



Effect of pressure on the reduction performance of the mixture of Ni-based oxygen carrier and Cu-Fe-based oxygen carrier

Qiang TIAN¹, Lixin CHE², Bin DING², Shuqiang SHI², Qingquan SU^{1,3*}

1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Beijing Gas Group Co., Ltd., Beijing 100035, China

3. Beijing Key Laboratory of Energy Saving and Emission Reduction in Metallurgical Industry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: A new chemical-looping combustion process based on fixed beds, which was characterised by integrating methane steam reforming into the reduction step, were proposed. A mixture of Ni-based oxygen carrier and Cu-Fe-based oxygen carrier was prepared and its low temperature reduction performance was investigated at different pressures. The results showed that the conversion rates of oxygen carrier and CH₄ were both improved with elevating reaction pressure. The lower limit temperature of the operation was lowered from 600 °C at 0.1 MPa to 525 °C at 0.9 MPa. In addition, after 20 cycle at 900 °C, the performance of oxygen carrier did not degrade and no carbon deposition and sintering occurred, although the pressure drop in the oxidation step increased faster at 0.9 MPa than that at 0.1 MPa.

Key words: chemical-looping combustion; Ni-Cu-Fe-based mixture oxygen carrier; high pressure reaction; operating temperature

反应压力对 Ni 基与 Cu-Fe 基混合装填载氧体还原性能的影响

田 强¹, 车立新², 丁 斌², 石书强², 苏庆泉^{1,3*}

1. 北京科技大学能源与环境工程学院热科学与能源工程系, 北京 100083

2. 北京燃气集团有限公司, 北京 100035

3. 北京科技大学冶金工业节能减排北京市重点实验室, 北京 100083

摘 要: 提出将 CH₄ 重整融入载氧体还原反应过程的固定床化学链燃烧新工艺, 将 Ni 基载氧体与 Cu-Fe 基载氧体混合作为装填载氧体, 考察了反应压力对其低温反应活性的影响。结果表明, 固相载氧体转化率和气相 CH₄ 转化率均随压力升高而增大, 工作温度下限从 0.1 MPa 下的 600 °C 降至 0.9 MPa 下的 525 °C, 900 °C 下 20 次循环的压力损失在 0.9 MPa 下较 0.1 MPa 下增加快, 但载氧体性能未劣化, 也未出现明显的积碳和烧结。

关键词: 化学链燃烧; Ni-Cu-Fe 混合载氧体; 高压反应; 工作温度

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)04-0750-07

1 前言

温室气体排放导致的全球气候变暖和异常气候频发是人类面临的重大挑战之一。化石燃料的化学链燃

烧(Chemical-looping Combustion, CLC)技术具有近零能耗捕集 CO₂ 的特性, 燃料为天然气时还具有 NO_x 近零排放和能量利用率高的优点, 具有良好的应用前景^[1]。

目前 CLC 研究多针对火力发电, 采用氧化态载氧

收稿: 2017-12-05, 修回: 2018-01-09, 网络发表: 2018-03-06, Received: 2017-12-05, Revised: 2018-01-09, Published online: 2018-03-06

基金项目: 北京市科技基金资助项目(编号: Z131100005613045)

作者简介: 田强(1987-), 男, 吉林省松原市人, 博士研究生, 动力工程及工程热物理专业; 苏庆泉, 通讯联系人, Tel: 010-62333542, E-mail: suqingquan@ustb.edu.cn.

引用格式: 田强, 车立新, 丁斌, 等. 反应压力对 Ni 基与 Cu-Fe 基混合装填载氧体还原性能的影响. 过程工程学报, 2018, 18(4): 750-756.
Tian Q, Che L X, Ding B, et al. Effect of pressure on the reduction performance of the mixture of Ni-based oxygen carrier and Cu-Fe-based oxygen carrier (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 750-756, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217404.

体还原温度在 900℃ 以上、还原态载氧体再生温度大于 1300℃ 的大型串行循环流化床^[2], 存在高温下载氧体烧结劣化、流动磨损导致使用寿命过短、系统密封性差等问题。此外, 串行流化床对运行控制要求较高, 不宜频繁启停, 只适用于连续运行的大型系统, 限制了基于串行循环流化床 CLC 技术的应用^[3,4]。固定床化学链燃烧系统具有结构简单、操作简便、易在高压下运行的特点。Kimball 等^[5]验证了固定床 CLC 反应器捕集碳的可行性, 比流化床的捕集效率高; Zhang 等^[6]发现固定床比流化床的综合性能更优, CO₂ 选择率及载氧体转化率更高。文献^[7-11]对比了基于气体燃料的固定床和循环流化床 CLC 动态反应模型, 提出反向通气策略用于提升 CLC 系统的整体效率。但固定床化学链燃烧技术存在阻碍其应用的固有问题: 除铜基载氧体外的大部分载氧体与 CH₄ 的反应为吸热反应或微放热反应^[12], 为维持反应温度需加热, 难以实现; 氧化态载氧体还原过程自热须引入铜基组分, 但铜易烧结且易高温积碳, 必须通过惰性载体分散缓解^[13,14]; 反应管中还原态载氧体的氧化为强放热反应, 需对反应管外壁水冷, 在床层径向和轴向形成较大的温度梯度, 工作温度范围较大。

Zheng 等^[15,16]针对燃气热水/蒸汽锅炉提出基于固定床反应器的新型 CLC 工艺流程, 引入 CH₄ 预重整步骤, 在还原前将 CH₄ 转化为还原性更强的 H₂ 和 CO, 使氧化态载氧体可在低于 550℃ 下还原, 避免了高温积碳和烧结, 但系统复杂, 应用受到限制。Tian 等^[17]提出了基于 Cu-Fe/Al 系载氧体的化学链燃烧工艺, 利用 Fe₂O₃ 抗烧结及比 CuO 小的还原反应速率提供反应产物 H₂O 和 CO₂, 有效抑制 Cu 在高温下的烧结和积碳, 但低温活性有待进一步提高。

近年来, 国内外均有压力促进化学链燃烧气固反应性能的报道^[18-21]。基于固定床反应器的高压天然气 CLC 工艺具有以下优势: (1) 加压下载氧体还原可充分利用天然气管网的压力能, 减少能量损失; (2) CO₂ 捕集可在高压下进行, 减少了能耗及压缩级数, 简化了工艺流程; (3) 气体产物的水蒸汽露点大幅提高, 水蒸汽潜热回收量和品位显著提高。

目前使用较多的重整催化剂主要有贵金属 Ru, Pd, Pt 系和非贵金属 Ni 系等, 其中 Ni 系成本最低^[2]。NiO 的还原活性较高, 还原过程中先于 CuO 和 Fe₂O₃ 被还原, 还原态 Ni 基载氧体可发挥重整催化剂的作用将 CH₄ 转化为 CO 和 H₂, 降低 Cu 基和 Fe 基载氧体的还原温度。

为提高载氧体的低温反应活性, 拓宽其还原温度下限, 本工作在前期研究及 CLC 工艺^[15,16]的基础上, 将 Ni/Al 基载氧体和 Cu-Fe/Al 基载氧体混合作为装填载氧

体, 以加压天然气为燃料, 将 CH₄ 重整融入载氧体还原反应过程, 省去 CH₄ 预重整反应器, 可简化流程、提高效率并降低成本。采用小型固定床反应器研究了不同温度下压力对载氧体还原反应性能的影响。

2 实验

2.1 实验材料及试剂

NiO 粉(粒度≤38 μm, 纯度≥99.5%, 上海一品颜料有限公司), CuO 粉(粒度 105~177 μm, 纯度≥99.5%, 北京中科浩运科技有限公司), Fe₂O₃ 粉(粒度 37 μm, 纯度≥99.5%, 上海一品颜料有限公司), γ-Al₂O₃ 粉末(粒度≤75 μm, 直径 2 mm, 纯度≥99.5%, 山东铝业公司), 聚乙烯醇(纯度≥97.0%, 北京益利精细化学品有限公司)。超纯水用 TTL-10B 型超纯水器(北京同泰联科技发展有限公司)制备, CH₄ 和 N₂(纯度≥99.999%)及压缩空气为北京海谱气体有限公司产品。

Ni 基载氧体采用浸渍法制备, γ-Al₂O₃ 球体为惰性载体, NiO 为活性组分, 负载率为 25%。Cu-Fe 基载氧体采用机械混合法制备, CuO 和 Fe₂O₃ 为活性组分, γ-Al₂O₃ 粉末为惰性载体, 三者按质量比 3:5:2 均匀混合, 加入 2%聚乙烯醇溶液充分搅拌, 经压片、干燥、焙烧、破碎、过筛, 得粒度 0.1~0.5 mm 的 Cu-Fe 基载氧体。将 Ni 基与 Cu-Fe 基载氧体按体积比 3:7 均匀混合, 得混合载氧体。

2.2 实验装置及实验方法

高压下固定床载氧体评价装置如图 1 所示, 包括背压阀(调节范围 0~1 MPa, 上海沃原自控阀门有限公司)、压力表(精度±2.5 kPa, 量程 0~1 MPa, 北京布莱迪仪器仪表有限公司)、S48/32HMT 质量流量控制器(工作压力 0.1~3.0 MPa, 北京堀场汇博隆精密仪器有限公司)、P230P 高压恒流泵(流量准确度±1.0%, 工作压力 0.1~20 MPa, 大连依利特分析仪器有限公司)、HX1050 恒温水循环器(北京博医康实验仪器有限公司)、电炉和温度控制器(天津先权工贸发展有限公司)、GC-6820 气相色谱仪(安捷伦科技有限公司)。载氧体表征采用 D/MAX-RB 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学株式会社)。

实验方法如下: 将载氧体装填于长 500 mm、直径 25 mm 的反应管的恒温区(长 100 mm, 温差<10℃), 一定体积的刚玉球置于载氧体床层的上、下方以预热、分配反应气体和支撑载氧体。用电炉将床层加热至设定温度并保持 1 h, 还原过程开始前用 500 mL/min N₂ 吹扫床层。通入甲烷和水蒸汽混合气进行载氧体还原反应, 用背压阀调节反应压力, 反应结束后缓慢泄压并用 N₂ 吹扫床层 10 min。常压下进行还原态载氧体的氧化再生,

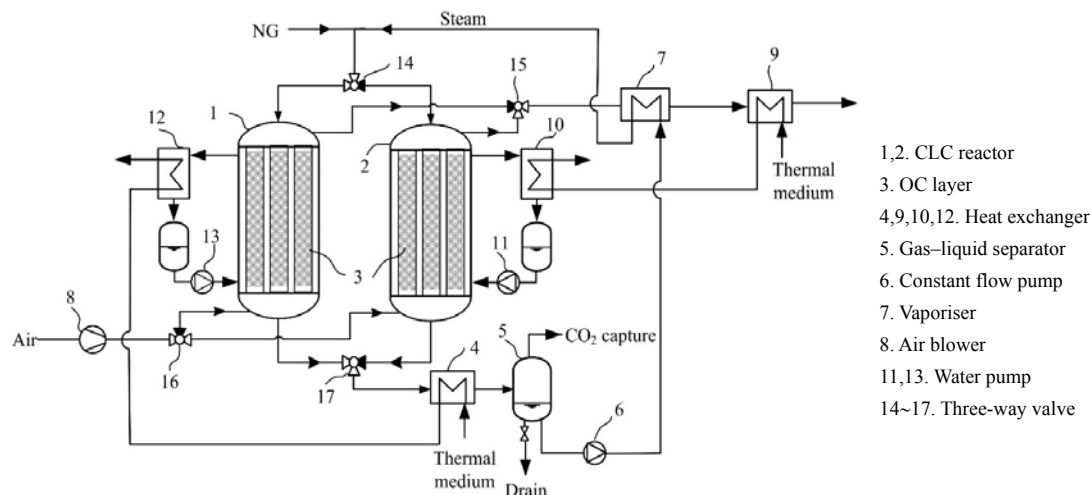


图 1 高压下固定床载氧体评价装置

Fig.1 Apparatus for the performance evaluation of oxygen carrier in a pressurized FBR

反应压力为绝对压力, 反应温度为载氧体入口温度. 气体产物经冷凝除水后用气相色谱仪分析. 在加压载氧体还原实验中, 由于气路系统有一定体积, 造成气体从反应器入口流至末端检测器时有一定时间滞后且随压力升高而增加. 为避免滞留时间延长造成系统误差, 在各反应压力下测定气体置换时间, 并在数据处理中予以修正.

氧化态混合载氧体总体积为 30 mL, 其中 Ni 基载氧体为 9 mL (8.32 g), Cu-Fe 基载氧体为 21 mL (37.05 g), 还原过程中 CH_4 流量为 100 mL/min (空速 200 h^{-1}), 液态水流量为 0.08 mL/min, 汽化后水蒸汽与碳体积比 $\text{Steam/C}=1.0$, 按还原终态 NiO 被还原为 Ni, CuO 被还原为 Cu 及 Fe_2O_3 被还原为 Fe_3O_4 计算, 理论还原时间为 11.5 min, 还原率大于 100% 的部分为部分 CH_4 发生积碳或部分 Fe_3O_4 还原为 FeO 或 Fe. 氧化再生过程中空气流量为 225 mL/min, 通过测量 CO 和 CO_2 浓度计算前次还原的积碳率. 为保证数据的重复性, 实验前载氧体在常压 800°C 下进行 5 次还原/氧化循环, 以使其充分活化^[22].

2.3 数据处理

实际工程应用中, 为保证燃料在氧化态载氧体还原过程中的转化率, 当 CH_4 逸出浓度达到一定值时需进行载氧体还原与氧化再生过程的切换, 此时的载氧体还原率为重要的性能指标. 反应 t 时刻的还原率 R_t 和积碳率 D_t 计算如下:

$$R_t = \frac{\int_0^t (V_{\text{CH}_4, \text{in}} - V_{\text{CH}_4, \text{out}}) dt}{22.4 M_{\text{CH}_4}}, \quad (1)$$

$$D_t = \frac{\int_0^t V_{\text{CO}_2, \text{out}} dt}{22.4 M_{\text{CH}_4}^0}, \quad (2)$$

式中, $V_{\text{CH}_4, \text{in}}$ 和 $V_{\text{CH}_4, \text{out}}$ 为反应器入口和出口 CH_4 流量 (mL/min), M_{CH_4} 为载氧体的理论耗 CH_4 量 (mmol), $V_{\text{CO}_2, \text{out}}$ 为氧化过程中反应器出口 CO_2 流量 (mL/min), $M_{\text{CH}_4}^0$ 为前次还原实际耗 CH_4 量 (mmol). 若还原过程发生了积碳, 则后续载氧体氧化的气体产物中会检测到 CO_2 , 根据 CO_2 出口浓度可计算还原过程的总积碳量. CH_4 总流入量减去 CH_4 总流出量与总积碳量之和, 即得载氧体的实际反应量, 从而计算出载氧体的实际还原率.

定义固定床反应器中氧化态载氧体与 CH_4 反应 CH_4 逸出浓度为 5% 时载氧体的还原率 $R_5=40\%$ 的最低温度为工作温度下限 T_L , 而不发生烧结和积碳的最高温度为工作温度上限 T_H . 定义还原过程中氧化态载氧体还原 2 min 内 CH_4 转化率超过 90% 所需的最低温度为 T_{90} , CH_4 转化率和载氧体转化率都超过 90% 所需的最低温度为 T_{9090} , 二者可有效衡量载氧体的低温反应活性.

3 结果与讨论

3.1 氧化态混合载氧体在 0.1 MPa 下的还原反应性能

混合载氧体在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 下的还原性能如图 2 所示. $500\sim 700^\circ\text{C}$ 下 CH_4 逸出浓度随温度升高逐渐降低, CO_2 浓度随温度升高逐渐升高. 500°C 下 CH_4 转化率即达 70% 以上, 高于 650°C 时 CH_4 可在 7 min 内完全转化; 反应时间延长, 各温度下 CH_4 逸出浓度都增长缓慢或轻微回落. 反应 13~17 min 时, H_2 与 CO 大量逸出, 550°C 及以上温度下, H_2 逸出浓度超过 60%, CO 逸出浓度超过 10%, 表明氧化态载氧体还原反应开始时, 由于 NiO 与 CH_4 的反应活性高于 CuO 和 Fe_2O_3 , CH_4 可在更低温度下将 NiO 还原为金属 Ni, 在 Ni 的重整催化作用下, CH_4 与入口气中的 H_2O 发生水蒸汽重整反应转化为 H_2 与 CO. H_2 和 CO 与 CuO 反应的起始温度分别为 225 和

150 °C^[17], 即重整反应产物 H₂ 和 CO 可快速被 CuO 和 Fe₂O₃ 消耗, 而产生的 H₂O 和 CO₂ 又作为重整剂促进床层下游重整反应, 形成良性循环, 这解释了 CH₄ 在较低温度下也可保持较高转化率并稳定. 后续氧化过程未检测到 CO 或 CO₂, 积碳率为 0, 表明各温度下的还原过

程没有积碳. CH₄ 空速为 200 h⁻¹ 时混合载氧体的 T_L=600 °C, CH₄ 空速为 50 h⁻¹ 时 Cu-Fe 基载氧体的 T_L 也是 600 °C^[18], 可见本实验引入 Ni 基组分, 在 CH₄ 空速提高 4 倍的情况下 T_L 维持不变, 表明 Ni 基组分对提升 Cu-Fe 基载氧体低温活性起到了良好的作用.

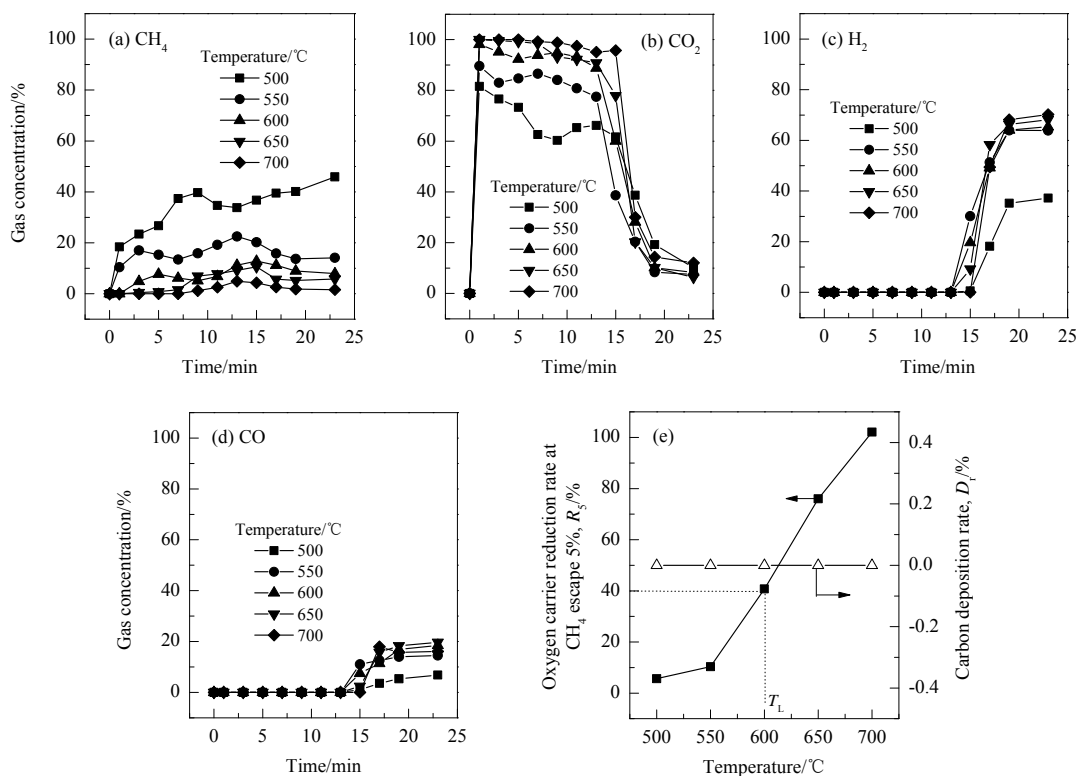


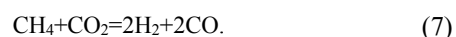
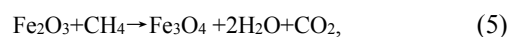
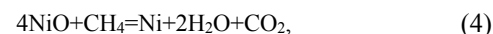
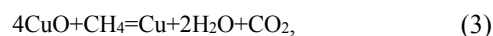
图2 0.1 MPa 和体积比 steam/C=1.0 条件下氧化态混合载氧体与 CH₄ 反应的气体产物浓度、CH₄ 逸出浓度 5% 时载氧体还原率和积碳率随反应温度的变化

Fig.2 Concentrations of gas products in reaction of oxidative mixed oxygen carrier with CH₄ and changes of oxygen carrier reduction rate at CH₄ escape 5% and carbon deposition rate with temperature at 0.1 MPa and volume ratio of steam/C=1.0

3.2 反应压力对氧化态混合载氧体低温活性的影响

在常压、工作温度下限(600 °C)时进行加压载氧体还原实验, 结果如图 3 所示. 在 11.5 min(理论还原时间)内, 0.1 MPa 下 CH₄ 转化率约为 92%, 随压力提高, CH₄ 转化率逐渐提高, 在 0.7 和 0.9 MPa 下, CH₄ 在 7 min 内全部转化; 反应时间延长, CH₄ 逸出浓度随压力升高而增大[图 3(a)]. 各压力下 10 min 内 CO₂ 浓度均大于 90%, 10~13 min 间 CO₂ 浓度显著降低. H₂ 和 CO 也在 13 min 后大量逸出, 浓度都随压力升高逐渐降低. 根据氧化态载氧体还原反应式及重整反应式[式(3)~(7)], 各反应皆为体积增大的反应, 压力提高在热力学上不利于反应正向进行. 但压力提高改善了反应动力学条件, 提高了气固反应速率, 且 CH₄ 重整生成的 H₂ 和 CO 被 CuO, Fe₂O₃ 和 NiO 消耗, 所以整体上压力提高促进 CH₄ 转化率提升. 载氧体还原反应结束后此平衡被打破, 重整反

应受到抑制, 这可以解释 CH₄ 逸出浓度随压力提高而提高、H₂ 与 CO 浓度随压力提高而降低的现象.



在 0.1~0.9 MPa 压力下, CH₄ 逸出浓度为 0.1% 和 5% 时载氧体还原率均随压力提高有不同程度提高, R₅ 从 0.1 MPa 下的 40% 提高至 0.9 MPa 下的 90%.

3.3 氧化态混合载氧体在 0.9 MPa 下的还原反应性能

0.9 MPa 及 500~700 °C 下氧化态混合载氧体的还原性能如图 4 所示. 开始阶段 500 °C 下 CH₄ 转化率即超过 80%, 随反应温度提升, CH₄ 完全转化(CH₄ 逸出浓度为

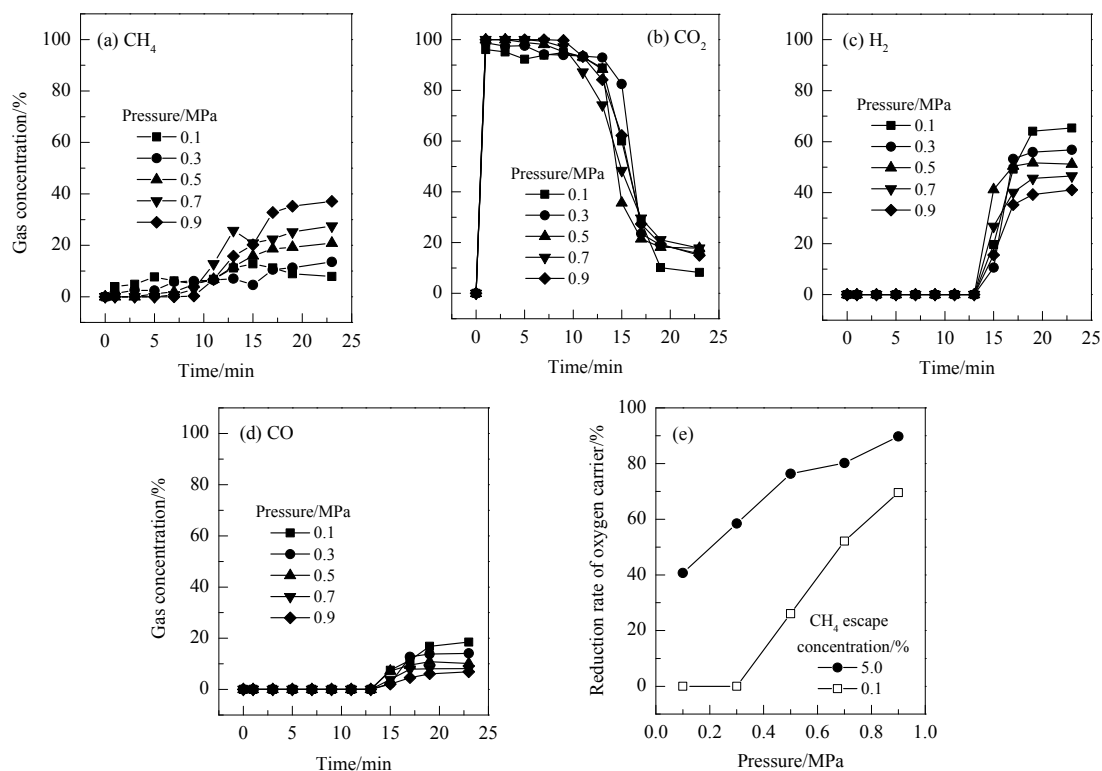


图3 600°C和体积比 steam/C=1.0 条件下氧化态混合载氧体与 CH_4 反应的气体产物浓度、 CH_4 逸出浓度 5%和 0.1%时载氧体还原率随反应压力的变化

Fig.3 Concentrations of gas products in reaction of oxidative mixed oxygen carrier with CH_4 and changes of oxygen carrier reduction rates at CH_4 escape 5% and 0.1% with pressure at 600°C and volume ratio of steam/C=1.0

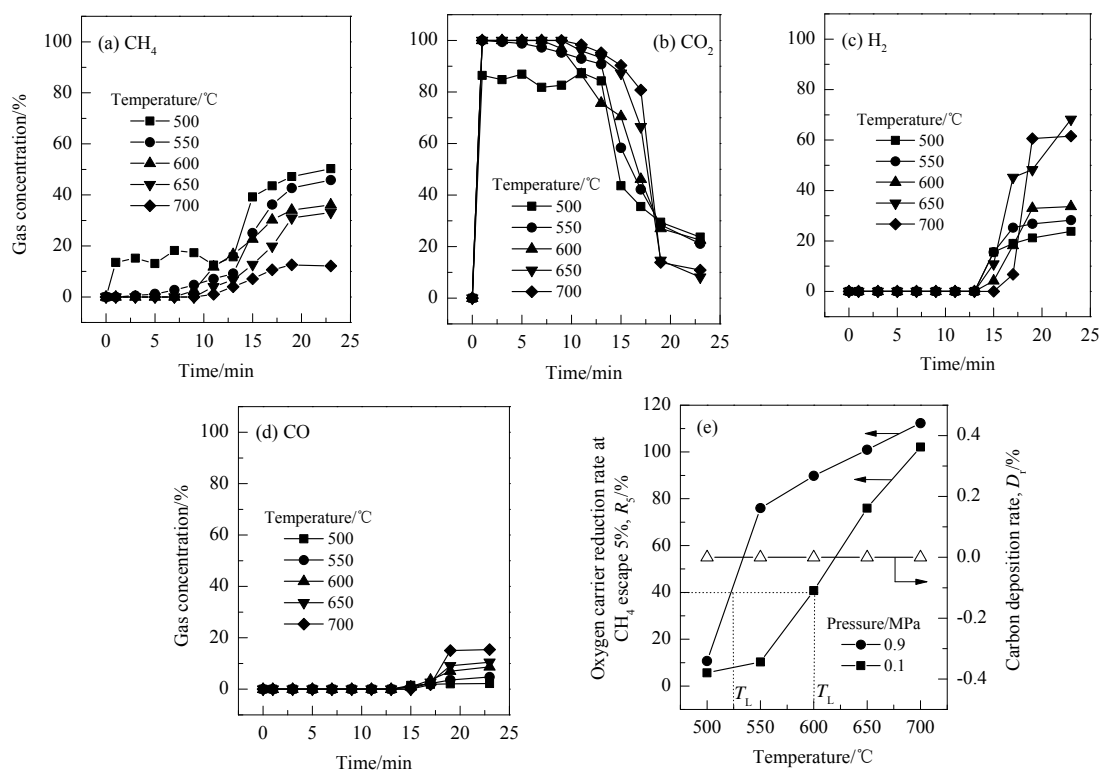


图4 0.9 MPa 和体积比 steam/C=1.0 条件下氧化态混合载氧体与 CH_4 反应的气体产物浓度、 CH_4 逸出浓度 5%时载氧体还原率和积碳率随反应温度的变化

Fig.4 Concentrations of gas products in reaction of oxidative mixed oxygen carrier with CH_4 and changes of oxygen carrier reduction rate at CH_4 escape 5% and carbon deposition rate with temperature at 0.9 MPa and volume ratio of steam/C=1.0

0)的时间从 550℃时的 3 min 延长至 700℃时的 10 min, 逸出浓度也随反应温度升高而降低。CO₂ 浓度在 550℃下即接近 100%, H₂ 和 CO 在 15 min 后大量逸出, 浓度随温度升高而增加。各温度下氧化态载氧体还原反应后的还原态载氧体氧化过程中未检测到 CO 或 CO₂ 生成, 积碳率为 0, 表明提高压力并未造成积碳。0.9 MPa 下 R_5 在 525℃下即达 40%, 即工作温度下限拓宽至 525℃。

图 5 为 0.1 和 0.9 MPa 下 CH₄ 转化率超过 90%所需的最低温度(T_{90}), CH₄ 转化率和载氧体转化率都超过 90%所需的最低温度(T_{9090})和 CH₄ 逸出浓度 5%时载氧体还原率达 40%的最低温度 T_L 。从图可见压力提高后特征温度明显降低, 载氧体低温反应活性明显改善。

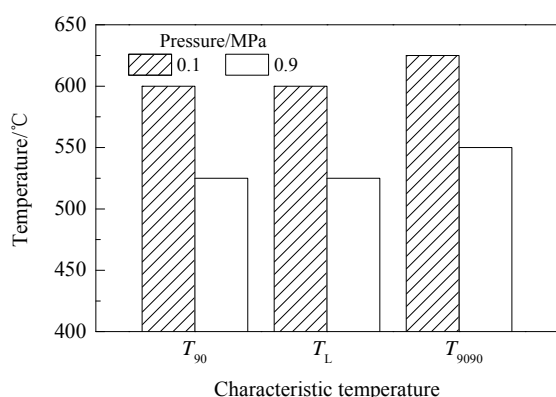


图 5 体积比水蒸汽/碳=1、不同反应压力下 CH₄ 转化率超过 90%所需的最低温度(T_{90}), CH₄ 和载氧体转化率都超过 90%所需的最低温度(T_{9090})和 CH₄ 逸出浓度 5%时载氧体还原率达 40%时的最低温度 T_L

Fig.5 The lowest temperature at CH₄ conversion rate 90% (T_{90}), the lowest temperature at both CH₄ conversion rate and oxygen carrier reduction rate exceed 90% (T_{9090}) and the lowest temperature when oxygen carrier reduction rate exceeds 40% at CH₄ escape 5% (T_L) under different pressures and steam/C=1.0

3.4 混合载氧体在 900℃下的循环性能

对新鲜混合载氧体分别在 0.1 和 0.9 MPa 下循环反应 20 次, 评价其稳定性, 反应温度为 900℃, 还原时间为 12 min(略高于理论完全还原时间), 氧化时间为 60 min(略高于理论氧化时间)以保证载氧体完全氧化。由于氧化过程中空气流量更大, 用床层压降 Δp 表征载氧体烧结情况, 结果如图 6 所示。在 20 次循环反应过程中, CH₄ 在 900℃及 0.1 和 0.9 MPa 下均可全部转化, 载氧体转化率为 104.5%, 且未发生积碳; 氧化再生过程中在 0.1 MPa 下压降保持在 0.5~1.5 kPa, 无明显增长趋势, 而 0.9 MPa 下压降增长明显, 20 次循环后达 7 kPa。

将循环反应 20 从后的氧化态载氧体取出分别进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示, 其主要活性组分均未发

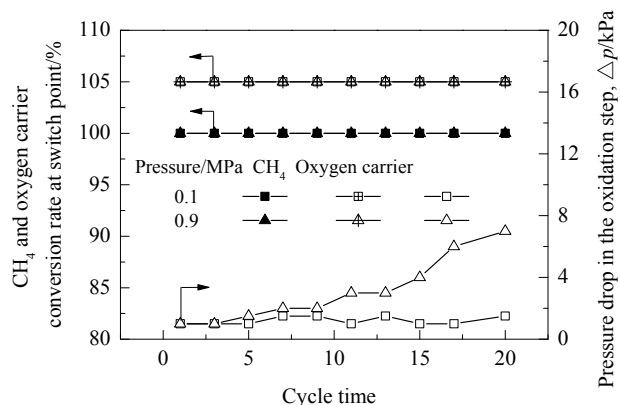


图 6 混合载氧体在 900℃及不同压力下的循环稳定性

Fig.6 Stability of mixed oxygen carrier at 900℃ and different pressures

生变化, 无中间化合物生成, 表明高压下降增加的原因可能是载氧体颗粒间隙减小导致床层更致密, 引起气体流动阻力增加。综上, 混合载氧体的工作温度范围在 CH₄ 空速 200 h⁻¹ 下 0.1 MPa 时为 600~900℃, 0.9 MPa 时为 525~900℃。

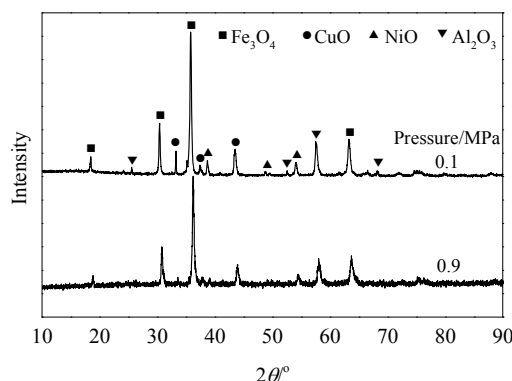


图 7 氧化态混合载氧体在不同压力下循环 20 次后的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of oxidative mixed oxygen carrier after cycling 20 times at different pressures

4 结论

针对中小型分布式燃气热水或蒸汽锅炉, 提出了基于固定床反应器和混合载氧体, 将 CH₄ 重整反应融入载氧体还原反应过程中并以还原反应产物中的冷凝水为重整剂的天然气化学链燃烧新工艺, 实验研究了反应压力和温度对 Ni-Cu-Fe 混合载氧体还原性能的影响, 得出如下结论:

(1) 在 500℃以上的反应温度下, 氧化态混合载氧体中的 NiO 可优先被 CH₄ 还原, 生成的金属 Ni 具有催化 CH₄ 水蒸汽重整的活性, 可有效促使 CH₄ 转化为 CO 和 H₂, 空速 200 h⁻¹ 下混合载氧体的还原温度下限达 600℃。

(2) 提高反应压力对 CH_4 重整反应和氧化态载氧体还原反应都有抑制作用, 但改善了反应动力学条件, 整体上促进了 CH_4 重整和载氧体还原, 使加压下 CH_4 逸出浓度 5% 时的载氧体还原率较常压下明显提高。

(3) 0.9 MPa 下工作温度下限降至 525 $^{\circ}\text{C}$, CH_4 转化率超过 90% 所需的最低温度和 CH_4 转化率和载氧体转化率均超过 90% 所需的最低温度也比 0.1 MPa 时降低 75 $^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 900 $^{\circ}\text{C}$ 下新鲜混合载氧体分别在 0.1 和 0.9 MPa 下进行 20 次循环反应, 整个还原过程中 CH_4 完全转化且无积碳, 0.9 MPa 下床层压力损失虽增加较快, 但未发生明显积碳和烧结。

参考文献

- [1] 金红光, 洪慧, 王宝群, 等. 化学能与物理能综合梯级利用原理 [J]. 中国科学 E 辑: 工程科学·材料科学, 2005, 35(3): 299–313.
Jin H G, Hong H, Wang B Q, et al. The principle of comprehensive cascade utilization of chemical and physical energy [J]. Chinese Science Series E: Engineering Science & Materials Science, 2005, 35(3): 299–313.
- [2] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies [J]. Prog. Energy Combust. Sci., 2012, 38(2): 215–282.
- [3] Erri P, Varma A. Spinel-supported oxygen carriers for inherent CO_2 separation during power generation [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46(25): 8597–8601.
- [4] Moghtaderi B. Review of the recent chemical looping process developments for novel energy and fuel applications [J]. Energy Fuels, 2012, 43(12): 15–40.
- [5] Kimball E, Hamers H P, Cobden P, et al. Operation of fixed-bed chemical looping combustion [J]. Energy Procedia, 2013, 37: 575–579.
- [6] Zhang S, Xiao R, Zheng W. Comparative study between fluidized-bed and fixed-bed operation modes in pressurized chemical looping combustion of coal [J]. Appl. Energy, 2014, 130(5): 181–189.
- [7] Zhou Z Q, Han L, Bollas G M. Model-based analysis of bench-scale fixed-bed units for chemical looping combustion [J]. Chem. Eng. J., 2013, 233(11): 331–348.
- [8] Han L, Zhou Z Q, Bollas G M. Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion: part 1. reactor model [J]. Chem. Eng. Sci., 2013, 104(50): 233–249.
- [9] Han L, Zhou Z Q, Bollas G M. Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion: part 2. particle model [J]. Chem. Eng. Sci., 2014, 113(3): 116–128.
- [10] Zhou Z Q, Han L, Bollas G M. Model-assisted analysis of fluidized bed chemical-looping reactors [J]. Chem. Eng. Sci., 2015, 134(29): 619–631.
- [11] Han L, Bollas G M. Chemical-looping combustion in a reverse-flow fixed bed reactor [J]. Energy, 2016, 102(1): 669–681.
- [12] He F, Li H B, Zhao Z L. Advancements in development of chemical-looping combustion: a review [J]. Int. J. Chem. Eng., 2009, (2009): 1687–1703.
- [13] de Diego L F, García-Labiano F, Adánez J, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2004, 83(13): 1749–1757.
- [14] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating and oxygen—application of chemical looping combustion [J]. Energy Fuels, 2003, 17(3): 643–651.
- [15] Zheng X M, Che L X, Hao Y Q, et al. Cycle performance of Cu-based oxygen carrier based on a chemical looping combustion process [J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(1): 101–109.
- [16] Zheng X M, Su Q Q, Mi W L, et al. Effect of steam reforming on methane-fueled chemical looping combustion with Cu-based oxygen carrier [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39(17): 9158–9168.
- [17] Tian Q, Che L X, Ding B, et al. Performance of Cu–Fe-based oxygen carrier in a CLC process based on fixed bed reactors: original research article: performance of Cu–Fe-based oxygen carrier in a CLC process [J]. Greenhouse Gases Sci. Technol., 2017, 7(4): 731–744.
- [18] Jin H G, Ishida M. Reactivity study on natural-gas-fueled chemical-looping combustion by a fixed-bed reactor [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41(16): 4004–4007.
- [19] Jin H G, Ishida M. A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2004, 83(17): 2411–2417.
- [20] Nordness O, Han L, Zhou Z Q, et al. High-pressure chemical-looping of methane and synthesis gas with Ni and Cu oxygen carriers [J]. Energy Fuels, 2016, 30(1): 504–514.
- [21] 张帅, 肖睿, 杨一超, 等. 基于废铁渣载氧体燃煤加压化学链燃烧试验研究 [J]. 工程热物理学报, 2011, 32(6): 1073–1076.
Zhang S, Xiao R, Yang Y C, et al. Pressurized chemical-looping combustion of coal with iron-based industrial wastes as oxygen carrier [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2011, 32(6): 1073–1076.
- [22] 郑晓明, 苏庆泉, 米万良, 等. 基于新型化学链燃烧工艺的 Cu 基载氧体循环寿命 [J]. 过程工程学报, 2014, 14(5): 867–873.
Zheng X M, Su Q Q, Mi W L, et al. Cycle performance of Cu-based oxygen carrier based on a new chemical-looping combustion [J]. Chin. J. Process Eng., 2014, 14(5): 867–873.