

化学链燃烧中铁基载氧体性能优化研究综述

梁志永,董长青*,覃 吴,林常枫

(华北电力大学,生物质发电成套设备国家工程实验室,北京 102206)

摘要:介绍了化学链燃烧技术的概念以及铁基载氧体在化学链燃烧领域的优势。从载体负载、复合改性、掺杂改性以及优化制备工艺4个方面总结了近年关于铁基载氧体的性能优化研究。最后,对铁基载氧体性能优化方面尚存在的重点问题做了归纳,并指出新的优化思路。

关键词:化学链燃烧;铁基载氧体;CO₂ 捕集

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0036-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.008

Review on optimization of iron based oxygen carriers in chemical-looping combustion

LIANG Zhi-yong, DONG Chang-qing*, QIN Wu, LIN Chang-feng

(National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment,
North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The concept of chemical-looping combustion (CLC) and the advantages of iron based oxygen carrier (OC) are introduced. The performance optimization of iron based OC is summarized from the aspects of support loading, composite modification, doping modification, and preparation optimization. Finally, the existing problems and new idea about iron based OC optimization are proposed.

Key words: chemical-looping combustion; iron based oxygen carrier; CO₂ capture

1983年,德国科学家 Richter 和 Knoche 提出了化学链燃烧(chemical-looping combustion, CLC)概念,其最初目的是用来替代传统的燃烧,提高火电厂的热效率。此后,日本学者 Ishida 和中国金红光院士指出化学链燃烧技术具有内分离 CO₂ 的特性,分离过程无需额外耗能,同时可大幅减少 NO_x 的产生。因此,CLC 技术在提高能源利用效率的同时可实现 CO₂ 的零排放,对于改善全球气候变化具有重要意义,成为各国学者的研究热点。

目前化学链燃烧技术的研究主要集中在反应机理、载氧体、反应器、系统耦合等几个方面。载氧体是连接化学链燃烧系统中空气反应器和燃料反应器的桥梁,是氧和能量的载体。它将空气中的氧传递给燃料,同时利用自身的储热性能将空气反应器放出的部分热量带入燃料反应器中来维持还原反应的进行。可见,载氧体的性能对 CLC 系统运行情况起决定作用。在众多载氧体中,铁基载氧体因其成本低、环境友好、热稳定性高、机械性能优良等一系列

优点^[1-2]而被认为是最有前景的载氧体之一,但铁基载氧体活性较低,成为限制其大规模应用的瓶颈。针对这一问题,国内外研究人员对铁基载氧体的性能提升进行了大量研究。本文中简单介绍 CLC 原理,对近年来报道的铁基载氧体的性能优化方法进行综述,并提出铁基载氧体优化研究方面尚存在的一些重要问题以及优化研究建议。

1 CLC 技术

化学链燃烧系统通常由空气反应器(AR)和燃料反应器(FR)构成,其原理如图1所示。在燃料反应器中,载氧体的晶格氧传递给燃料生成 CO₂ 和 H₂O,载氧体本身则被还原,如式(1)所示。烟气经冷凝即可获得高纯度 CO₂。被还原成低价态的金属氧化物进入 AR,与空气发生氧化反应实现再生,如式(2)所示,并放出大量的热量来维持燃料反应器中的热量平衡。再生后的载氧体则重新进入 FR 中与燃料反应。

收稿日期:2016-10-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51206044);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JB2014199)

作者简介:梁志永(1985-),男,博士生;董长青(1973-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为固体燃料的高效清洁利用、燃烧与污染物控制、节能等领域,通讯联系人,010-61771315, cqdongl@163.com。

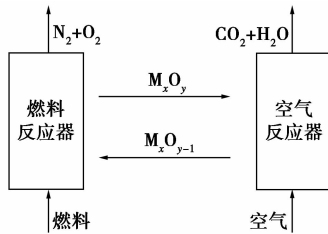
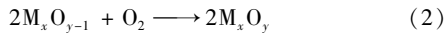
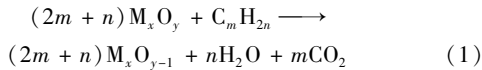


图1 CLC系统示意图



2 铁基载氧体性能优化

概括来看,铁基载氧体的优化方法大体可以分为4类:添加惰性载体、制备复合载氧体、掺杂改性、选择合适制备工艺等。

2.1 添加惰性载体

惰性载体的加入能提高载氧体比表面积、反应活性、机械强度及热稳定性。表1列出了国内外研究人员对不同惰性载体负载氧化铁的性能研究。传统的惰性载体有 Al_2O_3 、 MgO 、 $MgAl_2O_4$ 及 ZrO_2 等,研究表明, Al_2O_3 作载体时载氧体反应活性及循环性能均十分优异,活性高于 ZrO_2 和 $MgAl_2O_4$ 负载的

表1 惰性载体负载铁基载氧体现状

研究者	惰性载体	主要成果
胡月等 ^[3]	Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $MgAl_2O_4$	氧化铝作载体时载氧体具有最高的反应活性,在7次循环中转化率均保持95%以上
Qin等 ^[4]	Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO	通过密度泛函理论计算详细研究了 Al_2O_3 、 ZrO_2 及 MgO 与活性组分 Fe_2O_3 间相互作用机理,为铁基载氧体合适载体的筛选提供了理论依据
石司默等 ^[5]	粉煤灰	粉煤灰的再利用,提高了载氧体活性、热稳定性和孔隙率
Li等 ^[6-7]	TiO_2	TiO_2 负载能有效促进氧离子扩散,从而提高铁基载氧体反应活性及活性稳定性
Galinsky等 ^[8]	镧锶铁钙钛矿	镧锶铁钙钛矿作载体的载氧体稳定性和抗积炭性能均有所增强,活性更是较 Al_2O_3 、 TiO_2 及 YSZ 负载提高7~50倍
Shafiefarhood等 ^[9]	镧锶铁钙钛矿	制备的镧锶铁钙钛矿-氧化铁壳核结构的载氧体,提高了载氧体对 CH_4 部分氧化成气的选择性、反应活性、稳定性及抗积炭性

(上接第35页)

- [8] Zhu B, Ma Y, Wang X, *et al.* A fuel cell with a single component functioning simultaneously as the electrodes and electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(3): 225-227.
- [9] Zhu B, Qin H, Raza R, *et al.* A single-component fuel cell reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8536-8541.
- [10] Zhu B, Raza R, Abbas G, *et al.* An electrolyte-free fuel cell constructed from one homogenous layer with mixed conductivity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(13): 2465-2469.
- [11] Fuel cells: Three in one [R]. *Nat Nanotechnol*, 2011.
- [12] Zhu B, Raza R, Qin H, *et al.* Fuel cells based on electrolyte and non-electrolyte separators [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2986-2992.
- [13] Xia Y, Liu X, Bai Y, *et al.* Electrical conductivity optimization in electrolyte-free fuel cells by single-component $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-d}-Li_{0.15}Ni_{0.45}Zn_{0.4}$ layer [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(9): 3828-3834.
- [14] Ma Y, Singh M, Wang X, *et al.* Study on GDC-KZnAl composite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(30): 17460-17465.
- [15] Zhu B, Raza R, Qin H, *et al.* Single-component and three-component fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15): 6362-6365.
- [16] Dong X, Tian L, Li J, *et al.* Single layer fuel cell based on a composite of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}-Na_2CO_3$, and a mixed ionic and electronic conductor $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 270-276.
- [17] Liu Q, Qin H, Raza R, *et al.* Advanced electrolyte-free fuel cells based on functional nanocomposites of a single porous component: Analysis, modeling and validation [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(21): 8036-8040.
- [18] Fan L, Wang C, Chen M, *et al.* Recent development of ceria-based (nano) composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 234(21): 154-174.
- [19] Zhu B, Fan L, Lund P. Breakthrough fuel cell technology using ceria-based multi-functional nanocomposites [J]. *Applied Energy*, 2013, 106(3): 163-175.
- [20] Fan L, Wang C, Osamudiamen O, *et al.* Mixed ion and electron conductive composites for single component fuel cells: I. Effects of composition and pellet thickness [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 217(11): 164-169.
- [21] Zhu B, Raza R, Liu Q, *et al.* A new energy conversion technology joining electrochemical and physical principles [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(12): 5066-5070. ■

铁基载氧体^[3]。基于密度泛函理论(DFT)的研究发现, Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 负载的铁基载氧体能够有效促进氧化铁与 CO 间的电子相互作用, 该 3 种载体负载的铁基载氧体与 CO 反应活化能依次递增^[4]。 Al_2O_3 还具有较大的比表面积和热力学稳定性, 这些优势让 Al_2O_3 成为目前研究最多的惰性载体。另外, 为实现煤灰的资源化利用, 石司默等^[5]提出了一种以电厂粉煤灰作载体, 并添加发泡剂来制备铁基载氧体的方法, 该载氧体具有优良热稳定性和较大孔隙率。

在化学链燃烧过程中, 电子和氧离子的传递速率对载氧体表面氧化还原反应起决定性作用。基于此, 有学者提出采用对氧化铁的电子和氧离子传递起促进作用的 TiO_2 、镧锶铁钙钛矿及 CeO_2 等物质充当载体, 并进行了实验分析。研究发现, TiO_2 作载体时虽然会与部分 Fe_2O_3 反应形成 FeTiO_3 , 减少载氧体活性组分, 但 TiO_2 负载能有效提高氧离子扩散速率, 从而很好地提高铁基载氧体反应活性和稳定性^[6-7]。此外, 高效的氧离子传递甚至将 Fe 单质的氧化机制从 Fe 离子向外扩散转变为 O 离子的向内扩散。镧锶铁钙钛矿具备优良的电子传递及离子传递性能, 当以它为载体时, 载氧体稳定性和抗积炭性能均有所增强, 活性更是较 Al_2O_3 、 TiO_2 及 YSZ 负载提高 7 ~ 50 倍^[8]。还有学者制备了^[9] 镧锶铁钙钛矿-氧化铁壳核结构的铁基载氧体并发现该载氧体还是很好的 CH_4 重整催化剂。也有研究报道了同样具有良好导电性能的 CeO_2 负载铁基载氧体性能, Ce、Fe 间的相互作用使得载氧体在 800℃ 下 CH_4 、 H_2 还原过程中具有很好的稳定性和反应活性。

添加具备促进氧化铁内部电子和离子传递功能的惰性载体能显著提高载氧体氧化及还原反应活性, 优化性能优于传统载体, 将是接下来的开发重点。同时, 载体与活性组分氧化铁间的作用机理目前报道较少, 这使得对优良载体的开发及筛选缺乏理论指导, 需要进一步研究。

2.2 制备复合载氧体

Ni、Cu 及 Co 基载氧体分别存在毒性大、易烧结和成本高等缺点, 但却比 Fe 基载氧体具有更高的反应活性。由于利用金属氧化物间存在协同作用, 不少研究者通过制备 M-Fe-O (M = Ni、Cu、Co、Mn 等) 复合载氧体来提高铁基载氧体反应活性。表 2 列出了近年来文献报道较多的几种复合铁基载氧体

的性能研究。

表 2 复合改性铁基载氧体现状

研究者	复合组分	主要成果
Tseng 等 ^[10]	Ni-Fe-O	Fe-Ni 离子的协同作用增强载氧体氧传递能力, 提高氧化铁还原速率及镍的氧化速率
Son 等 ^[11]	Ni-Fe-O	载氧体反应活性随 NiO 添加量增加而增加, 当 NiO 与 Fe_2O_3 比例为 1:3 时反应性能最优
Ryu 等 ^[12]	Ce-Fe-O	提高铁基载氧体的反应活性及反应稳定性, 降低与 H_2 反应的活化能
黄戒介等 ^[13]	Ce-Fe-O	在 CH_4 化学链重整气化中能提高 H_2 和 CO 的选择性
Wang 等 ^[14-17]	Cu-Fe-O、 Ni-Fe-O、 Mn-Fe-O、 Co-Fe-O	铁酸盐载氧体具有比单一氧化铁更高的反应活性

虽然 NiO 与 Fe_2O_3 的复合会降低铁基载氧体机械强度, 但 Fe-Ni 复合能促进载氧体内部晶格氧传递, 提高载氧体与煤反应活性^[10-11, 14]。另外, Fe 离子和 Ni 离子分别在再生及还原过程具有很高的迁移速率, 两者的协同作用还能使载氧体的还原和再生速率均得到提高。然而, Ni 对环境危害巨大, 有很强的致癌性, 且容易与煤中 S、Si 组分形成 Ni_3S_2 和 Ni_2SiO_4 , 造成载氧体失活。

CeO_2 因其良好的储放氧性能及对很多反应的催化活性, 也常用于制备复合铁基载氧体的研究中。Zhu 等^[18] 利用化学沉淀法制备了 Ce-Fe 复合载氧体, 发现 Fe_2O_3 能够很好地分散在 CeO_2 表面并有少量 Fe_2O_3 嵌入到 CeO_2 的晶格中形成 Ce-Fe-O 固溶体, 由于 Fe_2O_3 的添加增强了 CeO_2 的还原能力, 两者之间存在强的相互作用提高了化学链甲烷重整反应效率。有研究表明^[12-13], Ce 的加入不仅能提高铁基载氧体的氧化还原反应活性, 在催化 CH_4 化学链重整气化中还能有效提高 H_2 和 CO 的选择性。

Wang 等^[15-17] 系统研究了 Cu-Fe、Mn-Fe 及 Co-Fe 复合载氧体性能, 并认为铁酸盐载氧体具有比单一 Fe_2O_3 更高的反应活性, 其中 CuFe_2O_4 保留了 CuO 载氧体释氧的功能, 在煤化学链燃烧中可以显著提高反应速率, 该载氧体还具有较好的循环性能。 MnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 虽也能提高载氧体与煤反应活性, 但 Mn、Co 元素同样易与煤中 S 组分形成金属

硫化物,造成载氧体中毒。如何避免煤灰中杂质元素 S、Si 造成的复合载氧体中毒以及如何实现煤灰-载氧体的分离是煤化学链燃烧领域的难题。

2.3 掺杂改性

在煤化学链燃烧过程中,煤气化反应是煤燃烧的限速步骤。而碱金属、碱土金属对固体燃料气化具有催化作用,因此在煤化学链燃烧过程中,对铁基载氧体尤其是天然铁矿石载氧体进行碱金属、碱土金属改性也是种常见的优化方法。张思文等^[19]对比了碱金属 Na 和过渡金属 Ni 对铁矿石的煤化学链燃烧的改性情况,结果表明,掺杂 Na、Ni 均能提高铁基载氧体活性且反应性能随掺杂量增加而增大。虽然在 920℃ 时,Na-铁矿石的催化活性高于 Ni-铁矿石,但随着载氧体的循环表面 Na 盐流失严重,而 Ni 盐负载较好。之后作者在 1 kW 级串行流化床反应器中研究了钠修饰铁矿石载氧体的煤化学链催化燃烧特性,发现钠在 820~920℃ 温度下显著促进了煤气化反应^[20]。作者的另一项研究中报道了碱土金属 Ca 同样能起到催化煤气化的作用,且 Ca 盐具有较好的稳定性^[21]。清华大学鲍金花等^[22-23]则用 K_2CO_3 对钛铁矿进行了修饰,研究表明,当 K 掺杂量达到 15% 时钛铁矿活性增加了近 7 倍,性能几乎与人工合成载氧体相当,作者认为这归功于柯肯达尔效应导致的 K 对钛铁矿的拓孔作用,而碱土金属 Ca 则不具备这种拓孔能力。但余钟亮等^[24]则认为从载氧体表面迁移到煤颗粒上的 K_2CO_3 催化煤- CO_2 气化反应是导致铁基载氧体活性提高的主要原因。可见,碱金属掺杂虽然对煤化学链燃烧中的铁基载氧体性能优化显著,但具体的碱金属促进氧化铁与煤反应机理还有待进一步的研究与确认,同时碱金属 K、Na 随着反应进行的流失也是一个亟需解决的问题。

2.4 选择合适制备工艺

常见的载氧体制备方法有共沉淀法、浸渍法、溶胶-凝胶法、冷冻造粒法、机械混合法、喷雾干燥法、低热固相合成法、水热合成法、燃烧合成法等。研究表明,不同的制备工艺会影响活性组分与载体间的混合尺度、载氧体晶体粒径、比表面积、机械强度及反应活性等一系列物理结构和化学性质,从而影响载氧体反应活性。

赵海波课题组^[25]系统地报道了制备方法对铁基载氧体性能的影响,对比了溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热合成法、冷冻成粒法、低热固相合成法、机械

混合法、燃烧合成法 7 种方法合成的 Fe_2O_3/Al_2O_3 载氧体的硬度、晶向及反应活性。认为载氧体结晶度随煅烧温度煅烧时间增加而变大,7 种方法均能成功合成组成为 Fe_2O_3/Al_2O_3 的载氧体,其中溶胶-凝胶法、共沉淀法、机械混合法、燃烧合成法和冷冻成粒法制备的氧载体硬度较高,机械混合法、燃烧合成法和共沉淀法制备的 Fe 基氧载体反应活性较差。

综合来看,溶胶-凝胶法和冷冻造粒法更适用于化学链燃烧。刘自松等^[26]对采用共沉淀、溶胶-凝胶和水热法 3 种方法制备的 Fe_2O_3/Al_2O_3 的载氧体进行了研究,认为共沉淀法较其余 2 种方法制备的载氧体具有更高的低温还原、表面吸附氧、高温晶格氧脱附以及氧传递能力。Wang 等^[27]结合溶胶-凝胶法和燃烧法,首次提出溶胶凝胶燃烧合成法 (SGCS) 并制备出了性能满意的载氧体。郭磊等^[28]从载氧体产率、制备周期及反应性能等多个方面研究了冷冻成粒法、喷雾干燥法、浸渍法、机械混合法几种大批量制备铁基载氧体的方法。综合载氧体活性、稳定性、成品产率及制备周期等各方面因素来看,冷冻造粒法和喷雾干燥法具有更好的大批量制备前景。

3 结论与展望

目前,国内外研究人员对铁基载氧体性能优化进行了广泛研究且取得了大量成果,铁基载氧体的反应活性、稳定性等均得到了明显提高,成为非常适用于化学链燃烧的载氧体之一。对接下来的优化研究,从以下几个方面提出建议。

载体方面,开发具有促进氧化铁电子和离子传递功能的惰性载体将是一个重要的研究方向。制备复合载氧体方面,Ni、Co、Mn 等与 Fe 复合虽能提高载氧体活性,但如何避免复合组分硫中毒还需要进一步研究;碱金属掺杂方面,K、Na 虽然对煤化学链燃烧中的铁基载氧体性能优化效果显著,但 K、Na 在载氧体表面的流失问题亟需解决。此外,双金属复合和碱金属/碱土金属掺杂时导致的多组分间相互作用机理尚有待进一步探究。

近来,Qin 等^[29-30]通过 DFT 理论和实验证实高米勒指数晶面 $Fe_2O_3(104)$ 载氧体能显著提高载氧体与气体/固体燃料的反应活性、氧传递能力、抗积炭性能等。这种微观形貌控制制备高指数晶

面氧化铁的方法为铁基载氧体优化提供了新的研究思路。

参考文献

- [1] Tang M, Xu L, Fan M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review [J]. Applied Energy, 2015, 151: 143 - 156.
- [2] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, *et al.* Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(1): 533 - 549.
- [3] 胡月, 王伟, 花秀宁, 等. 不同负载铁基载氧体的制备与性能研究 [J]. 应用化工, 2014, 43(6): 979 - 981.
- [4] Qin W, Wang Y, Dong C, *et al.* The synergetic effect of metal oxide support on Fe_2O_3 for chemical looping combustion: A theoretical study [J]. Applied Surface Science, 2013, 282: 718 - 723.
- [5] 石司默, 董长青, 覃昊, 等. Fe_2O_3 /粉煤灰载氧体化学链燃烧实验与机理研究 [J]. 化工学报, 2012, 63(12): 4010 - 4018.
- [6] Li F, Sun Z, Luo S, *et al.* Ionic diffusion in the oxidation of iron-effect of support and its implications to chemical looping applications [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(3): 876 - 880.
- [7] Li F, Luo S, Sun Z, *et al.* Role of metal oxide support in redox reactions of iron oxide for chemical looping applications: Experiments and density functional theory calculations [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3661 - 3667.
- [8] Galinsky N L, Huang Y, Shafiearhoo A, *et al.* Iron oxide with facilitated O_2 -transport for facile fuel oxidation and CO_2 capture in a chemical looping scheme [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(3): 364 - 373.
- [9] Shafiearhoo A, Galinsky N, Huang Y, *et al.* Fe_2O_3 @ $\text{LaSr}_{1-x}\text{FeO}_3$ core-shell redox catalyst for methane partial oxidation [J]. Chem Cat Chem, 2014, 6(3): 790 - 799.
- [10] Tseng Y H, Ma J L, Chin C P, *et al.* Preparation of composite nickel-iron oxide as highly reactive oxygen carrier for chemical-looping combustion process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(1): 174 - 179.
- [11] Son S R, Kim S D. Chemical-looping combustion with NiO and Fe_2O_3 in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8): 2689 - 2696.
- [12] Ryu J C, Lee D H, Kang K S, *et al.* Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(2): 252 - 260.
- [13] 张军伟, 黄戒介, 房倚天, 等. 铈修饰铁基复合载氧体用于化学链甲烷部分氧化重整制合成气研究 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(2): 158 - 165.
- [14] Wang B, Xiao G, Song X, *et al.* Chemical looping combustion of high-sulfur coal with NiFe_2O_4 -combined oxygen carrier [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 118(3): 1593 - 1602.
- [15] Wang B, Zhao H, Zheng Y, *et al.* Chemical looping combustion of petroleum coke with CuFe_2O_4 as oxygen carrier [J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(9): 1488 - 1495.
- [16] Wang B, Gao C, Wang W, *et al.* Sulfur evolution in chemical looping combustion of coal with MnFe_2O_4 oxygen carrier [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(5): 1062 - 1070.
- [17] Wang B, Gao C, Wang W, *et al.* TGA-FTIR investigation of chemical looping combustion by coal with CoFe_2O_4 combined oxygen carrier [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105: 369 - 378.
- [18] Zhu X, Wei Y, Wang H, *et al.* Ce-Fe oxygen carriers for chemical-looping steam methane reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(11): 4492 - 4501.
- [19] 张思文, 沈来宏, 肖摇军, 等. 基于碱金属和过渡金属修饰铁磁石载氧体的煤催化燃烧 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(10): 1179 - 1187.
- [20] 张思文, 沈来宏, 顾海明, 等. 钠修饰铁磁石载氧体的串行流化床煤化学链燃烧试验 [J]. 化工学报, 2013, 64(11): 4187 - 4195.
- [21] 张思文, 沈来宏, 肖军, 等. 碱土金属 Ca 对铁磁石载氧体煤化学链燃烧的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(2): 39 - 45.
- [22] Bao J, Li Z, Cai N. Promoting the reduction reactivity of ilmenite by introducing foreign ions in chemical looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(18): 6119 - 6128.
- [23] Bao J, Li Z, Cai N. Reduction kinetics of foreign-ion-promoted ilmenite using carbon monoxide (CO) for chemical looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(31): 10646 - 10655.
- [24] 余钟亮, 李春玉, 景旭亮, 等. 碳酸钾催化的铁基氧载体煤催化化学链燃烧 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(7): 826 - 831.
- [25] 梅道锋, 赵海波, 马兆军, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体制备方法的研究 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(7): 795 - 802.
- [26] 刘自松, 魏永刚, 李孔斋, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体用于甲烷化学链燃烧: 负载量与制备方法的影响 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(11): 1384 - 1392.
- [27] Wang B, Yan R, Lee D H, *et al.* Characterization and evaluation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91: 105 - 113.
- [28] 郭磊, 赵海波, 马璘晨, 等. 批量制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体及褐煤化学链燃烧实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(17): 57 - 63.
- [29] Qin W, Wang Y, Lin C, *et al.* Possibility of morphological control to improve the activity of oxygen carriers for chemical looping combustion [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(2): 1210 - 1218.
- [30] Qin W, Lin C F, Long D T, *et al.* Activity of Fe_2O_3 with a high index facet for bituminous coal chemical looping combustion: A theoretical and experimental study [J]. RSC Advances, 2016, 6(88): 85551 - 85558. ■