文章编号：1008－8857(2022)01－0038－08　**DOI**: 10.13259/j.cnki.eri.2022.01.006

载氧体几何结构对固定床化学链燃烧影响的实验研究

蒋健侯，郭雪岩，霍官平，王志远，杨　帆
（上海理工大学 能源与动力工程学院，上海 200093）

摘　要：使用浸渍法制备了球形与拉西环两种内扩散性能不同的铜基载氧体颗粒，在小型固定床反应器上进行了甲烷化学链燃烧实验，分析了球形与拉西环载氧体颗粒在还原反应与氧化反应中的最大温升及所需时间。结果表明：在还原反应中，甲烷进气流量能同时对拉西环载氧体的反应速率与最大温升产生影响，在总流量较大时有必要控制甲烷与氮气进气流量比；在氧化反应中，拉西环载氧体最大温升高于球形载氧体，反应温度的增大对拉西环载氧体最大温升的提升效果优于球形载氧体。

关键词：化学链燃烧；固定床；拉西环；内扩散；甲烷
中图分类号：TQ052.6　　**文献标志码**：A

Experimental study on the effects of geometrical structure of oxygen carriers on chemical looping combustion in a fixed bed reactor

JIANG Jianyu，GUO Xueyan，HUO Guanping，WANG Zhiyuan，YANG Fan
(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Two kinds of copper-based oxygen carriers (OCs) with different geometrical structure (sphere and Raschig ring) were prepared with impregnation method and were used for chemical looping combustion (CLC) of methane in a lab-scale fixed bed reactor. The maximum temperature rise and the associated time of the OCs supporting on Raschig ring and spherical particles in the reduction and oxidation reactions were compared. The results showed that the flow rate of methane could affect the reaction rate and the maximum temperature rise of Raschig ring in the reduction reaction. It was necessary to control the flow ratio of methane to nitrogen when the large flow rate was adopted. In the oxidation reaction, the maximum temperature rise of Raschig ring was higher

收稿日期：2020－05－08
第一作者：蒋健侯(1993—)，男，硕士研究生。研究方向：固定床化学链燃烧技术。
E-mail：jiangjianyu1203@163.com
通信作者：郭雪岩(1964—)，男，教授。研究方向：固定床化学链燃烧技术。
E-mail：xyguo@usst.edu.cn

than that of spherical structure, and the effect of reaction temperature on the maximum temperature rise for Raschig ring was better than that of spherical particles.

Keywords: chemical looping combustion; fixed bed; Raschig ring; internal diffusion; methane

二氧化碳捕捉和存储 (CCS) 是一个涉及二氧化碳内分离的过程，大多数的 CCS 技术在分离二氧化碳阶段会造成额外的能量耗损。在此背景下出现的化学链燃烧 (chemical looping combustion，CLC) 技术显示了它的应用潜力和前景，它通过固体载氧体与燃料及空气的交替氧化–还原反应使得二氧化碳与其他燃烧产物 (氮气和未使用的氧气) 分离，因此不需要消耗额外能量[1–4]。CLC 的固定床反应器方案中载氧体颗粒静止不动，燃料/空气交替还原/氧化颗粒；而在流化床方案中两个反应器间的颗粒输送需要额外的能量，在出口热气体中分离颗粒需要旋风分离器，这使得过程更为复杂。在此过程中，颗粒磨损在所难免，其产生的细小颗粒也必须在高温下去除。固定床可以有效避免这些问题[5]。

基于固定床反应器的化学链燃烧是近几年出现的一个新思路。2007 年，Noorman 等[6]首次在固定床上进行了化学链燃烧实验，并验证了该技术的可行性。2008 年，Xiao 等[7]利用固定床反应器在 CO 和 N_2 气氛下测试了钙基载氧体的还原反应动力学，同年 Song 等[8]在固定床上基于钙基载氧体进行了甲烷的燃烧实验，分析了反应生成的二氧化硫、一氧化碳、氢气等气体浓度。2010 年，Noorman 等[9]基于铜基载氧体进行了燃烧实验，进一步证实了固定床可用于化学链燃烧实验中。Hamers 等[10–11]对填充床氧化还原反应周期性切换的性能进行了研究。Dong 等[12]也在固定床上研究分析了载氧体与氯化氢反应的热力学性质。Guo 等[13–14]在固定床上先后进行了镍基载氧体化学链甲烷重整反应实验、大颗粒载氧体固定床化学链燃烧实验。此外，Noorman 等[15]也提出了适用于固定床的颗粒模型和反应器模型。张岩等[16]基于有效参数法，研究了颗粒不同内部结构参数对反应特性的影响。

在固定床化学链燃烧过程中，球形大颗粒载氧体的内部扩散阻力较大，会对整个床层的总反应速率产生影响。Guo 等[17]基于 Chimera 网格的计算流体力学（CFD）方法，研究了均匀球形大颗粒载氧体内部扩散对反应速率与温度的影响，同时模拟了蛋壳型结构的内扩散反应，证实了蛋壳型相对均匀型具有更好的内部扩散能力。尹靖等[18]在固定床上研究了均匀型与蛋壳型两种不同活性物质分布对镍基载氧体反应特性影响，张岩等[19]进一步利用铜基载氧体，研究了不同厚度蛋壳型与均匀型对反应特性的影响，研究结果证实了使用蛋壳型分布的载氧体能更有效地减小内部扩散阻力。郭雪岩等[20]采用有限速率模型对 CuO/Al_2O_3 结构化载氧体颗粒化学链燃烧进行了数值模拟。

减小颗粒内部扩散阻力不仅可以通过改变活性物质分布的方式，也可以通过改变颗粒结构来实现。而薄壁拉西环这种结构就能够有效解决球形大颗粒内部扩散阻力大的问题。基于这个思路，本文使用浸渍法制备球形与拉西环铜基载氧体颗粒，以甲烷为还原气，在固定床上进行化学链燃烧实验，着重研究和对比球形与拉西环载氧体颗粒在还原反应与氧化反应的最大温升随时间的变化。

1　实验部分

1.1　实验材料

图 1 为实验所用的两种氧化铝载氧体。两种结构的特征长度相同，球形载氧体直径为 6 mm，拉西环载氧体高度为 6 mm，内、外径分别为 3、6 mm。甲烷纯度 (体积分数) 为 99.9%，氮气为工业氮 (纯度 99.5%)，空气为高纯空气。

1.2　制备氧化铜/氧化铝载氧体颗粒

本文采用浸渍法制备氧化铜/氧化铝载氧体颗粒。具体制备过程为：将氧化铝浸渍于 $Cu(NO_3)_2·3H_2O$ 溶液中静置 6 h，接着放入干燥箱干燥 12 h，最后置于 400 ℃ 的马弗炉中焙烧 4 h，

(a) 球形

(b) 拉西环

图 1 不同结构的载氧体

Fig. 1 Carriers with different structure

使其完全氧化。重复上述操作数次得到氧化铜/氧化铝载氧体。本实验保证固定床内装填的球形与拉西环载氧体总活性物质负载量均为 7.14 g。

1.3 实验装置与步骤

该实验台主要包括供气系统、气体混合预热系统、固定床反应器系统、数据采集系统以及冷凝干燥系统。固定床反应器长度为 300 mm，直径为 30 mm；质量流量计采用 Seven Star 的 D08–1F 型流量显示仪；数据采集系统使用上海工宝电器有限公司的 8132R 型温度采集仪。图 2 为固定床系统示意图。

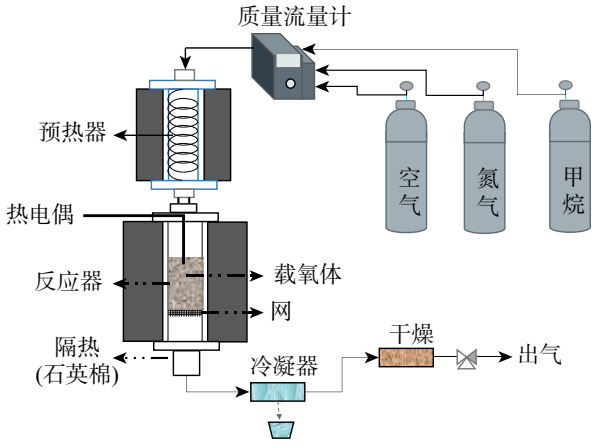


图 2 固定床系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the fixed bed reactor system

本实验在小型固定床上进行。首先装填 10 cm 高的氧化铜/氧化铝载氧体颗粒，并监测该载氧体活性段的温度。床层的空隙率是指填料层中颗粒间体积与整个填料层体积之比。空隙率计算式为

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_S} \quad (1)$$

式中：ε为床层空隙率；ρ_B为颗粒堆积床层的堆积密度；ρ_S为颗粒堆积床层的表观密度。

经测算，球形载氧体填充的床层空隙率约为 44%，拉西环载氧体填充的床层空隙率则为 57%。

为保证气体到达载氧体活性段时流态达到稳定，以便排除入口效应造成的实验误差，在活性段前、后均装填了一定高度的惰性氧化铝。为观察分析活性段温度，使用热电偶同时测量活性段 3 个特定点的温度，这 3 个测温点将高度为 10 cm 的活性段均匀分成 4 部分，分别位于活性段 2.5、5.0、7.5 cm 处。颗粒装填高度及测温点位置如图 3 所示。

装填完毕后，在氮气气氛下将反应器温度上升至所需温度。当温度稳定后通入甲烷进行还原反应，还原反应结束后，切换到氮气气氛下吹扫以排除多余的甲烷，使管道内不存在任何参与反应的气体。再通入压缩空气（氧气体积分数为 21%）进行载氧体的氧化再生。氧化结束后，再次切换到氮气气氛下吹扫一段时间后进行下一组循环实验。甲烷、氮气、氧气均经过气体预热器加热到预定温度后进入固定床反应器，以保证每次氧化还原反应循环前的进口温度一致，避免对实验造成误差。

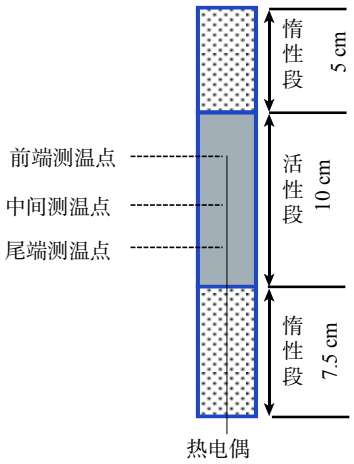


图 3　颗粒装填高度及测温点位置

Fig. 3　Particles filling height and temperature measuring points

2　实验结果与讨论

2.1　还原反应

2.1.1　甲烷进气流量

铜基载氧体颗粒与甲烷发生的还原反应是一个放热过程，但它的放热量远低于铜基载氧体颗粒与氧气发生的氧化反应。当甲烷含量过多时，通过色谱仪测定分析出口气体，发现尾气中存在氢气、一氧化碳等气体。这可能是甲烷发生了裂解反应，使载氧体颗粒出现积碳现象，从而阻止气体进入颗粒内部，大大降低了还原反应效率，因此研究不同甲烷进气流量对还原反应的影响有着明显意义。

本节实验设定温度为 600 ℃，仅改变甲烷进气流量。图 4 为球形与拉西环载氧体颗粒分别在 1.0、2.5 $L\cdot min^{-1}$ 这两个较小的甲烷进气流量下进行的还原反应的温升随时间的变化。拉西环载氧体比表面积约是球形载氧体的 1.5 倍，且相较于球形载氧体而言，甲烷气体更容易扩散进入拉西环载氧体颗粒内部，所以单位时间内与甲烷气体接触的活性物质更多，因此在相同的甲烷流量下，拉西环载氧体的最大温升高于球形载氧体。当甲烷进气流量从 1.0 $L\cdot min^{-1}$ 变为 2.5 $L\cdot min^{-1}$ 时，甲烷进气流量的增大使得反应更加剧烈，大大缩短了反应时间，因此两种结构达到最大温升所需时间均明显缩短。拉西环载氧体的最大温升也随之增大，而球形载氧体并未出现此现象。拉西环载氧体相对于球形载氧体而言内扩散更容易，当甲烷进气流量较小时，增大甲烷进气流量，甲烷气体能在更短时间向拉西环内部扩散，从而与更多的活性物质发生反应放出热量。

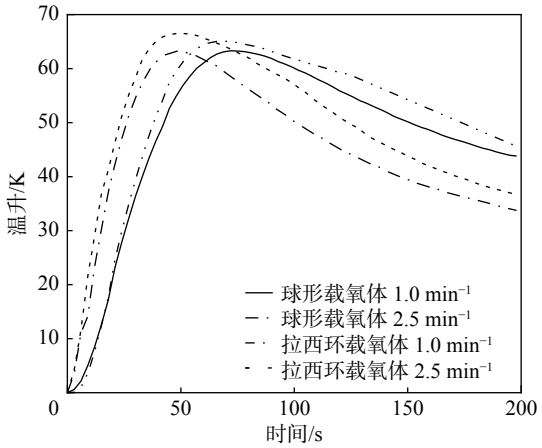


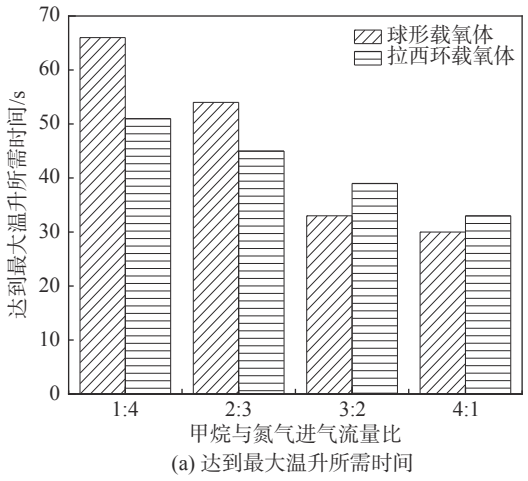
图 4　不同甲烷进气流量下还原反应温升

Fig. 4　Temperature rise in the reduction reaction at different methane flow rates

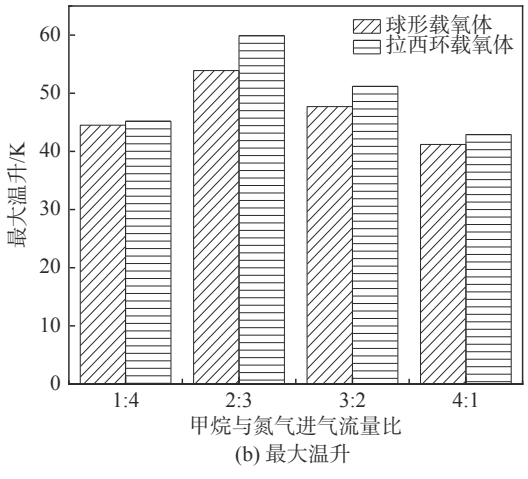
2.1.2　甲烷与氮气进气流量之比

本节实验改变甲烷与氮气进气流量比，反应温度仍设为 600 ℃ 不变，保证甲烷与氮气的总流量 5 $L\cdot min^{-1}$ 不变。本节实验使用 4 种不同进气流量比进行实验，甲烷与氮气进气流量比依次为 1:4(甲烷 1 $L\cdot min^{-1}$+氮气 4 $L\cdot min^{-1}$)、2:3(甲烷 2 $L\cdot min^{-1}$+氮气 3 $L\cdot min^{-1}$)、3:2(甲烷 3 $L\cdot min^{-1}$+氮气 2 $L\cdot min^{-1}$)、4:1(甲烷 4 $L\cdot min^{-1}$+氮气 1 $L\cdot min^{-1}$)。图 5(a) 为两种结构在不同进气流量比下达到最大温升所需的时间。拉西环载氧体内扩散更容易，因此，虽然两种结构的反应所需时间均明显缩短，但在相同进气流量比下，拉西环载氧体所需时间明显小于球形载氧体。同时，提高甲烷与氮气进气流量比可以增大甲烷浓度梯度，内扩散质量通量正比于浓度梯度。球形载氧体的内扩散阻力远大于拉西环载氧体，所以提升甲烷与氮气进气流量比可以显著提升球形载氧体颗粒内扩散效果，而拉西环载氧体内扩散性能本身就优越，提升甲烷与氮气进气流量比并不能显著改善其内扩散性能。这也是图 5 中甲烷与氮气进气流量比增大对球形载氧体提升效果优于拉西环载氧体的原因。图 5(b) 为球形、拉西环载氧体颗粒在不

同甲烷与氮气进气流量比下能达到的最大温升。在甲烷进气流量较大时，提高甲烷与氮气进气流量比虽然会使得反应进程加快，但最大温升却并未呈现一直增大的趋势，而是出现了先增大后减小的趋势。这是因为在相对充足的甲烷气氛下，随着甲烷浓度的增大，气体更容易向颗粒内部扩散，反应更加充分，所以最大温升会增高。当甲烷浓度继续增大，会使得甲烷过量，多余的甲烷不仅不能与活性物质反应，反而还会发生裂解反应造成积碳，影响反应进行。所以当甲烷浓度较大时，最大温升不会升高，反而会降低。因此，在总流量较大时，有效控制甲烷浓度显得十分有必要。此外，由于拉西环载氧体内扩散性能优于球形载氧体。从图 5 中明显可看出，不管在何种浓度下，拉西环载氧体最大温升始终高于球形载氧体。



(a) 达到最大温升所需时间



(b) 最大温升

图 5 不同甲烷与氮气进气流量比下最大温升与时间

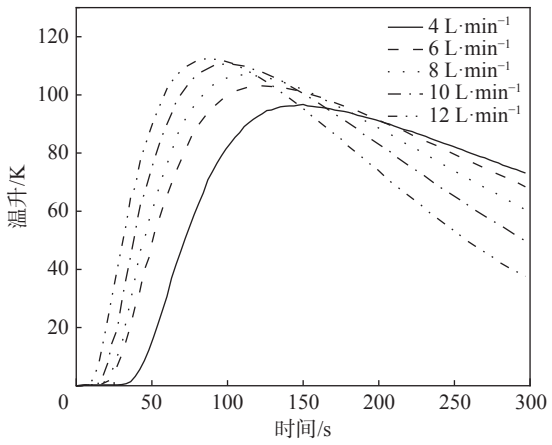
Fig. 5 Maximum temperature rise and associated time under different flow ratios of methane and nitrogen

2.2 氧化反应

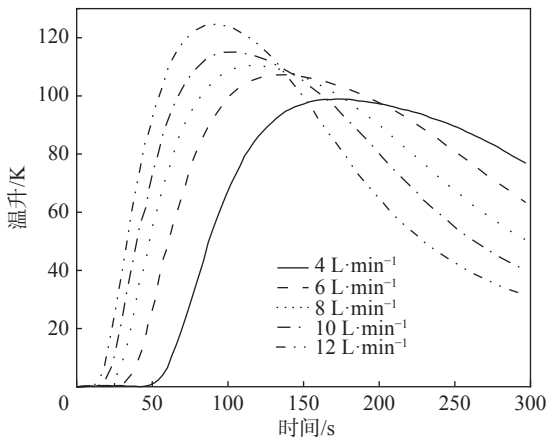
2.2.1 空气进气流量

铜基载氧体在化学链燃烧中的氧化反应是一个强放热过程，它的放热量远高于还原反应，在整个还原氧化循环反应中氧化反应的放热量占主要地位，因此研究载氧体氧化反应显得尤为重要。还原反应结束后，切换到氮气气氛下吹扫一段时间再通入气体进行氧化再生作用，这样就完成了一个循环反应。

化学链燃烧需先进行还原反应再进行氧化反应，因此本节实验中先通入相同甲烷进气流量以保证载氧体颗粒被充分还原，再通入不同流量的空气，反应温度仍为 600 ℃ 不变。图 6 为球形



(a) 球形载氧体



(b) 拉西环载氧体

图 6 不同空气进气流量下氧化反应温升随时间的变化

Fig. 6 Temperature rise in the oxidation reaction at different air flow rates

与拉西环载氧体在不同空气进气流量下中间测温点处氧化反应进行 300 s 内的温升随时间的变化。由图中可知，球形与拉西环载氧体的最大温升随着空气进气流量的增大均明显提高，但增速放缓。因此，增大空气进气流量虽然能有效增加两种结构的放热量，但效果逐渐减弱；两种结构的载氧体颗粒达到最大温升所需时间也随着空气进气流量的增大而缩短。

尽管两种结构整体趋势大致相似，但仍可从图 6 中看出差异：12 L·min^{-1} 时拉西环载氧体最大温升已达 121.6 ℃，而球形载氧体最高温升仅为 112.4 ℃；在其他空气进气流量下，拉西环载氧体的最大温升也高于球形载氧体。这可能是因为氧化反应是个强放热反应，并且拉西环结构与氧气接触面积更大，更多的活性物质与氧气接触反应，所以拉西环结构放出的热量远多于球形载氧体。

固定床的轴向温度分布取决于局部反应速率、颗粒内部的导热和床层间隙的对流传热 3 种因素的影响，其中局部反应速率又受颗粒内部气体组分扩散和颗粒间气体对流影响。以上 3 种因素相互制约，在不同操作条件下整个床层的传热过程由不同的因素主导。图 7 显示了两种结构的载氧体分别在较小空气进气流量（6 L·min^{-1}）和较大空气进气流量（10 L·min^{-1}）下，3 个测温点氧化反应温升随时间的变化。从图中可以看出，球形载氧体与拉西环载氧体在不同空气进气流量下，轴向温度分布明显不同。出现这种现象的原

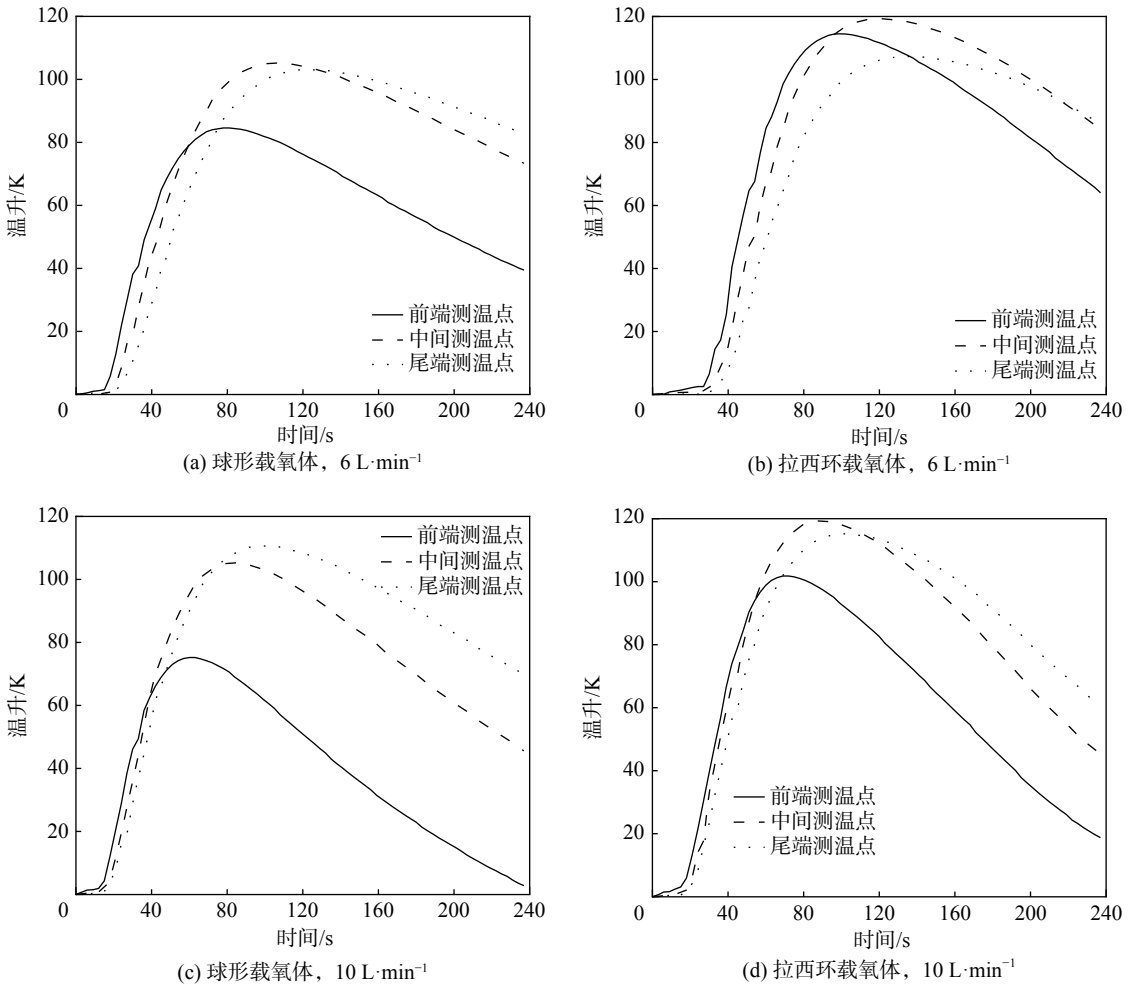


图 7　不同测温点氧化反应温升随时间的变化

Fig. 7　Temperature rise in the oxidation reaction with time at different temperature measuring points

因主要在于，尽管这两种结构的载氧体颗粒在固定床内的填充高度一致，但由于结构不同使得它们在固定床内的堆积程度明显不同，拉西环载氧体填充的床层空隙率约为 56%，远大于球形载氧体 44% 的空隙率。固定床在装填颗粒后，颗粒的不均匀分布会造成壁效应和沟流现象。对于实验规模的小直径比固定床而言，壁效应的显著性和流动的不均匀性会更加严重，而造成小直径比固定床壁效应的主要原因是壁面附近较高的空隙率。拉西环壁面附近的空隙率大于球形载氧体壁面附近，因此壁效应对拉西环载氧体的影响更大。当空气进气流量较小(6 L·min^{-1})时，拉西环载氧体尾端沿轴向气体流动方向的热损失比球形载氧体的严重，从上游携带热量的气体大部分沿着壁面流过，这可能造成拉西环载氧体尾端与中间最大温升差值大于球形载氧体。而当空气进气流量增大到 10 L·min^{-1} 后，壁效应影响减弱，拉西环载氧体尾端与中间测温点最大温升差值明显减小。

2.2.2 反应温度

化学链燃烧是一个还原氧化反应的循环，还原反应的温度会影响载氧体的还原性能，所以氧化反应的温度也会影响载氧体性能。本文主要从温度方面入手，考虑到电子还原反应放出的热量远小于氧化反应，因此有必要研究不同氧化温度对两种载氧体结构最大温升的影响。本节实验中保证空气进气流量为 8 L·min^{-1}，研究氧化反应温度在 500～700 ℃之间的最大温升。图 8 给出了两种结构不同氧化反应温度下的最大温升。在相同的氧化反应温度下，拉西环载氧体颗粒最大温升均高于球形载氧体颗粒。随着氧化反应温度的提高，球形载氧体最大温升从最初的 96.8 ℃上升至 117.1 ℃，拉拉西环载氧体最大温升也从 99.2 ℃ 上升至 124.3 ℃。可以很明显地看出：球形载氧体与拉西环载氧体的最大温升均明显升高。同时，在 500～700 ℃ 的氧化反应温度下，随着氧化反应温度的升高，拉西环载氧体与球形载氧体的最大温升差值增大，这表明增大氧化反应温度对拉西环载氧体最大温升的提升效果优于球形载氧体。

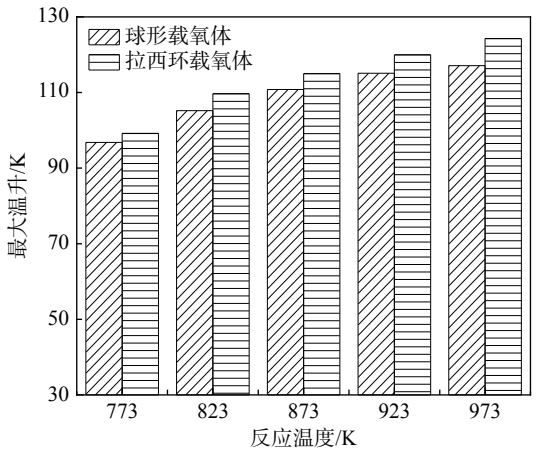


图 8 不同氧化反应温度下的最大温升

Fig. 8 Maximum temperature rise at different oxidation temperature

3 结 论

本文利用小型固定床，对球形与拉西环两种内扩散性能不同的载氧体结构进行了化学链燃烧实验，研究它们在还原反应与氧化反应中的传热特性，获得如下结论：

(1)在还原反应中，随着甲烷进气流量增大，两种结构载氧体颗粒反应所需时间均明显缩短，拉西环载氧体的最大温升也随之提高。当总流量较大且恒定时，增大甲烷与氮气进气流量比会使最大温升先增大后减小，因此在总流量较大时控制甲烷与氮气进气流量比显得尤为重要。

(2)在氧化反应中，拉西环载氧体最大温升明显高于球形载氧体，拉西环载氧体装填的床层空隙率与球形载氧体不同，使得两者轴向温度分布明显不同。两种结构的最大温升均随反应温度的增大而提高，但反应温度的增大对拉西环载氧体最大温升的提升效果优于球形载氧体。

参考文献：

[1] LIU X Y, ZHANG H, HONG H. Reduction kinetics of Fe-based oxygen carriers using syngas in a honeycomb fixed-bed reactor for chemical-looping combustion[J]. Journal of Thermal Science, 2020, 29(1): 13 − 24.

[2] ADÁNEZ J, ABAD A. Chemical-looping combustion: status and research needs[J]. Proceedings of the

Combustion Institute, 2019, 37(4): 4303 − 4317.

[3] JIANG S X, SHEN L H, WU J, et al. The investigations of hematite-CuO oxygen carrier in chemical looping combustion[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 132 − 142.

[4] 李俊, 郭雪岩. CuO/Al_2O_3 作为载氧剂的流化学链化多燃烧数值模拟 [J]. 上海理工大学学报, 2012, 34(1): 59 − 64.

[5] GARCÍA-LABIANO F, DE DIEGO L F, ADÁNEZ J, et al. Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(3): 851 − 862.

[6] NOORMAN S, VAN SINT ANNALAND M, KUIPERS. Packed bed reactor technology for chemical-looping combustion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(12): 4212 − 4220.

[7] XIAO R, SONG Q L. Characterization and kinetics of reduction of $CaSO_4$ with carbon monoxide for chemical-looping combustion[J]. Combustion and Flame, 2011, 158(12): 2524 − 2539.

[8] SONG Q L, XIAO R, DENG Z Y, et al. Chemical-looping combustion of methane with $CaSO_4$ oxygen carrier in a fixed bed reactor[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(11): 3178 − 3187.

[9] NOORMAN S, VAN SINT ANNALAND M, KUIPERS J A M. Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 92 − 97.

[10] HAMERS H P, GALLUCCI F, COBDEN P D, et al. CLC in packed beds using syngas and CuO/Al_2O_3: model description and experimental validation[J]. Applied Energy, 2014, 119: 163 − 172.

[11] HAMERS H P, ROMANO M C, SPALLINA V, et al. Comparison on process efficiency for CLC of syngas operated in packed bed and fluidized bed reactors[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 28: 65 − 78.

[12] DONG C Q, HUO X H, ZHANG J J, et al. Thermodynamic and experimental study on the reaction between oxygen carriers and chlorine hydride[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2010, 16(6): 537 − 541.

[13] GUO X Y, SUN Y L, YU Y, et al. Carbon formation and steam reforming of methane on silica supported nickel catalysts[J]. Catalysis Communications, 2012, 19: 61 − 65.

[14] GUO X Y, SUN Y L, LI R, et al. Experimental investigations on temperature variation and inhomo geneity in a packed bed CLC reactor of large particles and low aspect ratio[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 107: 266 − 276.

[15] NOORMAN S, GALLUCCI F, VAN SINT ANNALAND M, et al. A theoretical investigation of CLC in packed beds. Part 1: particle model[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(1): 297 − 307.

[16] 张岩, 郭雪岩, 朱张平. 基于有效参数法的固定床化学链燃烧数值模拟 [J]. 力学季刊, 2016, 37(2): 354 − 362.

[17] GUO X Y, ZHU Z P. CFD based modeling on chemical looping combustion in a packed bed reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 138: 303 − 314.

[18] 尹靖, 郭雪岩, 张岩. 活性物质分布对镍基载氧体固定床化学链燃烧的影响 [J]. 能源研究与信息, 2017, 33(1): 43 − 49.

[19] 张岩, 郭雪岩. 铜基载氧体颗粒活性物质分布对固定床化学链燃烧反应的影响 [J]. 能源与环境, 2016(6): 46 − 53.

[20] 郭雪岩, 祝俊, 杨帆. 结构化载氧体颗粒化学链燃烧内扩散影响模拟分析 [J]. 能源研究与信息, 2018, 34(3): 151 − 158, 181.