

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20181282

## 基于NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>的沼气自热化学链重整制氢热分析动力学模拟

梅道锋<sup>1,2</sup>, 赵海波<sup>3</sup>, 晏水平<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 农业农村部长江中下游农业装备重点实验室, 湖北 武汉 430070; <sup>2</sup> 华中农业大学工学院, 湖北 武汉 430070; <sup>3</sup> 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 以水泥的主要成分Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>为惰性载体, 采用热分析动力学研究了NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>氧载体作用下沼气的化学链重整(chemical looping reforming, CLR)制氢性能。通过自编的MATLAB®代码计算得到430种工况下CLR模拟结果, 充分考虑NiO负载率 $y_{\text{NiO}}$ 、氧载体循环流率 $F_s$ 、氧载体转化率变化 $\Delta X_s$ 、水蒸气浓度 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 及空气反应器温度 $T_{\text{AR}}$ 的影响。调节氧载体循环流率, 可实现对(xNiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas质量比的控制, 进而调整系统总焓变化 $\Delta H$ , 实现自热化学链重整(CLRa), 即 $\Delta H=0$ 。在CLRa状态下,  $T_{\text{AR}}$ 和 $\Delta X_s$ 的升高均导致H<sub>2</sub>产率降低, 而 $F_s$ 增加则有助于提高H<sub>2</sub>产率。模拟结果表明, 当NiO含量低于10%(质量)、 $T_{\text{AR}}$ 接近1150 K、 $\Delta X_s$ 小于0.25、 $F_s$ 大于2 kg·s<sup>-1</sup>、 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 小于54.5%(体积)时, H<sub>2</sub>产率可达最优值1.57(m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup>。对系统的热量平衡分析显示, CLRa能够在自热状态下运行, 且反应器出口处气流携带热量能够满足进口处气流的预热需求。

**关键词:** 制氢; CO<sub>2</sub>捕集; NiO基氧载体; 生物燃料; 热力学

中图分类号: TK 16

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) S1-0193-09

## Thermodynamics simulation of biogas fueled chemical looping reforming for H<sub>2</sub> generation using NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>

MEI Daofeng<sup>1,2</sup>, ZHAO Haibo<sup>3</sup>, YAN Shuiping<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, Hubei, China; <sup>2</sup> College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, Hubei, China; <sup>3</sup> State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

**Abstract:** Thermodynamics analyses were carried out in biogas fueled chemical looping reforming (CLR) process for H<sub>2</sub> generation, where the main component of cement Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> was used as a support for NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> oxygen carrier. Around 430 cases for CLR were studied *via* a home-built MATLAB® code, considering the effects of NiO loading  $y_{\text{NiO}}$ , oxygen carrier circulation rate  $F_s$ , oxygen carrier conversion variation  $\Delta X_s$ , steam concentration  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  and air reactor temperature  $T_{\text{AR}}$ . The global enthalpy variation  $\Delta H$  can be easily tuned to  $\Delta H=0$ , *i.e.* CLRa state, by varying the (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas ratio. Under CLRa state, increase of  $T_{\text{AR}}$  and  $\Delta X_s$  can lead to the decrease of H<sub>2</sub> yield, while rising of  $F_s$  would result in the higher H<sub>2</sub> yield. The simulation suggests that the optimized H<sub>2</sub> yield of 1.57 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup> can be achieved with NiO loading lower than 10%(mass),  $T_{\text{AR}}$  close to 1150 K,  $\Delta X_s$  lower

收稿日期: 2018-10-31 修回日期: 2018-12-03

通信作者: 晏水平(1980—),男,博士,教授,yanshp@mail.hzau.edu.cn

第一作者: 梅道锋(1986—),男,博士,讲师,dmei@mail.hzau.edu.cn

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2018CFB376); 国家自然科学基金项目(51576077, 51676080, 51776073); 中央高校基本科研业务费专项基金(2662016QD043, 2015PY077)

引用本文: 梅道锋, 赵海波, 晏水平. 基于NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>的沼气自热化学链重整制氢热分析动力学模拟[J]. 化工学报, 2019, 70(S1): 193–201

**Citation:** MEI Daofeng, ZHAO Haibo, YAN Shuiping. Thermodynamics simulation of biogas fueled chemical looping reforming for H<sub>2</sub> generation using NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>[J]. CIESC Journal, 2019, 70(S1): 193–201

than 0.25,  $F_s$  higher than  $2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  lower than 54.5%(vol). Heat balance of the global FR, AR and WGS reactors showed that the CLRa can be run under auto-thermal condition, meanwhile heat at exits of reactors can be recovered to be used in the preheating of gases entering reactors.

**Key words:** hydrogen production; CO<sub>2</sub> capture; NiO based oxygen carrier; biofuel; thermodynamics

## 引 言

化学链重整(chemical looping reforming, CLR)制氢技术是 Mattisson 等<sup>[1]</sup>在 2001 年提出的。CLR 技术能够将燃料转化为清洁能源 H<sub>2</sub> 气,同时降低 CO<sub>2</sub> 捕集成本。以 NiO/Ni 为氧载体和沼气(biogas)为燃料的 CLR 原理如图 1 所示。燃料反应器(fuel reactor, FR)中可同时发生沼气的部分氧化反应[式(1)]、部分氧化产物 CO 和 H<sub>2</sub> 的完全氧化反应[式(2)、式(3)]、沼气的完全氧化反应[式(4)]、沼气中 CH<sub>4</sub> 的重整反应[式(5)、式(6)]以及水气转化反应[式(7)]。在上述反应的共同作用下,沼气被转化为富含 CO 和 H<sub>2</sub> 的混合气。为了提高 H<sub>2</sub> 浓度和分离 CO<sub>2</sub>, 在 FR 下游需要布置 WGS (water-gas shift) 及 PSA (pressure swing adsorption) 反应器。被还原的氧载体随后以 Ni 的形式进入空气反应器(air reactor, AR), 与空气中的 O<sub>2</sub> 发生反应[式(8)]完成氧载体再生。在 AR 中, 氧载体经强烈放热反应[式(8)]被重新氧化。实际上, 伴随着氧载体在 FR 和 AR 之间的循环, 可实现热量在两反应器间的共享<sup>[2-3]</sup>, 如图 1 所示。合理的调节氧载体的循环流率便可实现系统热量的自供给, 即自热化学链重整(auto-thermal CLR, CLRa)过程<sup>[3-4]</sup>。与传统的“水蒸气甲烷重整(steam-methane reforming, SMR)”制氢技术相比, CLRa 系统摆脱了对外部热源的依赖, 可大幅度降低重整制氢过程的能耗<sup>[5-6]</sup>。

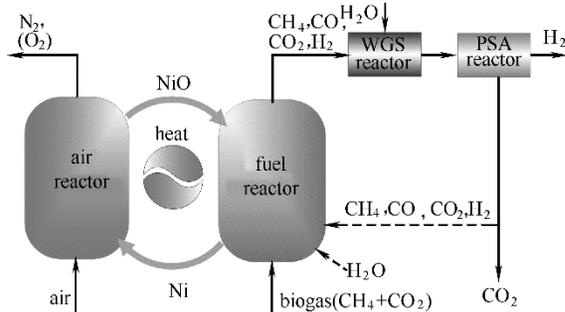
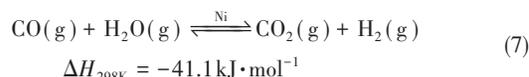
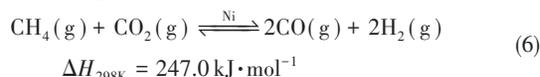
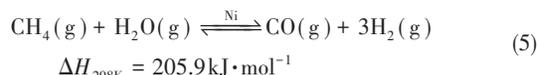
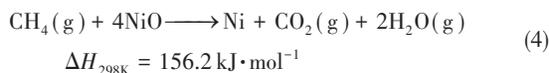
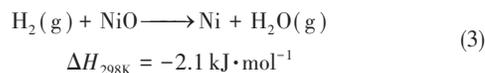
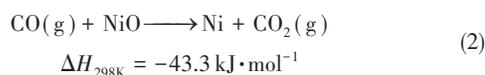
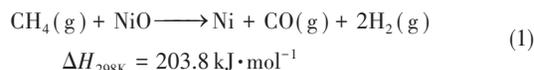


图 1 以 NiO 为氧载体沼气(biogas)为燃料的 CLRa 过程  
Fig. 1 Schematic diagram of CLRa using NiO as oxygen carrier and biogas as fuel



较早的研究主要针对天然气(CH<sub>4</sub>)的 CLR 制氢过程<sup>[7]</sup>。通过对 Fe 基、Ni 基、Cu 基和 Mn 基氧载体的测试,发现 Ni 基氧载体对重整产物 H<sub>2</sub> 具有最高的选择性<sup>[8-10]</sup>。氧载体中含有少量的 NiO 情况下,即可产生积极的重整效果<sup>[11]</sup>。由于对 CH<sub>4</sub> 的重整具有强烈的催化作用, Ni 基氧载体被广泛地应用于 CLRa 制氢过程。查尔姆斯理工大学<sup>[12]</sup>、西班牙科学院<sup>[13-14]</sup>、维也纳理工大学<sup>[15]</sup>以及中国科学院<sup>[11]</sup>等机构在 0.3 ~ 140 kW<sub>th</sub> 的连续性试验台中开展长达 300 h 的试验测试。相对于化石燃料,将生物质燃料用于 CLRa 便于实现“净负 CO<sub>2</sub> 排放”<sup>[16-17]</sup>。因此,大连理工大学 Dou 等<sup>[18-19]</sup>采用液态的甘油和乙醇为原料,在移动床和固定床反应器中开展 Ni 基氧载体 CLRa 的实验研究。华中科技大学 Zhao 等<sup>[20-21]</sup>以固态松树锯末在热重分析仪和流化床反应器中开展 CLRa 试验研究。利兹大学 Dupont 等<sup>[22-23]</sup>对“乙醇+松树油”、厨余废油和醋酸在固定床反应器中的 CLR 制氢过程进行示范。南京理工大学 Wang 等<sup>[24]</sup>结合热动力学分析及实验,对乙醇 CLRa 过程进行初步研究。西班牙科学院 García-Labiano 等<sup>[25-26]</sup>以生物乙醇为原料在 1 kW<sub>th</sub> 系统中开展 Ni 基氧载体的 CLRa 连续测试实验研究,并通过热分析动力学对乙醇的 CLRa 制氢性能进行优化。对于气态沼气,能够有效地避免

液体(如甘油、乙醇)气化的能耗以及固体(松树锯末)灰分对氧载体的影响<sup>[16,27]</sup>。因此,将沼气用于CLR具有较大的经济效益和节能潜力,且便于实现“净负CO<sub>2</sub>排放”。然而,国内外暂未见相关报道。

已有的研究中较多的采用NiO(活性组分)和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(惰性载体)合成CLRa技术所需氧载体。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为惰性载体时,虽然氧载体性能表现较好,但是其制备成本较高。水泥价格低廉,主要含有Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>晶相,该成分具有稳定的特性和较高的熔点,适合作为惰性载体<sup>[28]</sup>。将水泥用于CLR氧载体制备,能够降低氧载体成本,并得到清洁氢气。本文以Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>为惰性载体NiO为活性成分,开展沼气CLRa系统的热分析动力学研究。

## 1 理论方法

作为基本模拟,本文采用Gibbs自由能最小化原理,即平衡状态,计算AR和FR产物组成。虽然反应动力学对反应过程和产物组成存在影响,但是平衡状态模拟对反应物转化方向判定和实验设计具有一定的指导意义。因此,本文的研究基于Gibbs最小化原理进行,而暂不考虑反应动力学的影响。以反应(2)为例,在平衡状态下,反应的平衡常数 $K$ 如式(9)所示。

$$K = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{eq}}}{RT}\right) \quad (9)$$

式中, $x_{\text{CO}_2}$ 和 $x_{\text{CO}}$ 指平衡状态反应环境中CO<sub>2</sub>和CO的浓度; $\Delta G_{\text{eq}}$ 表示反应平衡态时Gibbs自由能,其值参考Barin<sup>[29]</sup>的纯物质热化学手册; $R$ 为理想气体常数; $T$ 表示AR或FR温度。

### 1.1 质量平衡计算

沼气中的CH<sub>4</sub>可通过反应途径式(1)~式(3)被完全氧化或直接经反应(4)转化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。此阶段,氧载体NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>中的NiO被还原为Ni单质。沼气过量的情况下,CH<sub>4</sub>通过重整反应(5)、(6)转化为CO和H<sub>2</sub>,并通过WGS反应(7)调整组分,对应的产物分布由反应(5)~(7)平衡态决定,并通过式(9)计算得到。因此,氧载体中的晶格氧迁移仅仅发生在CH<sub>4</sub>完全氧化阶段。据此,建立如下氧载体的质量平衡方程。

$$\frac{F_s y_{\text{NiO,ox}}}{M_{\text{NiO}}} (1 - \Delta X_s) = b_{\text{CH}_4} F_{\text{CH}_4} \quad (10)$$

$$\Delta X_s = X_{\text{AR}} - X_{\text{FR}} \quad (11)$$

$$X_{\text{AR}} = \frac{y_{\text{NiO,AR}} - y_{\text{NiO,red}}}{y_{\text{NiO,ox}} - y_{\text{NiO,red}}} \quad (12)$$

$$X_{\text{FR}} = \frac{y_{\text{NiO,FR}} - y_{\text{NiO,red}}}{y_{\text{NiO,ox}} - y_{\text{NiO,red}}} \quad (13)$$

式中, $F_s$ 为氧载体质量流量; $y_{\text{NiO},i}$ 为状态 $i$ (氧化态 $i=\text{ox}$ ,还原态 $i=\text{red}$ )下氧载体中NiO的质量含量; $M_{\text{NiO}}$ 为NiO的摩尔质量; $b_{\text{CH}_4}$ 为反应(4)的化学计量系数; $F_{\text{CH}_4}$ 为燃料的摩尔流率; $\Delta X_s$ 为氧载体转化率变化; $X_{\text{AR}}$ 和 $X_{\text{FR}}$ 分别为氧载体在AR和FR的转化率。

循环至AR,氧载体中的Ni与空气中的O<sub>2</sub>发生反应(8)被完全氧化。基于氧原子质量平衡,可对AR中氧载体建立式(14)、式(15)所示的质量平衡方程。

$$\frac{F_s y_{\text{NiO,ox}}}{M_{\text{NiO}}} X_{\text{AR}} = F_{\text{O}_2,\text{in}} \Delta X_{\text{O}_2} \quad (14)$$

$$\Delta X_{\text{O}_2} = \frac{F_{\text{O}_2,\text{in}} - F_{\text{O}_2,\text{out}}}{F_{\text{O}_2,\text{in}}} \quad (15)$$

式中, $F_{\text{O}_2,i}$ 为进入( $i=\text{in}$ )和流出( $i=\text{out}$ )空气反应器的气流中O<sub>2</sub>摩尔流量; $\Delta X_{\text{O}_2}$ 为AR中氧气的转化率。

### 1.2 热量平衡计算

CLR稳定运行状态下,反应器进口和出口处的反应物和产物流量及温度相对稳定。考虑各气固反应物摩尔流量 $r_i$ 和生成物摩尔流量 $p_i$ ( $i=\text{CH}_4$ 、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NiO、Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)、反应物焓值 $H_{\text{reac}}$ 、产物焓值 $H_{\text{prod}}$ 以及焓值变化 $\Delta H$ 可建立式(16)~式(18)所示的热量平衡方程。当 $\Delta H > 0$ 时,空气反应器AR产生的热量不足以供应FR中重整反应的耗热量,需要由外部热源为系统提供热量。当 $\Delta H < 0$ 时,AR中反应释放的热量高于FR所需的热量,系统可以向外部提供一定的热量。当 $\Delta H = 0$ 时,AR提供的热量恰好等于FR中重整的吸热量,达到CLRa状态。

$$H_{\text{reac}} = H_{\text{prod}} - \Delta H \quad (16)$$

$$H_{\text{reac}} = \sum r_i h_i \quad (17)$$

$$H_{\text{prod}} = \sum p_i h_i \quad (18)$$

式中, $r_i$ 表示气、固反应物 $i$ 的摩尔流量; $p_i$ 表示气、固产物 $i$ 的摩尔流量; $h_i$ 表示气固组分 $i$ 的焓值,通过式(19)计算得到。

$$h_i = h_{0i} + \int_{298}^T C_{p,i}(T) dT \quad (19)$$

式中, $h_{0i}$ 表示温度为298 K时各气固组分 $i$ 的焓值,查询Barin<sup>[29]</sup>的纯物质热化学手册得到,其值见表1; $C_{p,i}(T)$ 表示温度为 $T$ 时成分 $i$ 的比定压热容,

表 1 各气固组分  $i$  对应的  $h_{0i}$  及常数  $a_i, b_i$  及  $c_i$  的取值Table 1 Values of  $h_{0i}$ ,  $a_i$ ,  $b_i$  and  $c_i$  for component  $i$  in gaseous and solid phases

组分类别	$h_{0i}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$a_i/$ (J·(mol·K) <sup>-1</sup> )	$b_i/$ (J·(mol·K) <sup>-1</sup> )	$c_i/$ (J·(mol·K) <sup>-1</sup> )
NiO	-212.51	56.05	-1.03×10 <sup>-2</sup>	8.50×10 <sup>-6</sup>
Ni	15.42	20.38	1.59×10 <sup>-2</sup>	8.50×10 <sup>-6</sup>
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	-3904.86	237.58	8.50×10 <sup>-3</sup>	-2.00×10 <sup>-5</sup>
CH <sub>4</sub>	-74.87	19.86	6.04×10 <sup>-2</sup>	-1.07×10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub> O <sup>①</sup>	-241.83	30.41	9.54×10 <sup>-3</sup>	1.18×10 <sup>-6</sup>
CO <sub>2</sub>	-393.51	33.81	2.32×10 <sup>-2</sup>	-4.65×10 <sup>-6</sup>
CO	-110.54	26.88	6.94×10 <sup>-3</sup>	-8.21×10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub>	0	29.41	-1.55×10 <sup>-3</sup>	2.35×10 <sup>-6</sup>
O <sub>2</sub>	0	27.65	7.99×10 <sup>-3</sup>	-1.37×10 <sup>-6</sup>
N <sub>2</sub>	0	27.33	5.13×10 <sup>-3</sup>	3.97×10 <sup>-8</sup>

① 为水蒸气状态。

$C_{pi}(T)$  的取值参考 Barin<sup>[29]</sup>, 并采用式(20)进行计算, 其中常数  $a_i, b_i, c_i$  的取值见表 1 所示。

$$C_{pi}(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (20)$$

基于上述反应平衡、质量平衡和热量平衡方程, 采用 MATLAB<sup>®</sup> 软件建立模拟程序代码。将计算精度控制在 0.1% 以内, 得到相应模拟条件下的各反应器气固相产物组成、焓值变化  $\Delta H$ 、气流温度等参数。

## 2 模拟条件

在 CLR 稳定运行条件下, 进入和流出反应器的气体流量和温度不变, 因此, 本模拟基于稳定运行的 CLR 开展, 并假设 AR 和 FR 为绝热状态。被还原后的氧载体与空气中的 O<sub>2</sub> 具有较高的反应活性, 氧载体能够在 AR 中被完全氧化, 因此假设  $X_{AR}=1$ 。为了评估反应条件的影响, 模型中采用不同 NiO 负载量、不同氧载体/沼气质量比、不同的水蒸气浓度、不同的氧载体循环流率以及不同的空气反应器温度进行模拟, 模拟条件如表 2 所示。氧载体中 NiO 的含量在 10% ~ 100% (质量) 范围以 10% 比例增加, 惰性载体则以 10% 的比例在 90% (质量) ~ 0 范围内递减。沼气由 60% (体积) CH<sub>4</sub> 和 40% (体积) CO<sub>2</sub> 组成, 模拟过程中 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的摩尔流量及比值保持不变。模型的运行参数包括氧载体的质量流量  $F_s=0.2 \sim 10.2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 、氧载体转化率变化  $\Delta X_s=0.1 \sim 1.0$ 、水蒸气浓度  $x_{\text{H}_2\text{O}}=37.5\% \sim 78.2\%$  (体积)、空气反应器温度  $T_{AR}=1150 \sim 2500 \text{ K}$ 。设定的 FR 温度  $T_{FR}$  为典型

表 2 主要模拟条件及相应参数取值

Table 2 Main parameters and values used for simulations

项目	值
氧载体组成/(质量)	NiO: 10 ~ 100, Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> : 0 ~ 90
沼气组成/(体积)	CH <sub>4</sub> : 60, CO <sub>2</sub> : 40
氧载体循环流率 $F_s/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	0.2~10.2
氧载体转化率变化 $\Delta X_s$	0.1~1.0
FR 进口处水蒸气浓度 $x_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{体积})$	37.5~78.2
AR 温度 $T_{AR}/\text{K}$	1150~2500
FR 温度 $T_{FR}/\text{K}$	1150

值 1150 K, 在反应器进口处气流均被预热至 750 K, 以完成对反应器尾气热量回收<sup>[3]</sup>。而 WGS 反应器的温度维持在 523 K, 以达到最优的反应条件<sup>[30]</sup>。

基于表 2 所示条件, 开展了 430 种工况下的模拟, 得到各参数下的模拟结果。如 1.2 节所述, 不同工况下  $\Delta H$  的取值有一定变化。为了达到 CLRa 运行状态 ( $\Delta H=0$ ), 进一步对模拟结果进行比较, 得到自热化学链重整运行参数并进行评估和分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应器的热平衡

氧载体/沼气质量比 (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas 反映了氧载体颗粒向沼气完全氧化过程提供晶格氧的数量。如图 2 所示, 当 (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas 比值增加时, FR 出口处 H<sub>2</sub> 和 CO 的摩尔流量均降低, 而 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 流量呈线性增加。这说明较大的 (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas 比值不利于 H<sub>2</sub> 的产生, 原因在于较多的沼气被完全氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。随着 (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas 比值增加,  $\Delta H$  也相应变化, 主要原因在于氧载体携带氧化过程的热量供吸热的重整反应 (5)、(6)。较高 (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas 比值下, AR 中较多的 Ni 被氧化, 释放出较多的反应热。因此, 随着 (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas 比值的升高,  $\Delta H$  逐渐降低, 并由正值变为负值。如 1.2 节所述,  $\Delta H>0$  表明系统热量不足、 $\Delta H<0$  说明系统热量过剩。而  $\Delta H=0$  时, CLR 系统处于自热运行状态, 即 CLRa, 此时, 系统不需要外部热量, 其能耗最低且 H<sub>2</sub> 产率较高<sup>[3]</sup>。图 2 中, (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas=12 时, 整个 CLR 系统的的变化为  $\Delta H=0$ , 处于 CLRa 状态, 说明 AR 提供的热量恰好能够满足 FR 中反应过程对热量的需求。

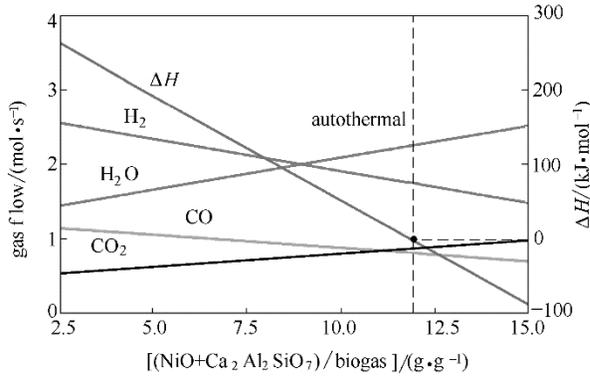


图2 氧载体/沼气质量比(NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas对FR出口处气体摩尔流率及ΔH的影响

Fig.2 Effects of (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas mass ratio on gas molar flow rate at FR exit and ΔH

综合以上,达到热量自供给时,系统无须外部热源,处于最经济和能耗最低的CLRa运行状态,同时能够得到较高的H<sub>2</sub>产率。对于沼气与NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>氧载体,CLRa运行时需要将(NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas质量比控制在12左右。此时,流量为1 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>的沼气在FR出口处可得到1.02 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>的H<sub>2</sub>,经过WGS反应器后H<sub>2</sub>气流量升至1.49 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>产率为1.49 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup>。

### 3.2 CLRa状态下制氢特性

通过3.1节描述的过程,可以辨识多种工况下的CLRa运行状态及模拟结果。如表2所示,该模拟考虑了空气反应器温度T<sub>AR</sub>、氧载体转化率变化ΔX<sub>s</sub>、氧载体质量流量F<sub>s</sub>、水蒸气浓度x<sub>H<sub>2</sub>O</sub>等因素对CLRa特性的影响,以下分析均基于CLRa。

**3.2.1 空气反应器温度T<sub>AR</sub>的影响** CLRa过程燃料反应器温度设定为T<sub>FR</sub>=1150 K,通过改变(NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas质量比,实现对空气反应器温度的控制。达到CLRa运行时,空气反应器温度T<sub>AR</sub>在1150~2500 K范围变化,对应的FR尾气组成和(NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas比值变化如图3所示。可见,T<sub>AR</sub>升高导致H<sub>2</sub>和CO浓度降低,同时H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>浓度上升。原因在于氧载体中的NiO与沼气中CH<sub>4</sub>的摩尔比NiO/CH<sub>4</sub>的变化。较高T<sub>AR</sub>下,需要由较多的Ni与空气反应提供热量,对应于较高的NiO/CH<sub>4</sub>摩尔比,进而促进反应(4)发生,提高尾气中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O浓度,同时降低了CO和H<sub>2</sub>浓度。较高的NiO/CH<sub>4</sub>摩尔比时,氧载体中NiO质量含量更高。然而,由于NiO摩尔质量远小于Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>摩尔质量,导致(NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas比随T<sub>AR</sub>的升高而降低。

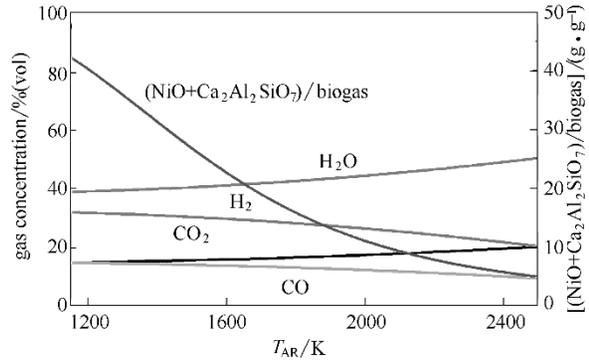


图3 T<sub>AR</sub>对气体浓度及(NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas比的影响

Fig.3 Effect of AR temperature T<sub>AR</sub> on gas concentration and (NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas ratio

综上所述,在保证CLRa模式运行的前提下,使用较低的空气反应器温度T<sub>AR</sub>能够促进H<sub>2</sub>的产生。当空气反应器温度为T<sub>AR</sub>=1400 K时,H<sub>2</sub>产率为1.57 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup>。若T<sub>AR</sub>升高至2500 K,则H<sub>2</sub>的产率降低至0.92 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup>。因此,在实际CLRa系统操作时,应尽可能降低空气反应器温度,以提高H<sub>2</sub>产率。

**3.2.2 氧载体转化率变化ΔX<sub>s</sub>的影响** 图4显示了氧载体中NiO质量含量在10%~100%(质量)之间变化时,ΔX<sub>s</sub>对H<sub>2</sub>产率的影响。当ΔX<sub>s</sub>由0.1增加到1.0时,H<sub>2</sub>产率由1.57降低至0.90 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup>。原因在于,ΔX<sub>s</sub>与氧载体在FR中的转化率X<sub>FR</sub>直接相关,较高ΔX<sub>s</sub>时X<sub>FR</sub>较低。此时,FR中氧载体较多的以NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>状态存在,沼气中大部分CH<sub>4</sub>被完全氧化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。对于不同NiO含量的氧载体,ΔX<sub>s</sub>的升高均会导致H<sub>2</sub>产率的降低,然而降低程度存在差异。当使用纯NiO时,即100%(质量)NiO,H<sub>2</sub>产率随着ΔX<sub>s</sub>增加迅速由1.48减少至0.90 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup>。随着氧载体中NiO含量的降低,这种现象得到一定的缓解,原因在于NiO/CH<sub>4</sub>摩尔比的变化。例如,氧载体中NiO的含量为10%(质量)时,ΔX<sub>s</sub>对H<sub>2</sub>产率的影响并不大:当ΔX<sub>s</sub>由0.1增加至1.0时,H<sub>2</sub>的摩尔流量仅由1.57减少到1.50 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup>。

因此,氧载体转化率的升高能够使得H<sub>2</sub>的产率降低。然而,通过控制氧载体中NiO的含量在10%(质量)以下,可以在较宽的ΔX<sub>s</sub>范围内保证较高的H<sub>2</sub>产率。可在氧载体制备过程中使用较低的NiO质量含量,实现H<sub>2</sub>产率的控制,然而需要保证氧载体中Ni具有较高的催化活性。

**3.2.3 氧载体循环流量的影响** CLRa技术中氧载

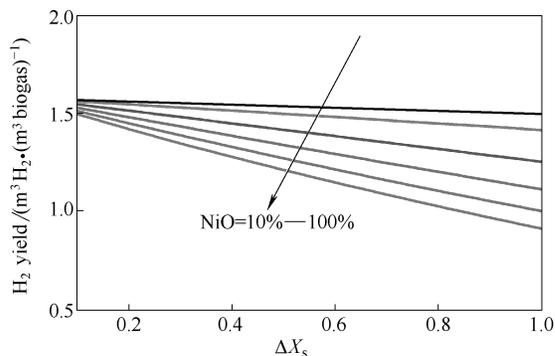


图 4 采用不同 NiO 含量的氧载体时转化率  $\Delta X_s$  对  $H_2$  产率的影响

Fig.4 Effect of  $\Delta X_s$  on  $H_2$  yield using various NiO loadings in oxygen carrier

体同时承担热量传递的角色,关注氧载体的循环流率对研究系统的性能具有重要的意义。图 5 显示了使用 NiO 含量为 10% ~ 100% (质量) 的氧载体时,氧载体质量流量  $F_s$  对 CLRa 状态下  $H_2$  产率、氧载体转化率变化  $\Delta X_s$  及空气反应器温度  $T_{AR}$  的影响。需要说明的是,由于 NiO 含量对上述参数无明显影响,所以在图 5 中未标注 NiO 含量。随着  $F_s$  在 0.17 ~ 10.00  $kg \cdot s^{-1}$  范围内升高,  $H_2$  产率逐渐由 1 增加至 1.57  $(m^3 H_2) \cdot (m^3 biogas)^{-1}$  左右,而空气反应器温度  $T_{AR}$  则由 2600 降至 1180 K 左右。氧载体转化率变化  $\Delta X_s$  与  $T_{AR}$  的变化趋势相似,即:随着  $F_s$  的升高,逐渐由 1.0 减少到 0.1 左右。值得注意的是,当  $F_s > 2.0 kg \cdot s^{-1}$  时,  $H_2$  产率、 $\Delta X_s$  及  $T_{AR}$  不再发生明显的变化。此时,  $H_2$  产率  $> 1.5 (m^3 H_2) \cdot (m^3 biogas)^{-1}$ 、 $\Delta X_s < 0.25$ 、 $T_{AR} < 1300 K$ 。

因此,连续 CLRa 运行时合理控制氧载体的循环流率,以达到较高的  $H_2$  产率和较低的空气反应器温度。由图 5 还可得到优化的实验参数,即  $T_{FR} = 1150 K$  时,氧载体循环流量  $F_s$  应大于  $2 kg \cdot s^{-1}$ ,同时

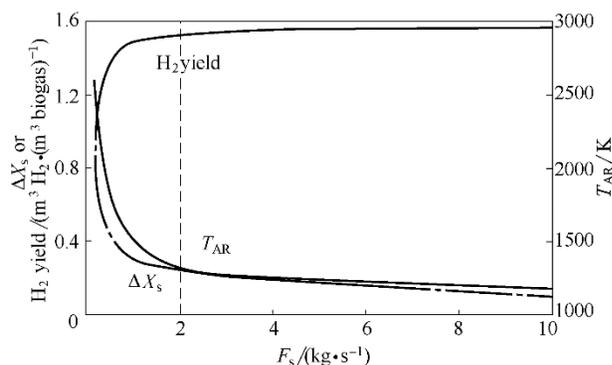


图 5 氧载体的质量流率  $F_s$  对  $H_2$  产率、氧载体转化率变化  $\Delta X_s$  以及  $T_{AR}$  的影响

Fig.5 Effect of  $F_s$  on  $H_2$  yield,  $\Delta X_s$  and  $T_{AR}$

$\Delta X_s$  应小于 0.25。此时,  $T_{AR} < 1300 K$ , 最大  $H_2$  产率为  $1.57 (m^3 H_2) \cdot (m^3 biogas)^{-1}$ 。

3.2.4 FR 进口处水蒸气含量的影响 燃料反应器进口处水蒸气的含量影响气体产物的组成及 CLRa 热量的自给特性,图 6 显示了采用不同水蒸气浓度时  $H_2O/biogas$  质量比对 FR 出口处气体产物  $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  浓度的影响以及 CLRa 状态下  $(NiO + Ca_2Al_2SiO_7)/biogas$  质量比的变化。由图 6 可见,较高的水蒸气浓度导致  $H_2O/biogas$  比值升高,此时  $(NiO + Ca_2Al_2SiO_7)/biogas$  质量比值逐渐升高,从而为较大水蒸气浓度时提供所需的较多热量。由 3.1 节的讨论可知,较高  $(NiO + Ca_2Al_2SiO_7)/biogas$  比值时,沼气中有较多的  $CH_4$  被完全氧化为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。因此,在图 6 中  $H_2O$  浓度和  $CO_2$  浓度随着  $H_2O/biogas$  质量比的增加而逐渐升高。此外,燃料反应器进口处  $H_2O$  流量的增加直接导致 FR 内和 FR 出口处气体总流量的增加。因此,基于  $(NiO + Ca_2Al_2SiO_7)/biogas$  和  $H_2O$  流量的共同影响,较高的  $H_2O/biogas$  比值不利于  $H_2$  的产生。

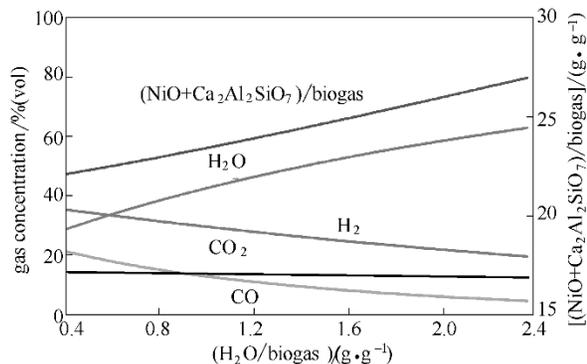


图 6 燃料反应器进口处  $H_2O/biogas$  质量比对气体浓度及  $(NiO + Ca_2Al_2SiO_7)/biogas$  的影响

Fig.6 Effect of  $H_2O/biogas$  ratio at FR inlet on gas concentration and  $(NiO + Ca_2Al_2SiO_7)/biogas$  ratio

### 3.3 CLRa 状态下热量管理

图 7 显示了自热状态下简化的 CLRa 系统热流情况,其中包括气体进入和流出 AR、FR 及 WGS 反应器的热量以及循环过程中氧载体携带热量。进入 AR 和 FR 反应器的空气、水蒸气及沼气携带的热量分别为 0.05、0.12 和 0.04  $MW_{th}$ 。在 AR 中,空气中的  $O_2$  全部被氧载体吸收,因此 AR 出口处仅含有  $N_2$ ,其携带的热量为 0.07  $MW_{th}$ 。由 FR 流出的气流热量为 0.17  $MW_{th}$ ,为了优化 WGS 反应器中气体的转化,将该气流降温至 523 K<sup>[3]</sup>。因此,进入 WGS 反应器前混合气携带的热量降为 0.04  $MW_{th}$ 。经 WGS 调整产

物组分后, WGS尾气中主要含有H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O, 对应的热量为0.06 MW<sub>th</sub>。该值略高于流入WGS反应器的热量, 其原因在于WGS为放热反应, 如反应(7)所示。由AR循环至FR时, 氧载体颗粒携带的热量为0.33 MW<sub>th</sub>, 而返回至AR时, 氧载体颗粒携带的热量降低至0.28 MW<sub>th</sub>, 原因在于FR中发生了吸热的重整反应(5)、(6)。

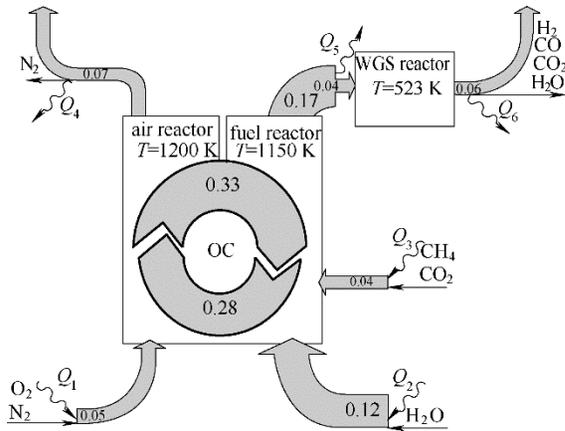


图7 典型CLRa状态下系统的热量流动  
Fig.7 Heat flow demonstration of a typical CLRa

为了达到预定温度和对反应器尾气的热量进行回收, 在AR和FR进口处分别将空气、燃料和水预热至750 K<sup>[3]</sup>。该过程需要吸收的热量分别为Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>和Q<sub>3</sub>。在AR出口, 未反应的N<sub>2</sub>温度为1200 K, 将其冷却至室温完成热量回收, 对应的热量用Q<sub>4</sub>表示。FR出口处的气流温度达1150 K, 在送入WGS反应器前需将其冷却至523 K, 释放的热量用Q<sub>5</sub>表示。最后, 由WGS反应器流出的气流温度为523 K, 若将其冷却至室温则释放的热量用Q<sub>6</sub>表示。上述Q<sub>1</sub>~Q<sub>6</sub>对应的热量值见表3, 其中Q<sub>1</sub>~Q<sub>3</sub>为吸热热量, 而Q<sub>4</sub>~Q<sub>6</sub>为可回收热量。进入反应器的气流总吸热量为Q<sub>1</sub>+Q<sub>2</sub>+Q<sub>3</sub>=0.21 MW<sub>th</sub>, 而可回收热量为Q<sub>3</sub>+Q<sub>4</sub>+Q<sub>5</sub>=0.26 MW<sub>th</sub>, 显然CLRa系统中可回收热量略大于吸热量。因此, CLRa运行中可将尾部的气体余热用以加热进入系统的气体, 以实现尾部热量的回收和利用, 从而进一步降低CLRa系统能耗。

## 4 结论

沼气作为一种可再生能源, 将其应用于CLRa过程便于实现“净负CO<sub>2</sub>排放”, 并获得清洁氢气。本研究基于Gibbs自由能最小化原理, 采用热分析动力学的方法对沼气与NiO/Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>氧载体的

表3 典型CLRa状态下吸热量和可回收热量分布  
Table 3 Distribution of absorbed heat and recoverable heat during typical CLRa

热量符号	热量值/MW <sub>th</sub>	描述	合计
Q <sub>1</sub>	0.05	吸热	
Q <sub>2</sub>	0.12	吸热	
Q <sub>3</sub>	0.04	吸热	0.21
Q <sub>4</sub>	0.07	放热	
Q <sub>5</sub>	0.13	放热	
Q <sub>6</sub>	0.06	放热	0.26

CLRa特性进行研究。为了实现低能耗运行和较高H<sub>2</sub>产率, 需将(NiO+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)/biogas质量比控制在12左右, 以达到CLRa状态。在该状态下, 空气反应器温度、氧载体转化率变化、NiO含量、氧载体循环流率以及水蒸气浓度均对重整气组分产生影响。当T<sub>FR</sub>=1150 K时, 氧载体循环流率F<sub>s</sub>应大于2 kg·s<sup>-1</sup>、ΔX<sub>s</sub>应小于0.25、T<sub>AR</sub>应接近1150 K, 以达到最佳H<sub>2</sub>产率, 即1.57 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)·(m<sup>3</sup> biogas)<sup>-1</sup>。同时, 系统达到CLRa运行状态时, AR和FR出口处气流携带的热量能够满足反应器进口处对气体预热所需热量, 实现对余热的回收利用, 以进一步降低CLRa的运行能耗。

## 符号说明

- $b_{CH_4}$  —— CH<sub>4</sub>被NiO完全氧化时的化学计量系数
- $C_{p,i}(T)$  —— 温度为T时成分i的比定压热容, kJ·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>
- $F_{CH_4}$  —— 沼气中CH<sub>4</sub>的摩尔流率, mol·s<sup>-1</sup>
- $F_{O_2,i}$  —— 进入(i=in)和流出(i=out)空气反应器的气流中O<sub>2</sub>摩尔流量, mol·s<sup>-1</sup>
- $F_s$  —— 氧载体燃料反应器和空气反应器之间的循环流率, kg·s<sup>-1</sup>
- $\Delta G_{eq}$  —— 反应平衡态时Gibbs自由能, kJ·mol<sup>-1</sup>
- $H_{prod}$  —— 生成物焓值, kJ·mol<sup>-1</sup>
- $H_{reac}$  —— 反应物焓值, kJ·mol<sup>-1</sup>
- $\Delta H$  —— 焓值变化, kJ·mol<sup>-1</sup>
- $h_i$  —— 气固组分i的焓值, kJ·mol<sup>-1</sup>
- $h_{0i}$  —— 温度为298 K时各气固组分i的焓值, kJ·mol<sup>-1</sup>
- $K$  —— 反应的平衡常数
- $M_{NiO}$  —— NiO的摩尔质量, kg·mol<sup>-1</sup>
- $p_i$  —— 气固生成物摩尔流量, mol·s<sup>-1</sup>
- Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> —— CLR系统吸收的热量, MW<sub>th</sub>
- Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub>, Q<sub>6</sub> —— CLR系统放出的热量, MW<sub>th</sub>
- R —— 气体常数, 8.314×10<sup>-3</sup> kJ·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

- $r_i$ ——气固反应物摩尔流量,  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $T$ ——温度, K  
 $T_{\text{AR}}$ ——空气反应器温度, K  
 $T_{\text{FR}}$ ——燃料反应器温度, K  
 $X_{\text{AR}}$ ——氧载体在空气反应器(AR)中的转化率  
 $X_{\text{FR}}$ ——氧载体在燃料反应器(FR)中的转化率  
 $\Delta X_{\text{O}_2}$ ——空气反应器中氧气的转化率  
 $\Delta X_s$ ——氧载体在空气反应器和燃料反应器中转化率的变化  
 $x_i$ ——气流中成分  $i$  的浓度, % (体积)  
 $y_{\text{NiO}}$ ——氧载体中 NiO 的负载率  
 $y_{\text{NiO},i}$ ——状态  $i$  (氧化态  $i=\text{ox}$ , 还原态  $i=\text{red}$ ) 下氧载体中 NiO 的质量含量

### 参考文献

- [1] Mattisson T, Lyngfelt A. Applications of chemical-looping combustion with capture of  $\text{CO}_2$ [C]/Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage. Göteborg, Sweden, 2001.
- [2] 黄振, 何方, 赵坤, 等. 基于晶格氧的甲烷化学链重整制合成气[J]. 化学进展, 2012, **24**(8): 1599-1609.  
 Huang Z, He F, Zhao K, et al. Synthesis gas production by chemical-looping reforming of methane using lattice oxygen[J]. Progress in Chemistry, 2012, **24**(8): 1599-1609.
- [3] Ortiz M, Abad A, de Diego L F, et al. Optimization of hydrogen production by chemical-looping auto-thermal reforming working with Ni-based oxygen-carriers[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2011, **36**: 9663-9672.
- [4] 阳绍军, 徐祥, 田文栋. 基于化学链燃烧的吸附剂引导的焦炉煤气水蒸气重整制氢过程模拟[J]. 化工学报, 2007, **58**(9): 2363-2368.  
 Yang S J, Xu X, Tian W D. Simulation for hydrogen production from sorption enhanced coke-oven gas steam reforming based on chemical looping combustion[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, **58**(9): 2363-2368.
- [5] 李孔斋, 王华, 魏永刚, 等. 晶格氧部分氧化甲烷制合成气[J]. 化学进展, 2008, **20**(9): 1306-1314.  
 Li K Z, Wang H, Wei Y G, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas using lattice oxygen[J]. Progress in Chemistry, 2008, **20**(9): 1306-1314.
- [6] Luo M, Yi Y, Wang S Z, et al. Review of hydrogen production using chemical-looping technology[J]. Renewable Sustainable Energy Rev., 2018, **81**: 3186-3214.
- [7] 曾亮, 巩金龙. 化学链重整直接制氢技术进展[J]. 化工学报, 2015, **66**(8): 2854-2862.  
 Zeng L, Gong J L. Advances in chemical looping reforming for direct hydrogen production[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(8): 2854-2862.
- [8] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Integrated hydrogen and power production with  $\text{CO}_2$  capture using chemical-looping reforming-Redox reactivity of particles of  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  using  $\text{SiO}_2$  as a support[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, **44**: 3485-3496.
- [9] 何映龙, 于敦喜, 雷体蔓, 等. 铁基氧载体化学链  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  方法制备合成气[J]. 化工学报, 2016, **67**(12): 5222-5228.  
 He Y L, Yu D X, Lei T M, et al. Chemical looping  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  reforming using Fe-based oxygen carrier for syngas production[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(12): 5222-5228.
- [10] 王博, 刘永卓, 王东营, 等. 废弃活性炭化学链气体制富氢合成气[J]. 化工学报, 2017, **68**(9): 3541-3550.  
 Wang B, Liu Y Z, Wang D Y, et al. Chemical looping gasification of waste activated carbon for hydrogen-enriched syngas production[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(9): 3541-3550.
- [11] Wei G Q, He F, Huang Z, et al. Chemical-looping reforming of methane using iron based oxygen carrier modified with low content nickel[J]. Chin. J. Chem., 2014, **32**: 1271-1280.
- [12] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor[J]. Fuel, 2006, **85**: 1631-1641.
- [13] de Diego L F, Ortiz M, García-Labiano F, et al. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. J. Power Sources, 2009, **192**: 27-34.
- [14] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies[J]. Prog. Energy Combust. Sci., 2012, **38**: 215-282.
- [15] Pröll T, Bolhàr-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**: 1249-1256.
- [16] Zhao X, Zhou H, Sikarwar V S, et al. Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future[J]. Energy Environ. Sci., 2017, **10**: 1885-1910.
- [17] Mendiara T, García-Labiano F, Abad A, et al. Negative  $\text{CO}_2$  emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: a review[J]. Appl. Energy, 2018, **232**: 657-684.
- [18] Jiang B, Dou B L, Song Y C, et al. Hydrogen production from chemical looping steam reforming of glycerol by Ni-based oxygen carrier in a fixed-bed reactor[J]. Chem. Eng. J., 2015, **280**: 459-467.
- [19] Dou B L, Zhang H, Cui G M, et al. Hydrogen production by sorption-enhanced chemical looping steam reforming of ethanol in an alternating fixed-bed reactor: sorbent to catalyst ratio dependencies[J]. Energy Convers. Manage., 2018, **155**: 243-252.
- [20] Zhao H B, Guo L, Zou X X. Chemical-looping auto-thermal reforming of biomass using Cu-based oxygen carrier[J]. Appl. Energy, 2015, **157**: 408-415.
- [21] Guo L, Zhao H B, Zheng C G. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming of biomass with natural copper ore as oxygen carrier[J]. Waste Biomass Valorization, 2015, **6**: 81-89.
- [22] Omoniyi O A, Dupont V. Chemical looping steam reforming of acetic acid in a packed bed reactor[J]. Appl. Catal., B, 2018, **226**: 258-268.
- [23] Zin R M, Ross A B, Jones J M, et al. Hydrogen from ethanol reforming with aqueous fraction of pine pyrolysis oil with and without chemical looping[J]. Bioresour. Technol., 2015, **176**: 257-266.
- [24] Wang W J, Cao Y Y. A combined thermodynamic and experimental study on chemical-looping ethanol reforming with

- carbon dioxide capture for hydrogen generation[J]. *Int. J. Energy Res.*, 2013, **37**: 25–34.
- [25] García-Labiano F, García-Díez E, de Diego L F, et al. Syngas/H<sub>2</sub> production from bioethanol in a continuous chemical-looping reforming prototype[J]. *Fuel Process. Technol.*, 2015, **137**: 24–30.
- [26] García-Díez E, García-Labiano F, de Diego L F, et al. Optimization of hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by autothermal chemical-looping reforming using different bioethanol purities[J]. *Appl. Energy*, 2016, **169**: 491–498.
- [27] 殷上轶, 宋涛. CO<sub>2</sub>气氛下淮东煤化学链燃烧特性研究[J]. *化工学报*, 2018, **69**(9): 3954–3964.
- Yin S Y, Song T. Zhundong coal chemical looping combustion performance using CO<sub>2</sub> as gasification agent[J]. *CIESC Journal*, 2018, **69**(9): 3954–3964.
- [28] Tian X, Zhao H B, Ma J C. Cement bonded fine hematite and copper ore particles as oxygen carrier in chemical looping combustion[J]. *Appl. Energy*, 2017, **204**: 242–253.
- [29] Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [30] Satterfield C N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*[M]. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991.