

高铝耐火砖负载 NiO 氧载体的 沼气化学链重整制氢流化床实验研究

梅道锋¹, 赵海波², 晏水平¹, 王琳¹, 狄雪婷¹

- (1. 农业农村部长江中下游农业装备重点实验室(华中农业大学), 湖北省 武汉市 430070;
2. 煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省 武汉市 430074)

Chemical Looping Reforming of Biogas for Hydrogen Generation Using a High-Aluminum Refractory Brick Supported NiO Oxygen Carrier

MEI Daofeng¹, ZHAO Haibo², YAN Shuiping¹, WANG Lin¹, DI Xueting¹

- (1. Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Huzhong Agricultural University), Wuhan 430070, Hubei Province, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science and Technology), Wuhan 430074, Hubei Province, China)

ABSTRACT: Biogas typically containing 60%CH₄ and 40%CO₂, of which CH₄ can be used as an effective feedstock of chemical looping reforming (CLR) for H₂ generation. NiO was impregnated on high-temperature resistant and high-crushing strength refractory brick for the preparation of oxygen carrier material. A laboratory-scale fluidized bed reactor was then used to investigate the properties of biogas CLR under various reaction conditions, where dry reforming and wet reforming pathways were compared as well. It was found that biogas exhibited a better conversion under wet reforming than under dry reforming conditions for H₂ generation. Noticeably, under well controlled operation condition, CO₂ of biogas can be highly converted to CO, resulting in high-degree utilization of biogas. Increasing operation temperature and H₂O steam concentration in the fluidized bed, more H₂ and CO can be obtained, leading to higher H₂/CO ratio and H₂ yield from biogas. During the 155 cycles in the fluidized bed, the oxygen carrier particles showed satisfactory physical and chemical properties and stable H₂ concentration at reactor exit. After 155 cycles, good crushing strength and satisfying attrition rate of oxygen carrier particles were detected, sufficient for use in fluidized bed systems. Under the tests at high temperatures, no agglomeration of oxygen carrier particles was found, suggesting the stable

fluidization ability. Auto-thermal CLR can be realized by tuning the oxygen-carrier to biogas ratio, according heat balance calculation. However, H₂ yield must be decreased to reach auto-thermal CLR. In this sense, detailed evaluation of economic and energy should be done to optimize the characteristics of large-scale systems.

KEY WORDS: chemical looping reforming; Ni-based oxygen carrier; biogas; hydrogen production; fluidized bed

摘要: 沼气含有 60%CH₄ 和 40%CO₂, 可作为有效的化学链重整(chemical looping reforming, CLR)制氢原料。以耐高温和高强度的高铝耐火砖为惰性载体, 采用浸渍法制备 Ni 基氧载体。在批次进料流化床反应器中开展多种反应条件下 CLR 实验研究, 并对比沼气干重整和沼气湿重整特性。结果显示, 湿重整环境下沼气能够更好的转化为目标产物 H₂。合理的控制反应条件, 能够更进一步将沼气的 CO₂ 转化为 CO, 从而提高沼气中各组分的利用程度。提高反应温度和水蒸气浓度有利于产生较多的 H₂ 和 CO, 具有较高的 H₂ 产率和 H₂/CO 摩尔比。155 次循环测试中, 氧载体的物理化学性能保持较好, 能够得到稳定的 H₂ 浓度。氧载体的机械性能较好, 155 次循环后仍能满足流化床的使用要求, 磨损率仅为 0.034%/h。较高反应温度下, 氧载体颗粒未出现烧结、流化性能稳定。热平衡模拟显示, 可通过调节氧载体与沼气比例达到系统的自热运行, 然而需要以降低 H₂ 产率为代价。因此, 在大型 CLR 系统中, 需要开展经济与能耗的整体评估, 以优化沼气 CLR 的整体性能。

关键词: 化学链重整; Ni 基氧载体; 沼气; 制氢; 流化床

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB0605402); 国家自然科学基金项目(51906083); 湖北省自然科学基金(2018CFB376)。

National Key R&D Program of China (2018YFB0605402); National Natural Science Foundation of China (51906083); Hubei Provincial Natural Science Foundation of China (2018CFB376).

0 引言

化学链重整制氢(chemical looping reforming, CLR)可将燃料转化为清洁氢气的同时以较低能耗完成 CO₂ 捕集, 该技术是由 Mattisson 等^[1]于 2001 年提出的。以 CH₄ 为燃料、NiO 为活性成分的 CLR 原理如图 1 所示。CLR 系统主要由空气反应器(air reactor, AR)、燃料反应器(fuel reactor, FR)和氧载体(如 NiO)组成。FR 中, 燃料发生部分氧化(R1)、完全氧化(R2—R4)、催化重整(R5)、CH₄ 热裂解(R6)、裂解碳的气化(R7、R8)反应以及 CH₄+CO₂ 干重整反应(R9), 同时 NiO 被还原为 Ni。随后, 在 AR 中进行氧载体的氧化再生反应(R10), 即 Ni 被重新氧化为 NiO。FR 中产生的混合气富含 CO、H₂、CO₂ 等气体成分。为了得到高纯度 H₂, CLR 需要与水气转化(water gas shifting, WGS)和变压吸附(pressure swing adsorption, PSA)技术相结合。因此, 在 FR 下游布置 WGS 和 PSA 反应器, 分别提高 H₂ 浓度和进行 CO₂ 分离。实际上, 氧载体在 FR 和 AR 间的循环还伴随热量传递, AR 中的反应(R10)为强烈放热过程($\Delta H < 0$), 释放的热量被储存于氧载体颗粒并携带至 FR, 为 CH₄ 的重整反应(R5)提供热量, 实现氧化与还原反应的热量共享^[2-3]。

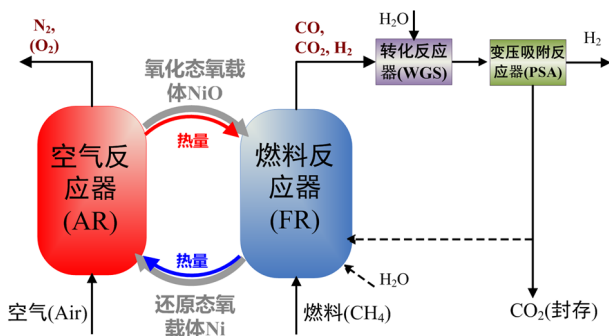
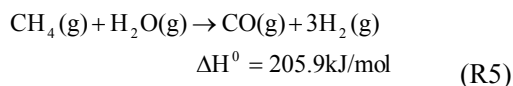
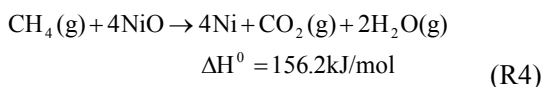
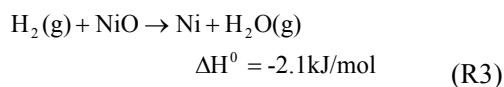
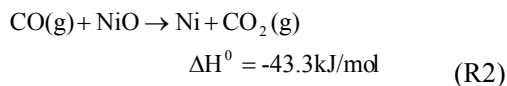
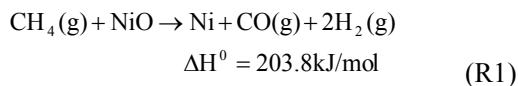
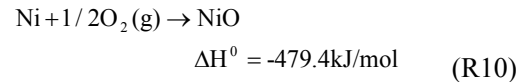
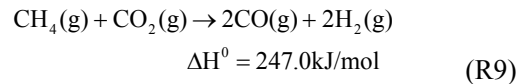
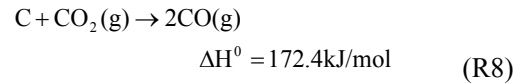
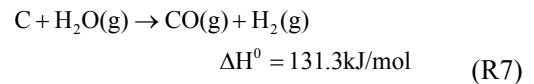
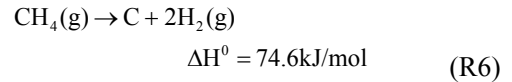


图1 化学链重整制氢(CLR)技术原理

Fig. 1 Schematic diagram of CLR for H₂ generation



较早的 CLR 研究, 普遍以天然气(含有 CH₄)等化石燃料为原料, 主要针对氧载体的气体选择性、反应活性及循环特性进行研究^[1,4-9]。中国科学院广州能源研究所^[10]、查尔姆斯理工大学^[11]等机构发现 Ni 基氧载体对重整产物 H₂ 具有最高的选择性。因此, Ni 基氧载体被广泛应用于 CH₄ 或天然气的 CLR 制氢过程。查尔姆斯理工大学、西班牙科学院、维也纳理工大学建立了 0.3~140kW(th)^[5,12-14]连续 CLR 流化床系统, 并对氧载体进行长周期的性能测试。结果显示, 燃料中 CH₄ 的转化率超过 98%, 实现 90% 的 H₂ 产率。

与化石燃料相比, 生物质燃料 CLR 便于实现 CO₂ 净负排放^[14-15]。因此, 近些年 CLR 技术逐渐被应用于生物质燃料的研究。利兹大学 Dupont 等^[16-18]采用 Ni 基氧载体, 分别对“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。大连理工大学 Dou 等^[19-20]采用乙醇、甘油原料, 在移动床和固定床反应器中开展 Ni 基氧载体的 CLR 实验研究, 结果显示乙醇、甘油的转化率可达 90%~99%, 同时氧载体对 H₂ 的选择性也达到 85%~93%。华中科技大学 Zhao 等^[21]的松树锯末 CLR 实验中产气率 > 1Nm³/kg。南京理工大学 Wang 等^[22]结合实验及热力学分析, 对 Ni 基氧载体的 CLR 性能进行初步研究。西班牙科学院 Garcia-Labiano 等^[23]以生物乙醇为原料在 1kW(th)连续流化床中开展了 Ni 基氧载体的 CLR 实验研究, 优化后 H₂ 产率达 93%。已有研究采用的生物质原料可归纳为: 固态和液态原料。其中, 固态原料主要为松树锯末^[21], 液态原料包括乙醇、松树油、厨余废油、醋酸、甘油^[16-20,22]。其中, 固态原料具有资源丰富、成本较低的优点, 但是固态原料气化速率较慢, 且所含灰分对氧载体性能存在多方面复杂的影响^[21]。与固态原料相比, 液态原料避免了灰分对氧

载体性能的影响^[16-20]。然而，液态原料需要能耗较高的气化步骤才能用于 CLR。对于气态沼气而言，可有效避免液体气化能耗以及灰分对氧载体的影响^[15]。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 CO₂ 净负排放。

目前，较少的工作对沼气的 CLR 进行研究，沼气 CLR 制氢特性尚不明确。为了探索沼气 CLR 的可行性及其反应特性，本研究采用批次进料流化床反应器，开展多种反应环境下沼气的 CLR 性能研究。通过追踪长循环周期下氧载体的物理化学性能演化，对氧载体的性能进行初步评估，并采用热分析动力学模拟初步探讨 CLR 自热特性。

1 实验部分

1.1 氧载体制备

氧载体是 CLR 技术的核心，通常由活性组分 (NiO 等) 和惰性载体 (Al₂O₃、MgAl₂O₄、ZrO₂ 等) 组成^[1,5]。其中，惰性载体可提高活性成分分散度、氧载体机械强度、离子迁移性能以及降低制备成本^[5]。高铝耐火砖常用作耐高温材料，具有较高的机械强度和较高熔点，满足化学链技术的基本使用要求。因此，本研究以高铝耐火砖为惰性载体采用浸渍法制备 NiO 氧载体。

所使用的高铝耐火砖原产地为山东淄博，主要成分为 α-Al₂O₃、Al₂SiO₅。浸渍过程，NiO 的前驱体为 Ni(NO₃)₂·6H₂O (国药化学试剂分析纯)。首先，将耐火砖进行破碎和筛分，得到粒径为 106~300 μm 的耐火砖颗粒。随后，将一定体积的 Ni(NO₃)₂ 溶液滴定至耐火砖颗粒的孔隙，迅速搅拌使 Ni(NO₃)₂ 溶液分布均匀。其次，在 80℃ 恒温环境搅拌 2h，干燥得到含有 Ni(NO₃)₂ 的耐火砖颗粒。最后，将负载 Ni(NO₃)₂ 的耐火砖颗粒送入 950℃ 马弗炉煅烧 6h，经筛分得到粒径为 106~300 μm 的氧载体颗粒。该氧载体颗粒的特性如表 1 所示。氧载体的物相组成由布鲁克 AXS D8ADVANCE 型 Cu 靶 X 射线衍射仪 (XRD) 测定，使用的最大管压为 40kV、最大管流为 30mA，扫描范围 2θ=10°~80°。基于图 2 的 XRD 测试结果，煅烧后氧载体主要由 NiO、α-Al₂O₃、Al₂SiO₅ 晶相组成。氧载体中的 NiO 晶相较为明显，且未检测到其他含 Ni 组分，表明 NiO 与耐火砖中 α-Al₂O₃ 和 Al₂SiO₅ 晶相的固相副反应没发生或不明显，说明该耐火砖可完全作为惰性载体使用。氧载体制备过程使用的 NiO 质量百分含量

表 1 高铝耐火砖负载 NiO 氧载体主要特性

Tab. 1 Main properties of high-aluminum refractory brick supported NiO oxygen carrier

参数	数值	参数	数值
晶相组成	NiO, α-Al ₂ O ₃ , Al ₂ SiO ₅	粒径/μm	106~300
NiO 含量/%	10	堆积密度/(g/cm ³)	2.5
载氧率 R _{OC} /%	2.1	破碎强度/N	4.4

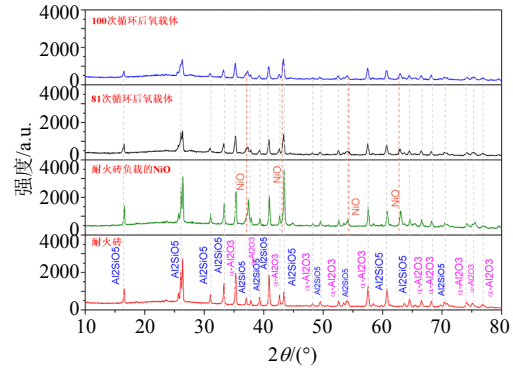


图 2 耐火砖、新鲜氧载体、100 次循环后、155 次循环后氧载体的晶相组成

Fig. 2 XRD phases of refractory brick, fresh oxygen carrier, 100 cycled and 155 cycled oxygen carrier

为 10%，对应的载氧率为 R_{OC}=2.1%，其中 R_{OC} 的计算方法见数据处理部分。筛分后氧载体颗粒的粒径为 106~300 μm，按照世界卫生组织 (WHO) 制定的标准方法^[24]测试，得到堆积密度为 2.50g/cm³。氧载体的破碎强度采用力新宝 FGJ-5 型数码测力仪进行测定，以随机选取的 20 个颗粒的平均破碎力作为氧载体颗粒的破碎强度，其值为 4.4N，满足流化床的使用要求^[25]。

1.2 批次进料流化床

用于测试氧载体 CLR 性能的反应器为批次进料鼓泡流化床，如图 3 所示。在流速为 10cm/s 的流

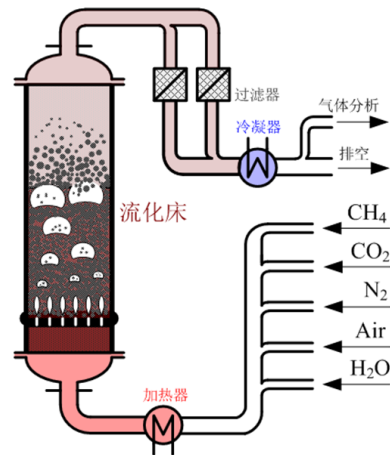


图 3 批次进料流化床示意

Fig. 3 Schematic diagram of batch fluidized bed

化气体推动下,反应管内形成密相区和稀相区^[26]。其中,密相区主要由氧载体颗粒和气泡组成,反应管高度方向气泡逐渐增大并在密相-稀相界面处破裂。在稀相区气泡消失,主要由气体和少量氧载体颗粒组成。该流化床反应管为310s材质耐高温管制成,最高操作温度可达1200℃。反应管总长度为800mm,管内径为54mm。在反应管入口300mm处,布置孔径为1mm的布风板以支撑氧载体颗粒和稳定气流。反应气体经预热器加热后由流化床底部进入反应管。反应后的气体由反应管顶部流出,首先,经过颗粒过滤器分离和收集细小颗粒用于表征氧载体磨损率。随后,尾气经电冷凝器去除水蒸气后,排空或进行成分分析。本文所使用气体分析仪为武汉四方光电科技有限公司的Gasboard-3100型煤气分析仪,可对CH₄、CO、CO₂、H₂、O₂等组分进行定性和定量分析。为了更好的表征氧载体性能演变,在不同循环结束后取出氧载体颗粒进行物理性能测试。

本研究采用的实验条件如表2所示,氧载体质量为300g,流化床反应温度为670~970℃。还原阶段以N₂气为平衡气,分别使用4种不同还原反应气氛开展测试:①CH₄、②CH₄+CO₂、③CH₄+CO₂+H₂O、④CH₄+H₂O。设置4种还原气氛主要目的在于分析和比较沼气中CH₄在各种环境下的反应特性,主要涉及CH₄的热裂解反应(还原气氛①)、CH₄的干重整(还原气氛②)、沼气的湿重整(还原气氛③)、CH₄的湿重整(还原气氛④)。氧化阶段采用100%Air气氛,以实现氧载体的快速和充分再生。还原和氧化阶段时长分别为7和5min,为了避免还原气氛和氧化气氛的混合,还原和氧化反应之间采用100%N₂气对反应管进行2.5min的吹扫。

表2 流化床实验条件

Tab. 2 Experimental conditions of the fluidized bed	
参数	数值
氧载体质量/g	300
温度/℃	670-970
还原气氛	①CH ₄ ; ②CH ₄ +CO ₂ ; ③CH ₄ +CO ₂ +H ₂ O; ④CH ₄ +H ₂ O
沼气中CH ₄ /CO ₂ 摩尔比	1.5
水蒸气浓度/%	0~50
气体流速/(cm/s)	10
氧化气氛	100%Air
还原时长/min	7
氧化时长/min	5

2 数据处理

氧载体的载氧率 R_{OC} 表示活性晶格氧的质量百分比,通过式(1)进行计算。

$$R_{OC} = (m_o - m_r) / m_o \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_o 、 m_r 分别为完全氧化和完全还原后氧载体的质量, g。

氧载体在还原阶段和氧化阶段的反应气氛有所不同,根据氧原子的质量平衡,分别得到还原阶段和氧化阶段氧载体的转化率 $X_{OC}(t)$,如式(2)、(3)所示。

还原阶段:

$$X_{OC}(t) = 1 - M_O / (R_{OC}m_o) \cdot \int_{t_{0,r}}^{t-t_{0,r}} (x_{CO} + 2x_{CO_2} + x_{H_2O})_{out} F_{out} dt + M_O / (R_{OC}m_o) \int_{t_{0,r}}^{t-t_{0,r}} (x_{CO} + 2x_{CO_2} + x_{H_2O})_{in} F_{in} dt \quad (2)$$

氧化阶段:

$$X_{OC}(t) = X_{OC,redf} + M_O / (R_{OC}m_o) \cdot \int_{t_{0,o}}^{t-t_{0,o}} [(2x_{O_2})_{in} F_{in} - (2x_{O_2})_{out} F_{out}] dt \quad (3)$$

式中: M_O 为氧原子的摩尔质量, g/mol; $t_{0,r}$ 为还原阶段开始的时间, s; $(x_i)_{out}$ 为反应管出口处摩尔流量为 F_{out} (mol/s)的气流中成分 i ($i=CO$ 、 CO_2 、 H_2O 或 O_2)的摩尔分数; $(x_i)_j$ 为进入($j=in$)或流出($j=out$)反应管摩尔流量为 F_j (mol/s)的气流中成分 i 的摩尔分数。其中, H_2O 的摩尔分数按氢原子的质量平衡计算得到。 $X_{OC,redf}$ 表示还原阶段结束时氧载体的转化率。

反应管尾部气流含有一定摩尔分数($(x_i)_{out}$)的H₂和CO,与反应管出口处含碳气体总摩尔分数的比值称为H₂产率和CO产率,用 Y_i ($i=H_2$ 或CO),计算方法如式(4)所示。

$$Y_i = (x_i)_{out} / (x_{CH_4} + x_{CO} + x_{CO_2})_{out} \quad (4)$$

氧载体在流化过程中,颗粒之间以及颗粒与反应管壁间均会发生碰撞和摩擦,形成的细小颗粒由过滤器收集后用以评估氧载体磨损率。基于文献[27],小于40 μ m的颗粒不可直接回收并用于流化床系统。因此,流化床中氧载体颗粒的磨损率 A (%/h)如式(5)所示。

$$A = m_f / (m_t \Delta t) \times 3600 \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_f 为 Δt (s)时间内收集到的粒径小于40 μ m的细小氧载体颗粒质量, g; m_t 为反应管中氧载体总

质量, g。

3 实验结果与讨论

3.1 反应过程描述

典型的还原-氧化循环如图 4 所示。整个过程由还原阶段(包含燃烧和重整)、N₂ 气吹扫阶段、氧化阶段组成。

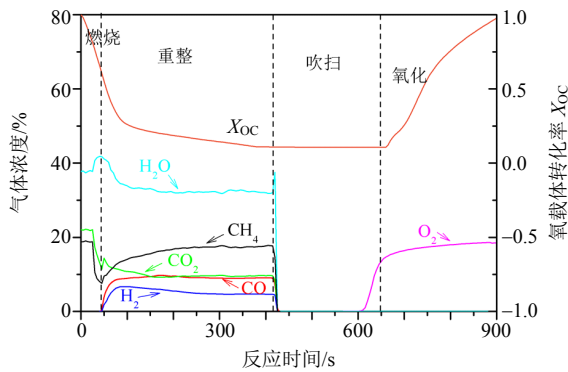


图 4 在 770°C 时 30%CH₄ + 20%CO₂ + 20%H₂O 气氛中的典型反应过程(第 120 次循环)

Fig. 4 Typical reaction progress at 770°C under the atmosphere of 30%CH₄ + 20%CO₂ + 20%H₂O (cycle 120)

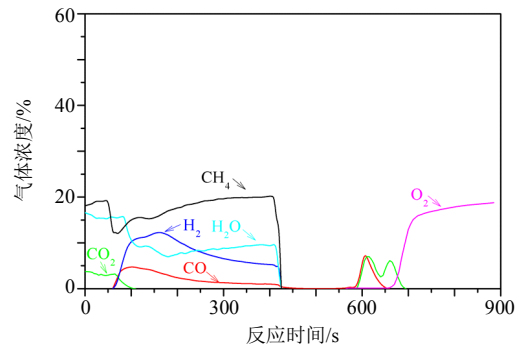
还原阶段,最初 0~60s 氧载体中 NiO 与沼气的 CH₄ 发生完全氧化反应(R4)生成 CO₂、H₂O 蒸气等主要气体产物。该阶段, NiO 被还原为 Ni, 使得还原转化率 X_{OC} 迅速降低至较稳定值。此时, 氧载体中绝大部分 NiO 被还原为 Ni 单质(X_{OC} ≈ 0.25)。随后重整阶段, 即 60~425s, 在 Ni 的催化作用下 CH₄ 与 H₂O 发生重整反应(R5), 主要气体产物为 CO 和 H₂。重整阶段, 氧载体转化率随着反应时间缓慢降低, 原因在于: 氧载体中残留 NiO 被产物中的 CO 和 H₂ 进一步还原, 即反应(R2)和(R3)。然而, 由于残留 NiO 含量较低、活性受限, 氧载体在重整阶段的转化率呈现缓慢下降趋势。重整反应阶段, 尾气中检测到约 20%CH₄ 和约 10%CO₂, 说明该反应条件下沼气未能完全转化。经 N₂ 吹扫后, 开始氧载体的氧化阶段, 即图 4 的 650~900s, 该阶段氧载体中的 Ni 被完全氧化为 NiO(X_{OC} ≈ 1), 用于新的循环。氧化阶段未检测到 CO₂ 气体, 表明该反应气氛下不存在碳沉积。

3.2 沼气中 CH₄ 制氢途径比较

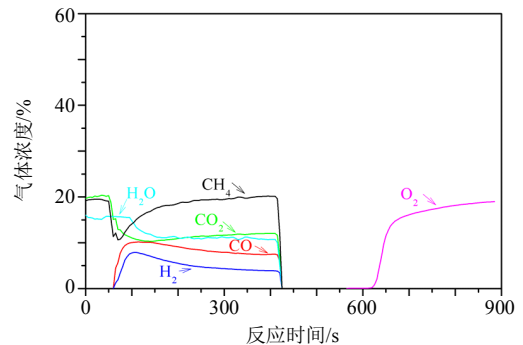
甲烷可通过多种途径转化为 H₂, 包括: CH₄ 热裂解制氢、CH₄+CO₂ 干重整制氢、CH₄+H₂O 湿重整制氢以及本文的沼气(CH₄+CO₂+H₂O)湿重整制氢。由于制氢机理不同, 上述各途径得到的产物

分布不尽相同。为了辨识各路径下 CH₄ 的反应特性, 本文采用表 2 的不同还原反应气氛模拟热裂解制氢、干重整制氢、湿重整制氢, 开展不同温度和不同水蒸气浓度下沼气的流化床重整实验。

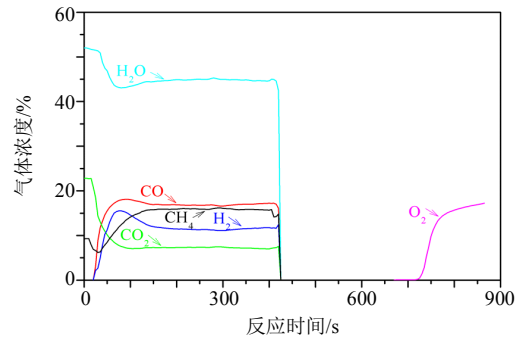
图 5 显示了 870°C 时不同反应气氛下气体产物分布情况。对于图 5(a), CH₄ 主要发生热裂解反应产生 H₂、碳及少量的 CO。产物中 H₂ 浓度随着反应时间迅速降低并稳定于 5%左右, 而 CO 的浓度接近于零。随后, 氧化阶段检测到 CO₂ 气体, 表明 CH₄ 热裂解过程出现碳沉积。如图 5(b)所示, 向反应气氛中加入 20%CO₂ 便可避免碳沉积, 同时实现 CH₄ 的干重整制氢。虽然干重整产物中 H₂ 和 CO 的浓度较高且较为稳定, 但是该过程有约 20%CH₄ 和约 10%CO₂ 未被转化。说明该条件下, CH₄ 不能够



(a) CH₄ 的热分解(第 130 次循环)



(b) CH₄+CO₂ 干重整(第 132 次循环)



(c) 沼气湿重整(第 140 次循环)

图 5 流化床中 870°C 时过程比较

Fig. 5 Comparison of process at 870°C

通过干重整完全转化为目标产物,且 CH_4 的干重整反应速率较低。对于图5(c),在 CH_4 干重整的基础上向反应管中加入50%的 H_2O 蒸气,即沼气的湿重整,可有效避免碳沉积且得到目标产物 H_2 。此外,沼气中的 CO_2 在湿重整制氢阶段进一步被转化为 CO 气体, CO_2 浓度降为约6%。以上结果显示,沼气湿重整反应具有较好的反应速率,能够有效避免碳沉积,且沼气中的 CO_2 成分能够被更多的转化为 CO ,这对沼气的CLR过程意义重大。

3.3 水蒸气浓度的影响

水蒸气是 CH_4 湿重整制氢过程的重要介质,如反应(R5)所示,其浓度直接影响重整产物的组成。因此,该部分考虑反应环境中水蒸气浓度对碳沉积、沼气转化情况及重整产物分布的影响。图6显示了 970°C 时水蒸气浓度在20%~50%范围变化时碳沉积率、 CH_4 转化率、 H_2 和 CO 产率以及 H_2/CO 摩尔比的分布。同时,采用自编Matlab[®]代码^[28]基于吉布斯自由能最小化原理得到平衡态下的分布情况,与实验值进行对比。

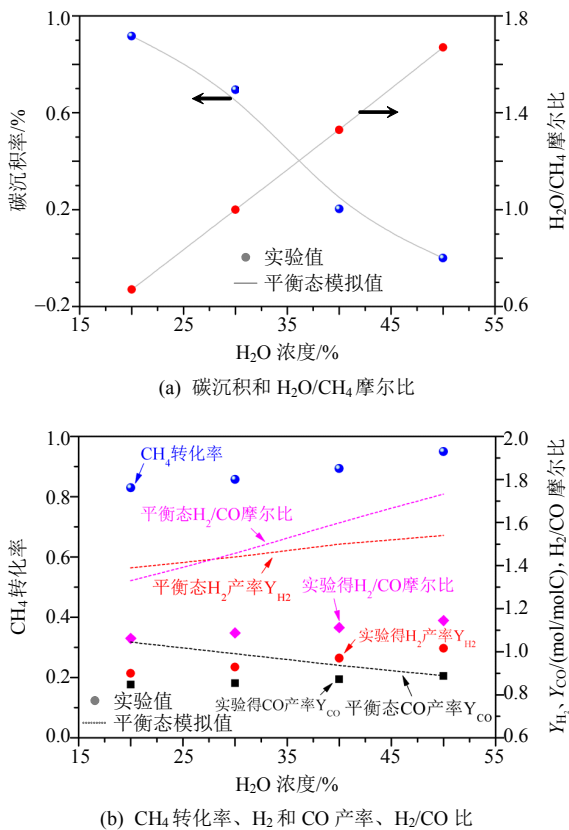


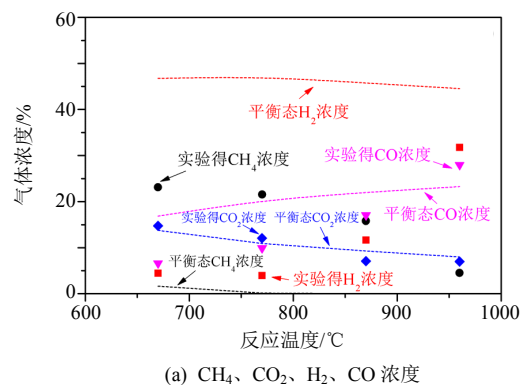
图6 温度为 970°C ,水蒸气浓度对碳沉积和 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 摩尔比以及 CH_4 转化率、 H_2 和 CO 产率、 H_2/CO 比的影响

Fig. 6 Influence of H_2O concentration on carbon deposition and $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ molar ratio, CH_4 conversion, gas yields, H_2/CO molar ratio at 970°C

显然,随着水蒸气浓度的升高,反应管进口处 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 摩尔比呈现线性增加。 H_2O 蒸气含量的增加能够有效降低碳沉积,采用20% H_2O 时,出现0.9%左右的碳沉积,而在50% H_2O 浓度下积碳消失。另外,水蒸气浓度升高能够促使沼气中 CH_4 的转化以及气产率的提高。在20% H_2O 蒸气浓度下 CH_4 转化率为0.82左右,当水蒸气浓度升高到50%时 CH_4 转化率达到0.95以上。水蒸气浓度的升高对尾气中 H_2 和 CO 产率亦有较好的促进作用,水蒸气浓度为20%时 H_2 和 CO 的产率分别为0.36和0.32,当水蒸气浓度上升至50%时,两者的产率分别升高至0.44和0.36。水蒸气浓度的提高使得 H_2/CO 摩尔比升高,由20% H_2O 时的0.48增加到50% H_2O 时的0.53。与平衡态模拟结果比较, H_2 产率、 CO 产率以及 H_2/CO 摩尔比的变化趋势与模拟结果一致。然而,上述各参数的值仍然存在优化的空间,因为实验得到的 H_2 产率、 CO 产率和 H_2/CO 摩尔比仍低于平衡态值。需要注意的是,随着水蒸气浓度的升高, H_2 和 CO 的产率同时升高,而FR中仅有反应(R5)能够实现这一目的。因此,沼气CLR反应过程, CH_4 与 H_2O 的重整反应占主导。

3.4 反应温度的影响

流化床的操作温度能够改变反应过程的反应动力学,从而改变氧载体与燃料的氧化还原反应速率,进而导致产物成分变化。因此,本文开展了 $670\sim 970^\circ\text{C}$ 时,不同反应气氛下的沼气循环实验,以探究反应温度的影响。同时,采用平衡态模拟,将理论值与实验值进行比较。图7显示50% H_2O 蒸气氛围,温度由 670°C 升高至 970°C 时沼气的湿重整反应特性。如图7(a)所示,较高的反应温度能够明显的促进沼气中 CH_4 和 CO_2 的转化,从而降低尾气中 CH_4 和 CO_2 的浓度、提高 H_2 和 CO 浓度。由于 CH_4 转化率的提高以及尾气中 H_2 和 CO 浓度的升高, H_2 和 CO 的气产率由 670°C 时的0.2分别增



(a) CH_4 , CO_2 , H_2 , CO 浓度

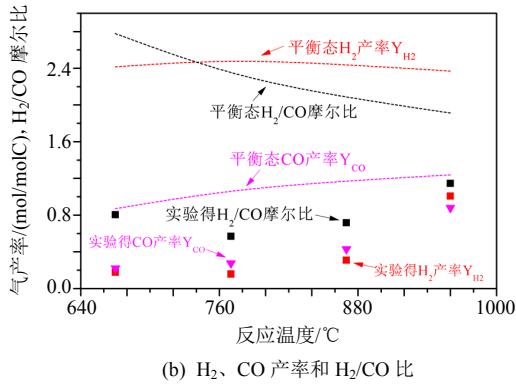


图 7 在 50% H_2O 下反应温度对尾气的影响
 Fig. 7 Influence of temperature on gas yields at fuel reactor exit under 50% H_2O

加到 970°C 时的 1 和 0.8 左右，同时 H_2/CO 摩尔比由 0.8 升高到 1.2，如图 7(b) 所示。然而，与平衡态模拟结果相比， H_2 产率、CO 产率以及 H_2/CO 摩尔比仍然较低，存在优化的空间。

3.5 氧载体活性及物理性能演变

3.5.1 氧载体活性

对于本文耐火砖负载的 NiO 氧载体，在不同反应气氛下共开展 155 次循环测试。作为示例，图 8 显示了 670、770、870、970°C 4 种温度下共 32 次循环测试中 H_2 浓度分布情况。各操作温度下，分别使用 20% H_2O 、30% H_2O 、40% H_2O 和 50% H_2O 浓度开展沼气($CH_4 + CO_2$)的湿重整制氢，每两次循环对应一种水蒸气浓度。因此，各温度下共显示了 8 次循环的 H_2 浓度。由图 8 可见，温度升高能够提高尾气中的 H_2 浓度，与图 7 结果一致。虽然不同反应气氛下 H_2 浓度有一定差异，但总体的 155 次循环中，氧载体表现出较为稳定的重整反应活性。155 次循环中，沼气湿重整能够得到较为平稳的 H_2 浓度，说明氧载体的反应活性较为稳定。

在 155 次循环中，氧载体的主要晶相组成未发

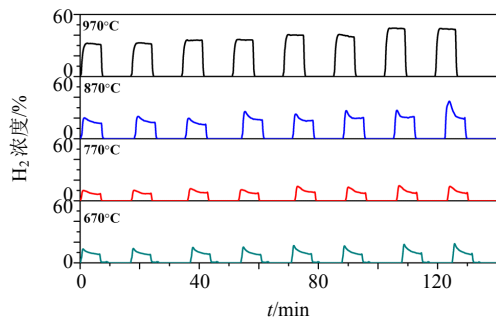
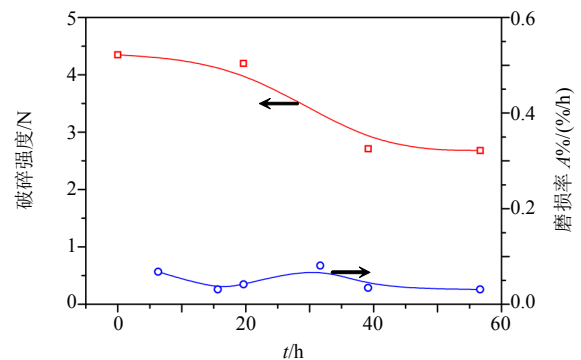


图 8 循环次数对氧载体重整制氢反应活性影响
 Fig. 8 Influence of cycles on oxygen carrier reactivity during CLR for H_2 generation

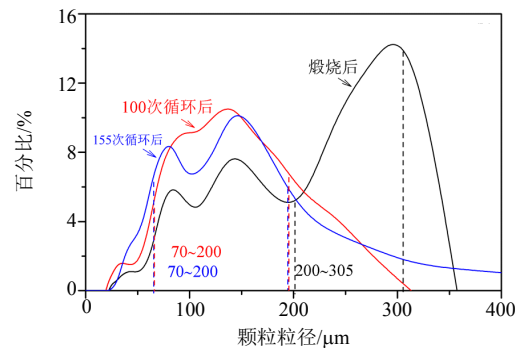
生变化，仍为 NiO、 $\alpha-Al_2O_3$ 和 Al_2SiO_5 ，如图 2 所示。与煅烧后的新鲜氧载体相比，在 100 次循环后 NiO、 $\alpha-Al_2O_3$ 和 Al_2SiO_5 的衍射峰减弱，说明循环过程中 NiO、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 Al_2SiO_5 含量有一定降低，原因可能在于氧载体发生磨损导致上述成分流失。然而，在 100~155 次循环氧载体各组分均保持稳定，说明循环的最后阶段氧载体组成趋于稳定。

3.5.2 氧载体物理性能变化

循环过程中，氧载体颗粒间以及颗粒与反应管壁面间均产生碰撞和摩擦，使得颗粒发生破碎，进而产生细小颗粒。基于文献[27]，粒径小于 $40\mu m$ 的细小氧载体颗粒不可直接回收并用于流化床系统。因此，根据式(5)可计算得到的氧载体磨损率，如图 9(a) 所示。循环过程中，连续取出氧载体颗粒用于破碎强度测试，氧载体的破碎强度随时间变化如图 9(a) 所示。随着循环时间的延长，氧载体的破碎强度逐渐降低。在 57h 循环后，尽管氧载体颗粒的破碎强度降低至 2.7N，但是仍然可用于流化床系统^[25]。在 57h 的循环测试中，氧载体的磨损率随时间变化并不明显，保持在 0.034%/h 左右，对应的氧



(a) 氧载体破碎强度、磨损率随反应时间变化



(b) 氧载体颗粒在 100 和 155 次循环中粒径变化

图 9 氧载体破碎强度、磨损率随反应时间及氧载体颗粒在 100 和 155 次循环中粒径变化情况

Fig. 9 Particle crushing strength and attrition rate as a function of time and change of oxygen carrier particle size after 100 and 155 cycles

载体平均使用寿命为 2900h。

氧载体颗粒的粒径分布采用济南微纳颗粒技术有限公司的 Winner2008 型激光粒度分析仪进行测试。如图 9(b)所示, 煅烧后的新鲜氧载体颗粒粒径主要分布于 200~305 μm , 与制备过程所使用分样筛的孔径相符。经过 100 和 155 次循环后, 氧载体颗粒粒径降低至 70~200 μm , 原因在于颗粒的磨损和破碎导致粒径减小。此外, 在复杂的反应环境中 970 $^{\circ}\text{C}$ 高温下经过 155 次循环, 氧载体颗粒未出现烧结。说明该氧载体具有较好的抗烧结特性。

3.6 系统热量平衡

如上文所述, 氧载体在 AR 和 FR 之间的循环同时可实现两反应器间热量共享^[2]。因此, 基于自编的 Matlab $^{\circledR}$ 代码^[28]开展了沼气 CLR 系统的热量平衡模拟。如图 10 所示, 不同的模拟工况下沼气的 CH_4 均被完全转化。以 $X_{\text{OC}}=0.1$ 为例, 当氧载体中较少的 NiO 为沼气提供晶格氧, 即较小 $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ 比值, 尾气中可得到较高的 H_2 、 CO 浓度以及较低的 CO_2 和 H_2O 浓度。原因在于沼气中较少的 CH_4 通过燃烧的方式转化, 而主要通过 Ni 催化重整的机理(反应 R5)将 CH_4 转化为 H_2 和 CO 。当 $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ 摩尔比逐渐增加时, 氧载体能够供应更多的晶格氧用于 CH_4 燃烧, 此时 CH_4 完全燃烧的反应机制(反应 R2—R4)占主导。因此, 尾气中 CO_2 、 H_2O 浓度上升, 同时 CO 和 H_2 浓度降低。AR 和 FR 反应器间的热量变化(ΔH)如图 10 中绿色虚线所示, 其中 $\Delta H>0$ 表示 CLR 系统需要外部热源供应热量, $\Delta H<0$ 则表示系统热量富余^[28]。而 $\Delta H=0$ 说明 AR 的放热量恰好与 FR 吸热量匹配^[28], 即 AR 的热量满足 FR 吸热量要求, 系统处于自热状态。对于 $X_{\text{OC}}=0.1$, 当 $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4=1.55$ 时, 沼气的 CLR 处于自热

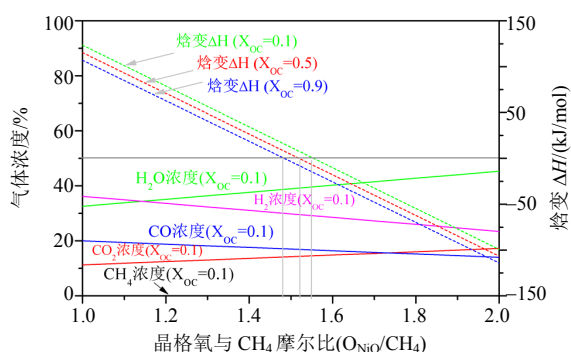


图 10 温度为 970 $^{\circ}\text{C}$ 、50% H_2O 环境下, $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ 比值对沼气 CLR 气体产物浓度分布及系统热量平衡影响

Fig. 10 Effect of $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ ratio on gas distribution and heat balance of biogas-CLR system in 970 $^{\circ}\text{C}$ and 50% H_2O

运行状态, 无需外部热量供给或向外部释放热量, 此时系统的能量利用率最高。然而, 此时 H_2 浓度较 $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4<1.55$ 时有所降低。在其它转化率 X_{OC} 下, 可得到的结论相同, 均可通过调节 $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ 比值达到自热运行。此外, 随着氧载体转化率 X_{OC} 逐渐增加, CLR 自热运行的 $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ 值越低。

由图 10 可见, 虽然自热运行时 CLR 系统具有最低的能量损失, 但是此时的 H_2 浓度较外部热源供热时($\Delta H>0$)有所降低。因此, 实际操作过程自热运行必须以降低尾气的 H_2 浓度为代价。所以, 在大型的 CLR 制氢系统中, 需要进一步进行成本和能耗的整体评估, 以优化整个 CLR 性能。

4 结论

沼气可用于流化床化学链重整制氢, 其中 CH_4 能够完全转化, 得到目标产物 H_2 。通过合理调节反应气氛和温度, 可在 50% H_2O 蒸气浓度和 870 $^{\circ}\text{C}$ 以上将沼气中的大部分 CO_2 转化为 CO , 同时得到较高 H_2 产率。与 CH_4 干重整制氢和 CH_4 分解制氢相比, 沼气(CH_4+CO_2)湿重整制氢能够以较高的反应速率得到目标产物 H_2 , 同时可避免反应过程的碳沉积。升高温度能够进一步促进沼气的重整反应, 在 970 $^{\circ}\text{C}$ 及 50% H_2O 蒸气氛围下, H_2 产率接近 1mol H_2 /mol CH_4 , 对应的 H_2/CO 比值为 1.2。经过 155 次循环测试, 高铝耐火砖负载的 NiO 氧载体保持较高反应活性, 产生的 H_2 浓度稳定。循环中氧载体的破碎强度有所降低, 但仍足够用于流化床系统。测试过程, 氧载体的磨损率稳定于 0.034%/h 左右, 平均使用寿命为 2900h。循环前后氧载体的颗粒粒径有所降低, 但是在 970 $^{\circ}\text{C}$ 的较高反应温度下未出现颗粒的烧结。可见, 高铝耐火砖负载的 NiO 氧载体能够用于沼气的 CLR 制氢, 且其物理化学性能具有较好的稳定性。热平衡模拟显示, 实现沼气化学链重整系统自热运行需要以降低 H_2 产率为代价。因此, 大型沼气 CLR 系统需要进行详细的技术经济以及能耗评估, 从而优化系统整体性能。

参考文献

- [1] Mattisson T, Lyngfelt A. Applications of chemical-looping combustion with capture of CO_2 [C]//Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage. Göteborg, Sweden, 2001.
- [2] 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]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 9663-9672.
- [3] 赵海波, 陈猛, 熊杰, 等. 化学链重整制氢系统的过程模拟[J]. *中国电机工程学报*, 2012, 32(11): 87-94.
Zhao Haibo, Chen Meng, Xiong Jie, et al. Process simulation of chemical looping reforming systems for hydrogen production[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2012, 32(11): 87-94(in Chinese).
- [4] 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 Liang, Gong Jinlong. Advances in chemical looping reforming for direct hydrogen production[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(8): 2854-2862(in Chinese).
- [5] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38(2): 215-282.
- [6] 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, 31(8): 1599-1609.
Huang Zhen, He Fang, Zhao Kun, et al. Synthesis gas production by chemical-looping reforming of methane using lattice oxygen[J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 31(8): 1599-1609(in Chinese).
- [7] 罗明, 王树众, 王龙飞, 等. 基于化学链技术制氢的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(5): 1123-1133.
Luo Ming, Wang Shuzhong, Wang Longfei, et al. Advances in hydrogen production using chemical-looping technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(5): 1123-1133(in Chinese).
- [8] 李振山, 鲍金花, 孙宏明, 等. 以煤为燃料的化学链燃烧研究进展[J]. *中国电机工程学报*, 2014, 34(29): 5131-5139.
Li Zhenshan, Bao Jinhua, Sun Hongming, et al. Research and development of coal-fueled chemical looping combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2014, 34(29): 5131-5139(in Chinese).
- [9] 向文国, 牟建茂, 狄藤藤. 两种煤气化工艺下 Ni 基载氧体链式燃烧联合循环性能模拟[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(29): 28-33.
Xiang Wenguo, Mou Jianmao, Di Tengting. Performance simulation of Ni-based chemical looping combustion combined cycle with different gasification processes[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(29): 28-33(in Chinese).
- [10] Wei Guoqiang, He Fang, Huang Zhen, et al. Chemical-looping reforming of methane using iron based oxygen carrier modified with low content nickel[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2014, 32(12): 1271-1280.
- [11] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T, et al. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming: $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe_2O_3 and Mn_3O_4 [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, 2(1): 21-36.
- [12] Pröll T, Bolhàr-Nordenkamp J, Kolbitsch P, et al. Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming-A 140kW pilot plant study[J]. *Fuel*, 2010, 89(6): 1249-1256.
- [13] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor[J]. *Fuel*, 2006, 85(12-13): 1631-1641.
- [14] Mendiara T, García-Labiano F, Abad A, et al. Negative CO_2 emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review[J]. *Applied Energy*, 2018, 232: 657-684.
- [15] Zhao Xiao, Zhou Hui, Sikarwar V S, et al. Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10: 1885-1910.
- [16] Pimenidou P, Rickett G, Dupont V, et al. Chemical looping reforming of waste cooking oil in packed bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(16): 6389-6397.
- [17] Omoniyi O A, Dupont V. Chemical looping steam reforming of acetic acid in a packed bed reactor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 258-268.
- [18] 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]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 257-266.
- [19] Jiang Bo, Dou Binlin, Song Yongchen, et al. Hydrogen production from chemical looping steam reforming of glycerol by Ni-based oxygen carrier in a fixed-bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 459-467.
- [20] Dou Binlin, Zhang Hua, Cui Guomin, et al. Hydrogen production and reduction of Ni-based oxygen carriers during chemical looping steam reforming of ethanol in a fixed-bed reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(42): 26217-26230.
- [21] Zhao Haibo, Guo Lei, Zou Xixian. Chemical-looping auto-thermal reforming of biomass using Cu-based oxygen carrier[J]. *Applied Energy*, 2015, 157: 408-415.
- [22] Wang Wenju, Cao Yingyu. A combined thermodynamic and experimental study on chemical-looping ethanol reforming with carbon dioxide capture for hydrogen generation[J]. *International Journal of Energy Research*, 2013, 37(1): 25-34.

- [23] García-Díez E, García-Labiano F, de Diego L F, et al. Optimization of hydrogen production with CO₂ capture by autothermal chemical-looping reforming using different bioethanol purities[J]. *Applied Energy*, 2016, 169: 491-498.
- [24] World Hearth Organization. S.3.6. Bulk density and tapped density of powders, Final text for addition to The International Pharmacopoeia[S]. World Hearth Organization, 2012.
- [25] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(22): 6978-6987.
- [26] Mei Daofeng, Abad A, Zhao Haibo. et al. Extension and evaluation of a macroscopic model for syngas-fueled chemical looping combustion[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2018, 133: 106-116.
- [27] Mei Daofeng, Mendiara T, Abad A, et al. Evaluation of manganese minerals for chemical looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(10): 6605-6615.
- [28] 梅道锋, 赵海波, 晏水平. 基于 NiO/Ca₂Al₂SiO₇ 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.
- Mei Daofeng, Zhao Haibo, Yan Shuiping. Thermodynamics simulation of biogas fueled chemical looping reforming for H₂ generation using NiO/Ca₂Al₂SiO₇[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(S1): 193-201(in Chinese).



梅道锋

收稿日期: 2018-05-23。

作者简介:

梅道锋(1986), 男, 博士, 讲师, 研究方向为化学链相关技术, dmei@mail.hzau.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)