

# 铁基载氧体煤焦化学链气化模拟与分析

关 珺,何云龙,张 龙,何德民\*  
(大连理工大学化工学院,辽宁 大连 116024)

**摘要:**利用 Aspen Plus 流程模拟软件构建了煤焦化学链气化流程模型,包括空气反应器(AR)和燃料反应器(FR)等。在对上述模拟流程分析时发现,化学链气化流程中的载氧体存在着提供晶格氧和提供气化能量的作用,两者存在高度耦合。模拟结果表明,采用 Gibbs 自由能最小化方法所搭建的模型,可以准确预测气化产物的产率、产物组成等。同时进行了烟效率分析,发现借助在载氧体中掺杂惰性组分的方法可有效解决载氧体供氧和供能的耦合问题,有效提高冷煤气效率和烟效率,分别由 60.9%和 67.3%提升至 71.3%和 75.1%。此外,合成气中 H<sub>2</sub> 和 CO 含量分别由 18.1%和 64.6%提高到 22.1%和 75.0%。

**关键词:**化学链气化; Aspen Plus 模拟; 惰性组分

**中图分类号:**TK124

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)S2-0455-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.078

## Chemical looping gasification of coal coke with iron-based oxygen carriers: Simulation and analysis

GUAN Jun, HE Yun-long, ZHANG Long, HE De-min\*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** A model for a coal-coke chemical looping gasification process, including an air reactor (AR) and a fuel reactor (FR), is constructed through using Aspen Plus process simulation software. It is found in analyzing the simulated process that the oxygen carriers in the chemical looping gasification process plays the roles of providing lattice oxygen and supplying gasification energy, there exists a high coupling degree between two roles. The simulation results show that the model constructed by using Gibbs free energy minimization method can predict accurately the yield of the gasification products and product composition. An exergy efficiency analysis is performed on the process, suggesting that the coupling problem that the oxygen carriers supply both oxygen and energy can be solved effectively by doping inert components in the oxygen carriers. The efficiencies of cold coal gas and exergy can be effectively improved in this manner from 60.9% and 67.3% to 71.3% and 75.1%, respectively. In addition, the contents of H<sub>2</sub> and CO in syngas increase from 18.1% and 64.6% to 22.1% and 75.0%, respectively.

**Key words:** chemical looping gasification; Aspen Plus simulation; inert components

我国能源禀赋是富煤、贫油、少气,尽管近年来我国能源结构不断优化,煤炭消费比例不断下降,但煤炭消费依然占据主导地位。根据 2022 年公布的《BP 世界能源统计年鉴》,我国 2021 年的一次能源消费增长 7.1%,其中煤炭占比 54.7%,碳排放量增长 5.8%<sup>[1]</sup>。推进煤炭清洁高效利用对实现碳达峰和碳中和目标具有重要意义<sup>[2]</sup>。

煤气化技术是煤炭清洁高效利用的核心技术。化学链技术在气化领域的拓展和应用不仅丰富了化学链技术的内涵,也为能源的高效转化和清洁利用提供了新的途径。

化学链气化技术(CLG)原理是使用金属氧化物、钙钛矿等含氧化合物作为载氧体将气化过程分解为燃料反应器中以载氧体中的晶格氧代替分子氧实现固体燃料气化和失去晶格氧的载氧体在空气反应器氧化再次获得晶格氧 2 个过程,使气化工艺由

分子氧供氧的剧烈反应,变为由载氧体间接供氧反应,降低了烟损失,有利于实现能量的梯级利用和 CO<sub>2</sub> 的分离<sup>[3-5]</sup>。

在对 CLG 过程的能量研究过程中,大多研究采用部分燃料过度氧化<sup>[6-7]</sup>和提高 AR 到 FR 的热传输的方式<sup>[8-9]</sup>,但很明显的是前者在 CLG 过程中是不理想的。因此,为了防止燃料的过度氧化,在 CLG 过程中必须限制系统中的载氧体的用量,与此同时,还要保证在载氧的过程中获得足够的能量以满足系统的需求。当该过程的净热量释放为零(忽略热损失)时,CLG 便达到自热运行,即该过程中在不依赖外部加热的情况下最大限度地利用原料中的化学能。在实现自热运行过程中,尽管 CLG 系统中热量和氧的传递都是由载氧体在 2 个反应器之间的循环实现的,但很明显系统中热量和氧的传递都必须是独立控制的,因此这是一个无法避免的难题。

收稿日期:2025-03-14;修回日期:2025-07-17

作者简介:关珺(1974-),女,博士,副教授,研究方向为煤的清洁高效利用,guanjun@dlut.edu.cn;何德民(1977-),男,博士,工程师,研究方向为煤的清洁高效利用,通讯联系人,hedemin@dlut.edu.cn。

Ge 等<sup>[10]</sup>为实现自热运行采用惰性物质稀释载氧体,从而在实验过程中获得稳定的反应器温度。由于载氧体供氧和供热高度耦合,因此,CLG 过程中工艺条件对能量的影响较大,而国内外已发表的研究工作尚未有系统深入的研究。

本文中着眼于 CLG 过程中载氧体在燃料反应器中提供的供氧和供热 2 个高度耦合过程,使用 Aspen Plus 模拟软件构建 CLG 工艺模型,厘清工艺条件、载氧体、惰性物质等对能量的影响,进而服务于中试及以上规模 CLG 工艺设计与优化。

## 1 模型方法

使用 Aspen Plus 软件构建以下模型,模型建立在以下假设条件下<sup>[11]</sup>:模拟流程中所有单元均处于稳态运行;所有反应器均处于绝热状态;半焦中的灰分作为惰性组分,不参加任何反应;AR 的温度控制在 1 300℃。

煤热解半焦 CLG 工艺流程如图 1 所示。CLG 工艺流程分为 FR 和 AR 2 个反应单元,首先半焦与高温循环载氧体在 FR 内充分混合换热,同时发生气化反应,生成合成气,离开 FR 的还原态载氧体进入 AR 中发生氧化反应,实现载氧体的再生,在这个过程中,空气进入 AR 内,还原态载氧体被空气氧化,释放出大量热量,同时通过控制空气的用量来保证 AR 的温度在可控范围内。反应所产生的热量加热了反应后的空气以及氧化态载氧体,为氧化态载氧体提供了大量的显热,氧化态载氧体携带着这些显热进入 FR 内,为 FR 内的气化反应提供热量。

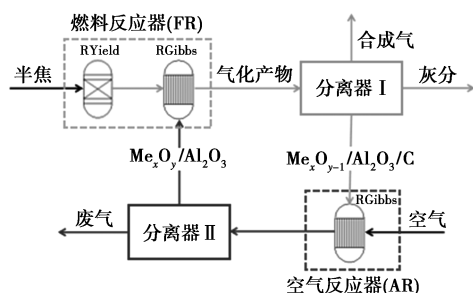


图 1 煤热解半焦化学链气化流程

工艺流程模型主要分为半焦气化单元、燃烧单元、分离单元 I 和 II 共 4 部分:①半焦气化单元,采用 RYIELD 和 RGIBBS 模块模拟半焦和载氧体混合换热过程以及氧化还原过程。②分离单元 I,采用 Cyclone 和 SSplit 模块模拟气固和固固的分离过程,实现合成气、灰分和还原态载氧体的分离过程。③燃烧单元,采用 RGIBBS 模块模拟还原态载氧体

被空气氧化再生过程。还原态载氧体与一定量的空气在 RGIBBS 模块中达到热力学平衡,从而实现氧化再生过程的模拟。④分离单元 II,采用 Cyclone 模块实现废气和氧化态载氧体的分离过程。

模拟气化原料采用白音华褐煤 500℃ 下热解半焦,工业分析和元素分析如表 1 所示。

表 1 半焦的工业分析和元素分析(质量分数) %

原料	工业分析			元素分析				
	A <sub>d</sub>	V <sub>d</sub>	FC <sub>d</sub> <sup>*</sup>	C <sub>d</sub>	H <sub>d</sub>	N <sub>d</sub>	S <sub>d</sub>	O <sub>d</sub> <sup>*</sup>
半焦	22.54	28.46	49.00	61.08	3.09	1.40	0.6	11.29

注: \* 通过差减法求得。

模拟采用的载氧体为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 惰性组分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

采用焓效率来评价流程的能量效率,忽略动能焓和势能焓,总焓由物理焓和化学焓组成。

半焦焓、气体焓和焓效率计算如下<sup>[12]</sup>:

$$E_{\text{char}} = \beta \cdot m \cdot LHV_{\text{char}} \quad (1)$$

$$\beta = 1.0437 + 0.1869H/C + 0.0617O/C + 0.0428N/C \quad (2)$$

式中, $E_{\text{char}}$ 为气化炉入口半焦的焓,MJ; $\beta$ 为半焦的焓与半焦低位热值之间的转换系数; $m$ 为半焦的质量,kg; $LHV_{\text{char}}$ 为焦炭的低位热值,MJ/kg; $C$ 为半焦干燥基碳的质量分数,%; $H$ 为半焦干燥基氢的质量分数,%; $N$ 为半焦干燥基氮的质量分数,%; $O$ 为半焦干燥基氧的质量分数,%。

对于气体的焓主要包括化学焓和物理焓 2 部分,计算公式如下:

$$E_{\text{gas}} = E_{\text{ch}} + E_{\text{ph}} \quad (3)$$

式中, $E_{\text{gas}}$ 为气体的焓,kJ; $E_{\text{ch}}$ 为化学焓,kJ; $E_{\text{ph}}$ 为物理焓,kJ。

气体的物理焓和化学焓可以由工况计算得到<sup>[13-14]</sup>。

冷煤气效率计算方式如下:

$$\eta_c = \sum E_i / (LHV_{\text{char}} \times m) \quad (4)$$

$$E_i = V_i \times Q_i \quad (5)$$

式中, $\eta_c$ 为化学链气化流程冷煤气效率,%; $E_i$ 为*i*组分的化学能,MJ; $V_i$ 为*i*组分的体积,m<sup>3</sup>; $Q_i$ 为各气体低位热值,MJ/m<sup>3</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧碳比对反应和流程能量的影响

基于上述模型,通过改变 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的用量改变 FR 中的氧碳比(O/C),探究 O/C 对 FR 温度、合成气组

成以及 AR 入口固体组成的影响,结果如图 2、表 2 所示。在 O/C 的增加过程中存在以下变化:FR 温度呈现出不断上升的趋势,且在增加过程中有拐点存在,在 O/C<2.26 时 FR 温度增长缓慢,O/C>2.26 时 FR 温度迅速增加(图 2);合成气中 H<sub>2</sub> 含量逐渐减小,CO 含量逐渐变大,CO<sub>2</sub> 含量先增后减,CH<sub>4</sub> 持续保持低含量(表 2);AR 入口固体组成中 FeO 含量不断增加,Fe 和残碳含量不断减少(表 2)。这是由于在低 O/C 情况下,高温载氧体所携带的氧和热量不足以支持半焦完全发生气化反应,导致 FR 温度处于较低水平,合成气中 CO 和 CO<sub>2</sub> 含量较低,同时在 O/C 增加过程中,高温载氧体所携带的能量被优先用于发生气化反应,导致在 O/C<2.26 时 FR 温度增长缓慢;当 O/C 达到 2.26 时,半焦已完全发生气化反应,AR 入口固体组成中残碳消失,此时 CO<sub>2</sub> 含量达到最大;在 O/C>2.26 时,高温载氧体所携带的能量被用于 FR 升温,导致 FR 温度增长变快,同时 FR 温度升高反应平衡向生成 CO 的方向移动,导致合成气中 CO 含量持续增大,CO<sub>2</sub> 含量下降。

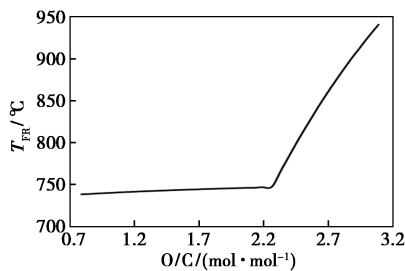


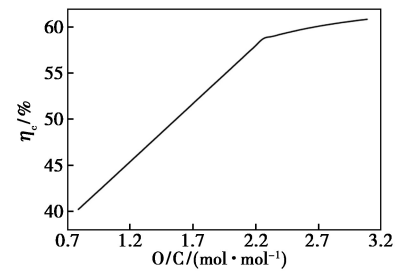
图 2 O/C 变化对燃料反应器温度的影响

表 2 O/C 变化对合成气组成和 AR 入口固体组成的影响

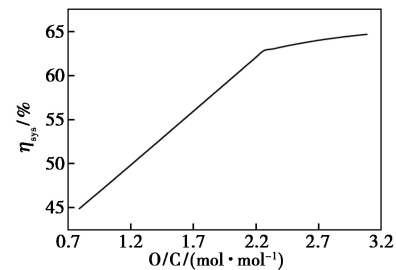
O/C/ (mol· mol <sup>-1</sup> )	合成气组成/%				AR 入口固体组成/%		
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C	FE	FeO
0.788	0.28820	0.56121	0.00620	0.14439	0.48131	0.48516	0.03353
1.260	0.25078	0.59317	0.00456	0.15149	0.26745	0.39497	0.33758
1.732	0.22198	0.61764	0.00349	0.15689	0.11954	0.33228	0.54818
2.263	0.19671	0.63921	0.00265	0.16143	0	0.28058	0.71942
2.675	0.19503	0.66695	1.75×10 <sup>-4</sup>	0.13785	0	0.14294	0.85706
3.088	0.19184	0.68479	2.81×10 <sup>-5</sup>	0.12334	0	0.04622	0.95378

探究了氧碳比对冷煤气效率和烟效率的影响,如图 3 所示。结果表明,随着 O/C 的增加,冷煤气效率[图 3(a)]和烟效率[图 3(b)]都持续增加,在 O/C=2.26 时存在拐点,在 O/C<2.26 时增长较快,O/C>2.26 时增长变慢。这是由于在计算烟效率和冷煤气效率过程中,有效部分均为合成气所携带的

能量,因此在合成气组成发生变化时,烟效率和冷煤气效率发生同步变化;在 O/C<2.26 时,残碳量随 O/C 的增加迅速减少,使得 CO 含量迅速增大,导致冷煤气效率和烟效率快速升高;在 O/C>2.26 时,CO 含量增速受到反应平衡控制,使得 CO 含量增速变慢,导致冷煤气效率和烟效率增加变慢。



(a) 冷煤气效率



(b) 烟效率

图 3 O/C 变化对冷煤气效率和烟效率结果影响

为了得到较高的冷煤气效率,采用过高氧碳比的设定是不合理的,此时流程中引入了过量的氧,同时反应器的温度较低,这对于气化反应是不合理的,因此为得到较高的冷煤气效率,同时采用合适的氧碳比和气化温度,采取了改变固体循环量(即在载氧体中加入惰性组分)的手段来提高载氧体所携带的热量。

## 2.2 固体循环量变化对反应和能量的影响

图 4、图 5 为固体循环量变化对模拟结果的影响,通过图 4、图 5 可以看出随着循环固体中惰性组分的增加,反应器的温度不断增大,合成气中 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 含量不断下降,CO 含量不断增加,在低载氧体时惰性组分的增加 CO<sub>2</sub> 含量维持先增后减的变化趋势,在高载氧体时惰性组分的增加 CO<sub>2</sub> 含量不断减少。这是由于惰性组分的增加代表循环固体所携带的热量增大,在高 O/C 时半焦中的碳基本反应完全,增加惰性组分使得 FR 温度增加,反应平衡向生成 CO 方向移动,导致在高载氧体时惰性组分的增加 CO<sub>2</sub> 含量不断减少。随着循环固体中惰性组分的持续增大,合成气中各组分不再发生变化,此时反应达到平衡状态。

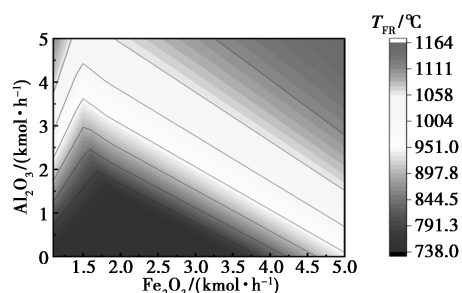
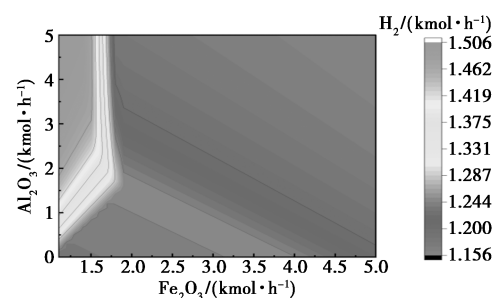
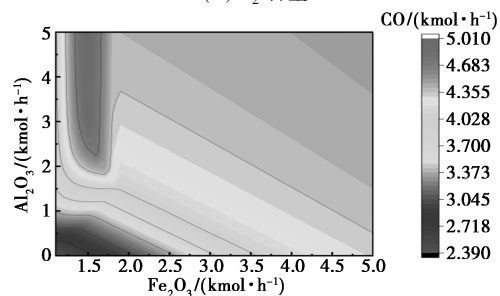


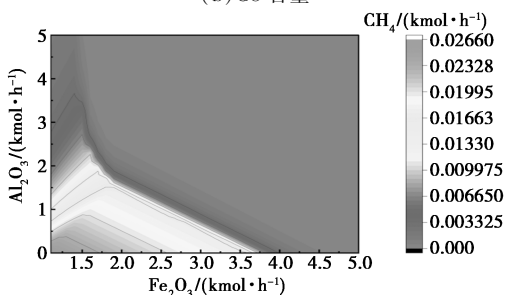
图 4 固体循环量变化对燃料反应器温度的影响



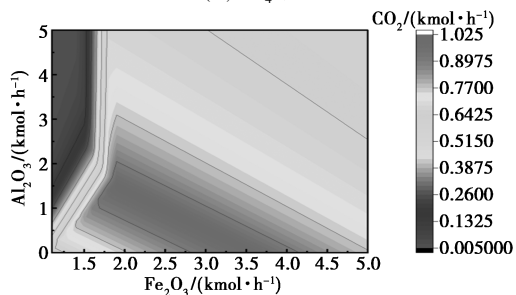
(a) H<sub>2</sub> 含量



(b) CO 含量



(c) CH<sub>4</sub> 含量

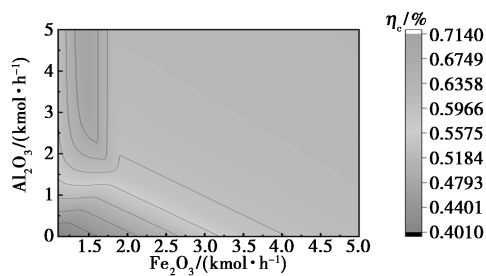


(d) CO<sub>2</sub> 含量

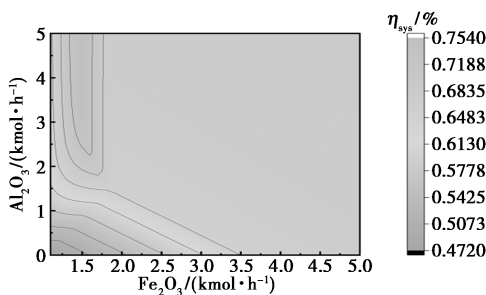
图 5 固体循环量变化对合成气组成的影响

图 6 为固体循环量变化对冷煤气效率、烟效率的影响。通过图 6 可以看出,随着载氧体中惰性组分的增加,冷煤气效率和烟效率不断增大,这是由于

在加入惰性组分过程中,FR 的温度不断增大,合成气中的有效组分增加;在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 循环量为 1.5 kmol/h 时,冷煤气效率和烟效率均能达到最大值。对比图 3 可以明显看到,在加入惰性组分后冷煤气效率和烟效率有明显的提高,因此采用改变载氧体组成的方法是可行的。



(a) 冷煤气效率



(b) 烟效率

图 6 载氧体组成变化对冷煤气效率、烟效率的影响

### 2.3 惰性组分的添加对反应和能量的影响

为详细探究惰性组分含量对化学链气化流程的影响,进行了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 1.5 kmol 时惰性组分含量变化的模拟计算,结果如表 3、图 7、图 8 所示。可以看到随着惰性组分的增加,FR 温度呈增长趋势,且在增加过程中有拐点存在,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.6 时增长速率较慢,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 0.6 时增长速率加快(图 7);合成气中 H<sub>2</sub> 含量先减少后不变,CO 含量先增加后不变,CO<sub>2</sub> 含量先增后减,CH<sub>4</sub> 含量持续保持较低水平;AR 入口固体组成 FeO 含量和残碳含量逐渐减少至消失;冷煤气效率和烟效率先增加后保持不变。这是由于在惰性组分增加过程中循环固体所携带的热量被率先用于气化反应,导致 FR 温度增加较慢、合成气中 CO<sub>2</sub> 和 CO 含量增加、AR 入口固体组成 FeO 和残碳含量减少;随着惰性组分的继续增加,越来越多的热量被用于 FR 的升温,使得 FR 温度增加变快,气化反应平衡向生成 CO 方向移动,导致合成气中 CO 含量增加、CO<sub>2</sub> 含量减少,冷煤气效率和烟效率增加;在加入过量惰性组分过

程中 AR 入口固体组成中残碳消失且合成气中  $\text{CO}_2$  含量也很少,使得升高温度对反应平衡的影响变小,导致合成气各组分趋于稳定且冷煤气效率和焓效率基本不变。

表 3  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  的变化对合成气组成和 AR 入口固体组成的影响 %

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	合成气组成				AR 入口固体组成			
	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	C	FE	FeO	$\text{Al}_2\text{O}_3$
0	0.2682	0.5783	0.0053	0.1482	0.3637	0.4356	0.2007	0
0.6	0.2297	0.6178	0.0036	0.1489	0.1867	0.6256	0	0.1877
1.2	0.2259	0.7055	0.0020	0.0667	0.0757	0.5777	0	0.3466
1.8	0.2243	0.7498	0.0010	0.0249	0.0153	0.5182	0	0.4664
2.4	0.2245	0.7619	0.0004	0.0132	0	0.4545	0	0.5455
3.0	0.2246	0.7629	0.0001	0.0124	0	0.4000	0	0.6000

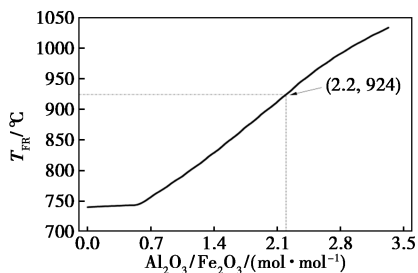
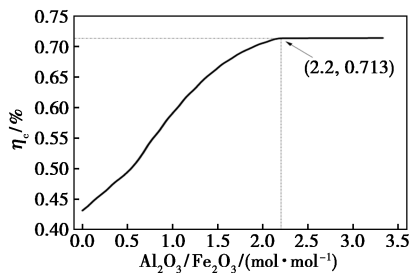
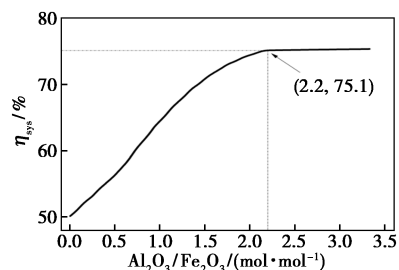


图 7  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  的变化对燃料反应器温度的影响



(a) 冷煤气效率



(b) 焓效率

图 8  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  变化对冷煤气效率和焓效率结果影响

### 3 结论

通过 Aspen Plus 软件建立了化学链气化流程工

艺流程模型,系统研究了循环固体组成对化学链气化流程的影响,并分析了关键工艺参数对冷煤气效率和焓效率的影响。分析结果表明,与不使用惰性组分比,合成气中  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  含量分别由 18.1% 和 64.6% 提高到 22.1% 和 75.0%,冷煤气效率由 60.9% 提高到 71.3%,焓效率由 67.3% 提高 75.1%,这一系列变化表明,惰性组分的加入优化了合成气的成分,同时证明了惰性组分的加入在提升整体能源效率方面的积极作用。惰性组分的引入有效解耦了原本在载氧体中高度耦合的能量传递和质量传递过程,从而降低了能量损失,提高了能源利用效率,通过调整惰性组分的用量,有可能实现 CLG 的自热运行。因此使用惰性组分解耦载氧体高度耦合的能量传递和质量传递过程是提高能源效率的较好方案。

### 参考文献

- [1] BP plc. BP Statistical Review of World Energy 2022 [M]. London: BP plc, 2022.
- [2] 谢克昌. 科学认识煤化工大力推进煤的清洁高效利用 [J]. 能源与节能, 2011, (2): 1-2.
- [3] Sun Z, Aziz M. Thermodynamic analysis of a tri-generation system driven by biomass direct chemical looping combustion process [J]. Energy Conversion and Management, 2021, 244: 114517.
- [4] 史晓斐, 杨思宇, 钱宇. 化学链技术在煤炭清洁高效利用中的研究进展 [J]. 化工学报, 2018, 69(12): 4931-4946.
- [5] Fan L, Li F. Chemical looping technology and its fossil energy conversion applications [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(21): 10200-10211.
- [6] Mayer K, Penthor S, Proell T, et al. The different demands of oxygen carriers on the reactor system of a CLC plant-Results of oxygen carrier testing in a 120 kW th pilot plant [J]. Applied Energy, 2015, 157: 323-329.
- [7] De Diego L F, Garcia-Labiano F, Gayan P, et al. Operation of a 10 kWh chemical-looping combustor during 200 h with a  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier [J]. Fuel, 2007, 86(7/8): 1036-1045.
- [8] Ohlemueller P, Busch J, Reitz M, et al. Chemical-looping combustion of hard coal; Autothermal operation of a 1 MW<sub>th</sub> pilot plant [J]. Journal of Energy Resources Technology-Transactions of the ASME, 2016, 138(4): 042210.
- [9] Proell T, Bolhar-Nordenkamp J, Kolbitsch P, et al. Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming-A 140 kW pilot plant study [J]. Fuel, 2010, 89(6): 1249-1256.
- [10] Ge H, Guo W, Shen L, et al. Experimental investigation on biomass gasification using chemical looping in a batch reactor and a continuous dual reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 689-700.
- [11] 扈佳玮, 曾德望, 崔东旭, 等. 基于 Cu-Fe 基复合载氧体的褐煤化学链气化过程模拟 [J]. 工业控制计算机, 2020, 33(8): 94-96.
- [12] 雅克·范鲁, 耶普·克佩耶. 生物质燃烧与混合燃烧技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [13] Balaji. Thermal system design and optimization [M]. Springer International Publishing, 2021.
- [14] Samimi F, Marzoughi T, Rahimpour M R. Energy and exergy analysis and optimization of biomass gasification process for hydrogen production (based on air, steam and air/steam gasifying agents) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(58): 33185-33197. ■