响。煤镜质组慢速升温化学链气化结果表明, 主要失重区间为400 °C ~600 °C。煤镜质组的化学链气化显著降低了反应的平均活化能, 均低于镜质组单独热解过程的平均活化能448.69 kJ·mol<sup>-1</sup>。气相产物以CO、CO<sub>2</sub>为主, 在升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>时, 生成CH<sub>4</sub>的活化能最高为21.353 kJ·mol<sup>-1</sup>, 生成CO的活化能最低为9.7333 kJ·mol<sup>-1</sup>。

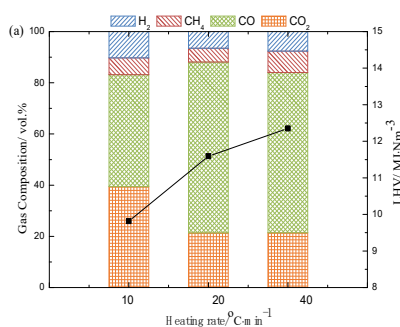


Fig. 1 Gaseous product distribution and low heating value of JZ and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at different heating rates

关键词: 化学链气化; 低阶煤; 镜质组; 产物分布; 动力学特性



# Ultrafine PdAg alloy nanoparticles anchored on NH<sub>2</sub>-functionalized TiO<sub>2</sub> nanosheet/rGO composite for efficient hydrogen release from formic acid

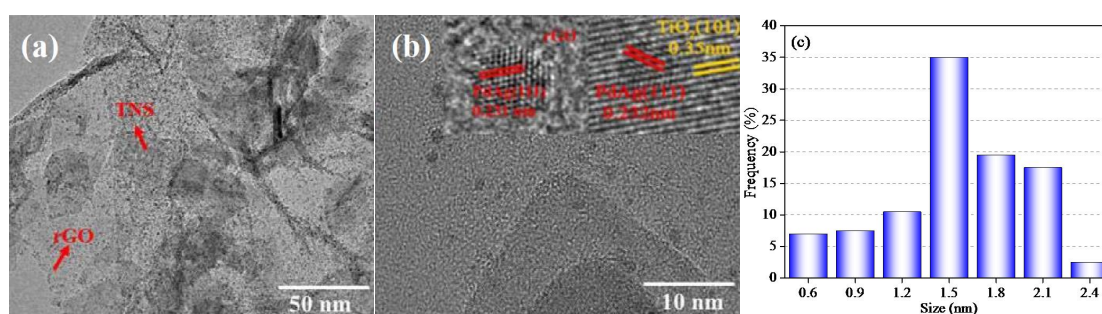
Xi Zhao<sup>1</sup>, Ping Dai<sup>2</sup>, Yuchao Yao<sup>1</sup>, Dongyan Xu<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, 266042

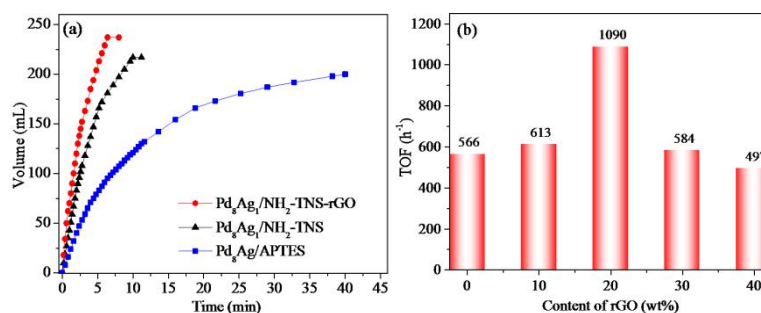
<sup>2</sup> College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266061

\*Email: xdy0156@qust.edu.cn

A 2D-2D titanium dioxide nanosheet-reduced graphene oxide (TNS-rGO) composite with better electronic conductivity and hydrophilicity was prepared by hydrothermal method. The as-obtained TNS-rGO composite was further functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane to provide a large amount of -NH<sub>2</sub> groups on the surface for anchoring ultrafine PdAg alloy nanoparticles (Fig. 1a, c). The HRTEM image indicates the crystalline nature of anatase TiO<sub>2</sub> with the measured lattice spacing of 0.35 nm (Fig. 1b). The (111) facet of Pd<sub>8</sub>Ag<sub>1</sub> alloy was found to be intertwined with the (101) facet of TiO<sub>2</sub>, suggesting a strong anchoring interface. The Pd<sub>8</sub>Ag<sub>1</sub>/NH<sub>2</sub>-TNS-rGO catalyst exhibits an extremely higher TOF value of 1090 h<sup>-1</sup> that is almost 2 and 5 times higher than that of Pd<sub>8</sub>Ag<sub>1</sub>/NH<sub>2</sub>-TNS and Pd<sub>8</sub>Ag<sub>1</sub>/APTES, respectively (Fig. 2a). The Pd<sub>8</sub>Ag<sub>1</sub>/NH<sub>2</sub>-TNS-rGO catalyst reached the highest TOF value at 20 wt% rGO (Fig. 2b). Benefit from the well dispersed PdAg alloy nanoparticles, facilitated electron transfer from TNS-rGO to Pd and increased electron density of active sites, the Pd<sub>8</sub>Ag<sub>1</sub>/NH<sub>2</sub>-TNS-rGO catalyst exhibited extremely higher activity towards dehydrogenation of formic acid without adding any additives at 298 K.



**Fig. 1** TEM images of Pd<sub>8</sub>Ag<sub>1</sub>/NH<sub>2</sub>-TNS-rGO at different magnifications and alloy size distribution histogram.



**Fig. 2** (a) The plots of generated gas (CO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>) versus time and (b) TOF value of Pd<sub>8</sub>Ag<sub>1</sub>/NH<sub>2</sub>-TNS-rGO catalysts with different content of rGO.