文章编号：1008－8857(2022)02－0076－12　　**DOI**: 10.13259/j.cnki.eri.2022.02.003

结构型载氧体固定床化学链重整制氢的实验研究

吕宏红，郭雪岩，霍官平，王志远，杨　帆
（上海理工大学 能源与动力工程学院，上海 200093）

摘　要：采用浸渍法制备球形与拉西环形两种不同结构型 Ni 基载氧体，用于甲烷化学链重整制氢反应。在固定床中考察反应温度、进气水碳物质的量的比和空速对载氧体活性及稳定性的影响，并对比研究两种不同结构型载氧体的性能。结果表明：两种载氧体均可以保持较好的活性，相对而言球形载氧体更易积碳。在 800 ℃ 以上时两种载氧体均具有较高的甲烷转化率及产物选择性，拉西环形载氧体在高温下性能下降得较慢。过高的水碳物质的量的比会抑制重整反应的进行，但拉西环形载氧体在高水碳物质的量的比下仍能保持较高的产物选择性。随着空速的增大，拉西环形载氧体的甲烷转化率降低，而对球形载氧体来说，当空速在 3 500 h^{-1} 左右时甲烷转化率和氢气产率均最高。经过 20 次循环稳定性测试，两种载氧体颗粒均出现了不同程度的积碳烧结，其中拉西环形载氧体结构保持得较好，积碳在氧化阶段能被部分清除。

关键词：载氧体；固定床；化学链重整；制氢；甲烷
中图分类号：TP392　　**文献标志码**：A

Experimental study on chemical looping reforming for hydrogen production in fixed bed reactors with structured oxygen carriers

LYU Honghong，GUO Xueyan，HUO Guanping，WANG Zhiyuan，YANG Fan
(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Two different types of Ni-based oxygen carriers (OCs) such as sphere and Raschig ring have been prepared with impregnation method, which were used in the methane chemical looping reforming. Reaction activity and stability of two OCs were tested in a fixed bed reactor, and the effects of reaction temperature, water/carbon molar ratio, and gas hourly space velocity on the reaction performance were also investigated. The results showed that both oxygen carriers exhibited good reaction activity, although more carbon deposit was observed on the spherical oxygen carriers.

收稿日期：2020－05－08
第一作者：吕宏红 (1995—)，女，硕士研究生。研究方向：固定床化学链重整制氢技术。
E–mail: lvhonghong1023@126.com
通信作者：郭雪岩 (1964—)，男，教授。研究方向：固定床化学链燃烧技术。E–mail: xyguo@usst.edu.cn

Both spherical and Raschig-ring OCs had higher methane conversion rate and selectivity above 800 ℃. And at higher temperature, the performance of Raschig ring OCs decreased slowly. It was also found that excessively high water/carbon molar ratio could inhibit the reforming reaction, while Raschig-ring OCs maintained higher product selectivity at the same time. With the increase of gas hourly space velocity, the methane conversion rate for Raschig ring OC decreased, but the best performance of spherical OCs existed at the gas hourly space velocity of 3 500 h^{-1}. After 20 cycles of stability test, carbon deposition and sintering at different levels was observed on both OCs. Raschig ring OCs had better resistant to carbon deposits owing to partial removal during the oxidation stage.

Keywords: oxygen carriers; fixed bed; chemical looping reforming; hydrogen production; methane

由于能源危机和环境问题，氢气作为一种高能量密度、无毒无污染的清洁能源得到了广泛的关注[1]。甲烷的蒸汽重整制氢(SMR)是目前工业领域主要的制氢方式，但是由于甲烷分子 C—H 键能为 435 $kJ·mol^{-1}$，SMR 过程能耗很高且工艺复杂[2]。基于化学链燃烧(CLC)的概念，Mattisson 和 Lyngfelt 最早提出了化学链重整(chemical looping reforming, CLR)的概念[3]。它是以多步氧化还原反应为基础，由载氧体在两个反应器(还原反应器和氧化反应器)之间循环实现制氢的目的。甲烷化学链重整制氢过程示意图如图 1 所示。首先，燃料反应器(或还原反应器)中的载氧体(Me_xO_y)的晶格氧不完全氧化甲烷后转变为还原态(Me_xO_{y-1})并生成 H_2 和 CO，

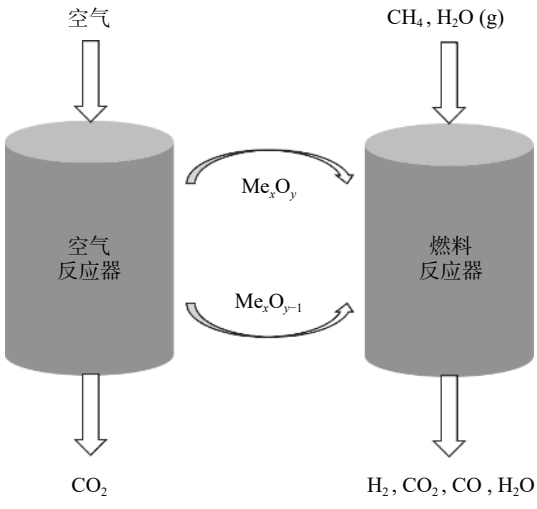


图 1　甲烷化学链重整制氢过程示意图

Fig. 1　Schematic diagram of methane chemical looping reforming for hydrogen production

由于水蒸气的加入也同时伴随有水汽变换反应，因此进一步提高了反应气中氢气的含量。随后，还原态的载氧体循环进入空气反应器(氧化反应器)中，被空气氧化为氧化态[4]，同时放出大量的热量。重整反应为吸热反应，载氧体在两个反应器中交替，可实现热量在反应器间的共享，大幅降低了重整制氢反应过程中的能耗[5]。

常见的化学链过程反应器为流化床反应器和固定床反应器，化学链重整制氢反应器也是如此[6]。与流化床反应器相比，固定床反应器操作简单，能耗小，且颗粒无需移动，不会出现颗粒破碎及磨损问题[7]。2007 年 Noorman 等[8]首次提出固定床化学链燃烧概念，并进行了初步探索研究，随后提出了颗粒模型和反应模型，进一步证实了固定床化学链燃烧的可行性；Spallina 等[9]介绍了在填充床反应器中进行甲烷重整的实验演示和模型验证；Hamers 等[10]研究了在固定床中载氧体的氧化与还原反应周期性切换的反应性能，并对固定床反应器和流化床反应器的效率进行了比较。化学链重整制氢过程载氧体的选取是相当关键的步骤，载氧体应允许在较宽的温度范围内进行多次氧化还原循环反应，并且具备较高的氧传输能力、较高的机械强度，以及避免积碳烧结等优点[11]；Cho 等[12]研究比较了 Fe 基、Ni 基、Cu 基、Mn 基的反应特性，实验结果表明，Ni 基载氧体显示出较好的反应活性，但其力学性能较差；Zafar 等[13]比较了负载在 SiO_2 上的不同活性金属氧化物与甲烷反应的反应性能。金属活性氧化物与甲烷的反应性能由大到小依次为 NiO、

CuO、Mn_2O_3、Fe_2O_3。在还原反应的后期，NiO 对 H_2 表现出高选择性。因此，NiO 的高反应活性和对 H_2 的高选择性使其成为 CLR 反应性能最佳的载氧体。Shadman-Yazdi 等[14]提出了在反应中通过改变多孔载体内活性催化剂的分布来改变催化剂的性能；郭雪岩等[15]研究了化学链燃烧反应中不同结构型载氧体颗粒内扩散的影响，相比于球形载氧体，拉西环形载氧体内扩散更为容易。将活性组分负载在惰性大颗粒多孔载体颗粒上，使其更适用于工业规模的应用，可避免粉末载氧体高温下出现易烧结、表面易结焦失活等问题，还可减少固定床反应器内的压降问题[16]。Ni 基载氧体是 CLR 工艺中最有前景、最广泛应用的载氧体之一，其具备良好的催化性能、极高的氢气选择性及活性，但是容易产生积碳烧结是 Ni 基载氧体存在的最主要的问题[17]。惰性材料载体 Al_2O_3由于其优异的机械强度被认为可用于有效提高载氧体的稳定性。对于大颗粒载氧体来说，载氧体的结构本身也是影响化学链重整制氢反应载氧体性能的重要因素[18]。

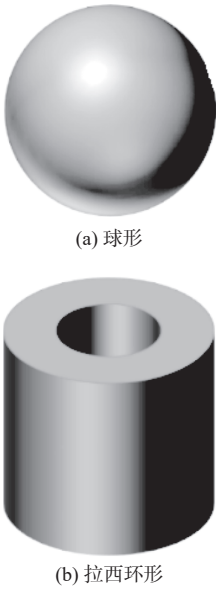
本文选取球形与拉西环形氧化铝颗粒作为载体，制备、表征和测试了两种不同结构型 Ni 基载氧体，并在固定床反应器上进行化学链重整制氢反应。在不同的实验工况下对比分析两种不同结构型载氧体颗粒的甲烷转化率、氢气选择性、氢气产率以及二氧化碳选择性，比较两种结构型载氧体在固定床化学链重整制氢反应中的性能。

1 实验部分

1.1 载氧体的制备

采用浸渍法制备工艺制取 NiO/γ−Al_2O_3 载氧体。载体为两种不同结构的 γ−Al_2O_3颗粒（质量分数为 98%），分别为直径为 6 mm 的球形载体与内径×外径×高度为 3 mm×6 mm×6 mm 的拉西环形载体。两种不同 γ−Al_2O_3 载氧体的结构如图 2 所示。

浸渍法制备过程为：首先将筛选过的 γ−Al_2O_3 载体放入配制好的 $Ni(NO_3)_2$ 水溶液中常温浸渍 6 h，然后移入 120 ℃ 的干燥箱中干燥 12 h，最后置于马弗炉中于 500 ℃ 煅烧 4 h。多次重复



(a) 球形

(b) 拉西环形

图 2 两种不同 γ−Al_2O_3 载氧体的结构

Fig. 2 Two different structures of γ-Al_2O_3 oxygen carriers

上述步骤得到 NiO/γ−Al_2O_3 载氧体。

1.2 载氧体的表征方法

载氧体的 X 射线衍射（XRD）是在日本理学 Rigaku Ultimate IV 型仪器（Cu 靶辐射，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围：10°~80°）上进行，用于载氧体样品的物相分析，以便了解其晶体结构。

采用 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜（SEM）对载氧体样品截面内部进行形貌分析。在测试前样品经过喷金处理。

1.3 载氧体的评价

在固定床反应器上考察两种结构型载氧体的性能。固定床不锈钢反应管直径为 30 mm，总长为 300 mm，反应系统压力为常压。在管内填入惰性颗粒后，取一定量的活性载氧体颗粒装填于反应管中部，再用惰性颗粒填满反应管。先在氮气氛围下将反应管升温至 800 ℃，然后换成空气预处理 30 min。待温度稳定后，将 N_2、CH_4 通入 300 ℃ 的预热器，打开蠕动泵进水开关。随后用集气袋收集尾气，通过气相色谱仪（NVI 2000）测定气体组分。待还原反应结束后，通入 N_2 吹扫 5 min。然后通入空气氧化载氧体，确保载氧体被完全氧化，最后通入氮气吹扫 5 min，这样便完成了一次化学链重整制氢反应循环。考

察载氧体稳定性时采用相同的实验步骤，共进行连续 20 次还原−氧化循环。

本文采用甲烷转化率（X_{CH_4}）、氢气选择性（S_{H_2}）、氢气产率（Y_{H_2}）以及二氧化碳选择性（S_{CO_2}）等参数来评价还原过程中载氧体的性能，定义分别为

$$X_{CH_4}=\frac{n_{CH_4,i}-n_{CH_4,o}}{n_{CH_4,i}}\times 100\% \quad (1)$$

$$S_{H_2}=\frac{n_{H_2,o}}{2(n_{CH_4,i}-n_{CH_4,o})}\times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{H_2}=\frac{n_{H_2,o}}{3n_{CH_4,i}}\times 100\% \quad (3)$$

$$S_{CO_2}=\frac{n_{CO_2,o}}{n_{CO,o}+n_{CO_2,o}}\times 100\% \quad (4)$$

式中：$n_{CH_4,i}$为通入反应器中 CH_4 的摩尔分数；$n_{CH_4,o}$、$n_{H_2,o}$、$n_{CO_2,o}$、$n_{CO,o}$分别为反应器出口 CH_4、H_2O、CO_2、CO 的摩尔分数。

2　结构型载氧体活性与稳定性测试

2.1　载氧体活性测试

本实验选取两种结构型载氧体的化学链重整制氢的第 10 次循环进行测试。图 3 为两种不同结构型载氧体反应器出口各气体体积分数随时间的变化。从图中可以看出，两种载氧体颗粒在反

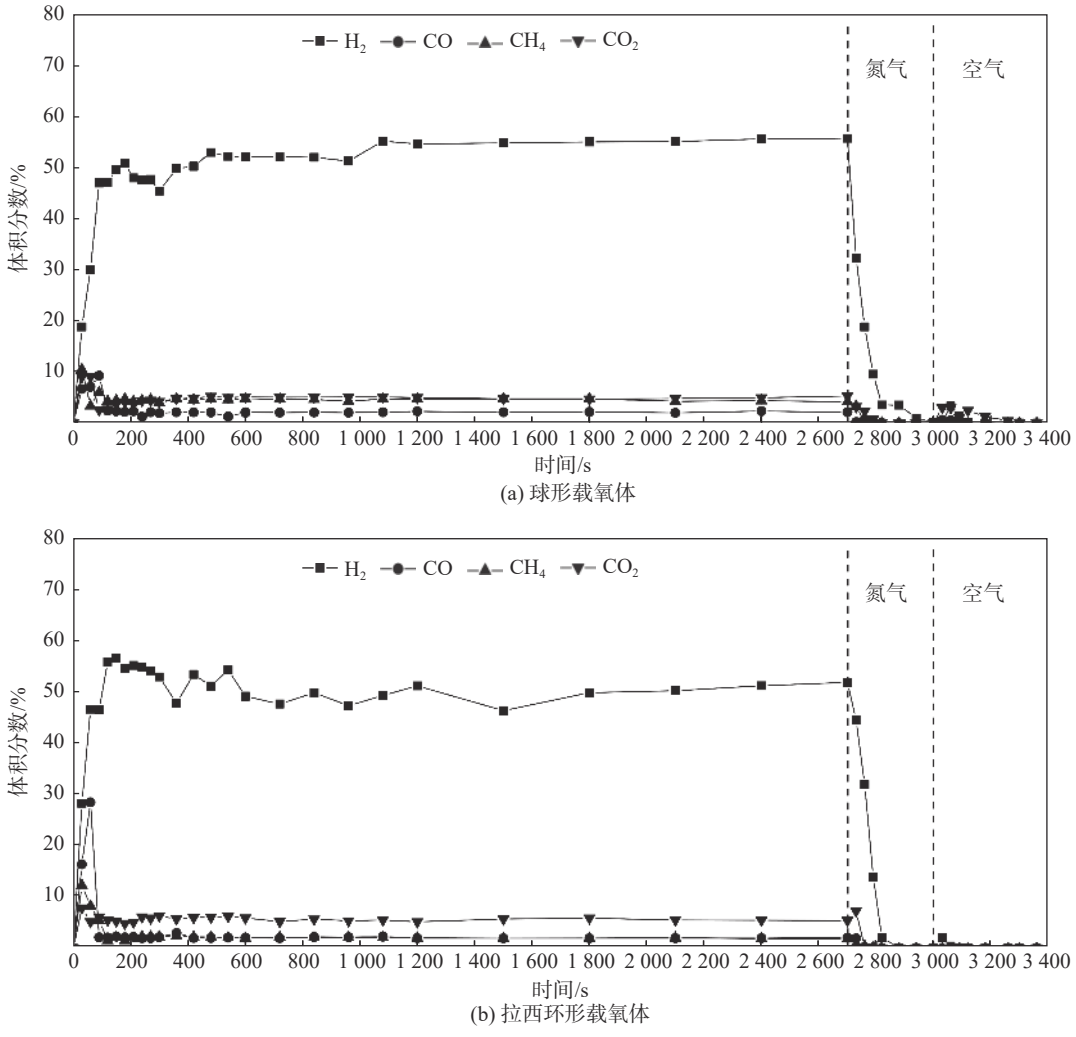
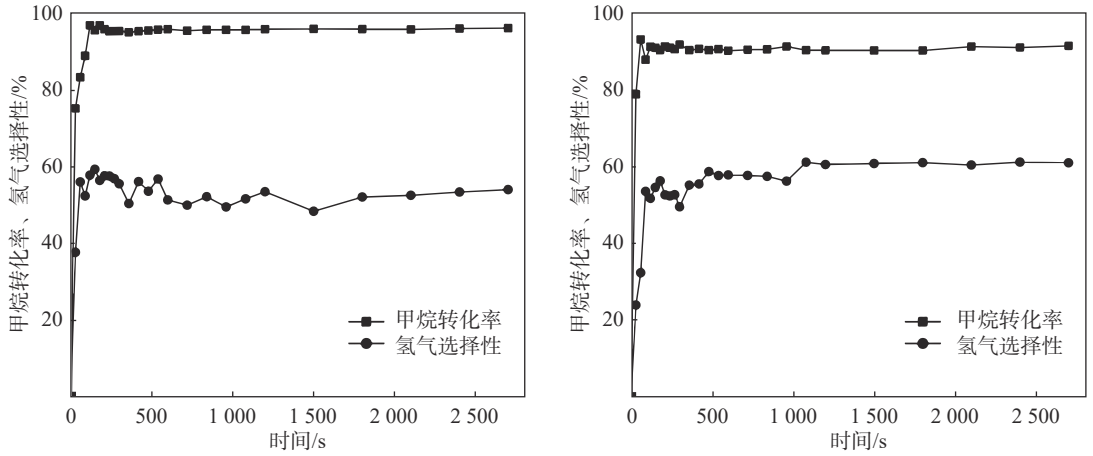


图 3　两种不同结构型载氧体反应器出口各气体体积分数随时间的变化

Fig. 3　Evolution of volume fraction of outlet gas by two oxygen carriers

应开始后 120 s 内氢气的体积分数急剧增加。在还原反应气体刚接触载氧体时，氢气含量较少。反应进气甲烷接触载氧体后将载氧体中部分镍离子还原出来，当较多的 Ni 被还原出来后，甲烷与蒸汽发生的重整反应在 Ni 的催化作用下开始占主导地位，氢气的体积分数急剧增加。随着反应的进行，氢气含量达到最大值，然后趋于平缓。还原初始阶段，氢气的体积分数骤升并达到平稳所需的时间越短，表明载氧体具有的还原能力越强。通过对比两种载氧体颗粒可以看到，拉西环形载氧体颗粒在还原初始阶段的甲烷还原时间较短，达到稳定后拉西环形载氧体氢气的体积分数比球形载氧体颗粒的略高，且其氢气选择性也比球形载氧体的略高。这是由于拉西环形载氧体内部空心的环形结构缩短了反应物扩散至内部的距离，使更多的活性组分参与反应，减小了颗粒内部扩散过程的阻力，使 Ni 能更快地被还原出来，反应速率更快，同时增加了产物的选择性。图 4 为还原反应中结构型载氧体甲烷转化率和氢气选择性的变化。在还原阶段，两种载氧体的甲烷转化率均迅速增大，随后保持平稳，接近于完全转化。经对比发现，两种载氧体反应初始阶段 CO、CO_2 的生成量都是先上升后下降，随后达到平稳。但拉西环形载氧体的峰值很大，反应开始时拉西环形载氧体的反应更为剧烈。两种载氧体的 CO 体积分数均保持在较低的水平，CO_2 体积分数在 10% 左右，说明两种载氧体在水汽变换反应中保持了较好的活性。在空气供给阶段，镍金属被空气氧化，从而完成了载氧体的氧化再生。空气供应初始阶段有少许 CO_2 和 CO 生成，这是载氧体内的积碳被氧化清除的结果，同时氧化阶段放出大量的热量。对比两种载氧体颗粒，球形载氧体颗粒氧化过程的尾气中 CO_2 和 CO 含量较高，说明相比于拉西环形结构，球形载氧体颗粒在反应过程中更容易形成积碳。



(a) 球形载氧体　　(b) 拉西环形载氧体

图 4　还原反应中结构型载氧体甲烷转化率和氢气选择性变化

Fig. 4　Effect of two oxygen carriers on methane conversion rate and hydrogen selectivity in the reduction reaction

2.2　载氧体稳定性测试

对于甲烷化学链重整制氢反应来说，随着多次化学反应循环的进行，在持续高温下载氧体性能会有一定程度的降低。因此，载氧体的稳定性是保持化学反应效率的关键因素，载氧体的稳定性越好，才能获得更好的化学反应效率。本节实验在固定床中进行 20 次化学反应循环来测试两种结构型载氧体的稳定性。图 5 为载氧体的稳定性测试中两种结构型载氧体的性能变化。化学反应进行 5 次循环以后，两种颗粒的甲烷转化率均达到 95% 以上，氢气产率保持在较稳定的水平。随着反应循环次数增多，两种颗粒的活性均有所下降，甲烷转化率保持平稳后稍降，20 次循环测试后仍保持在 90% 以上，氢气产率也随

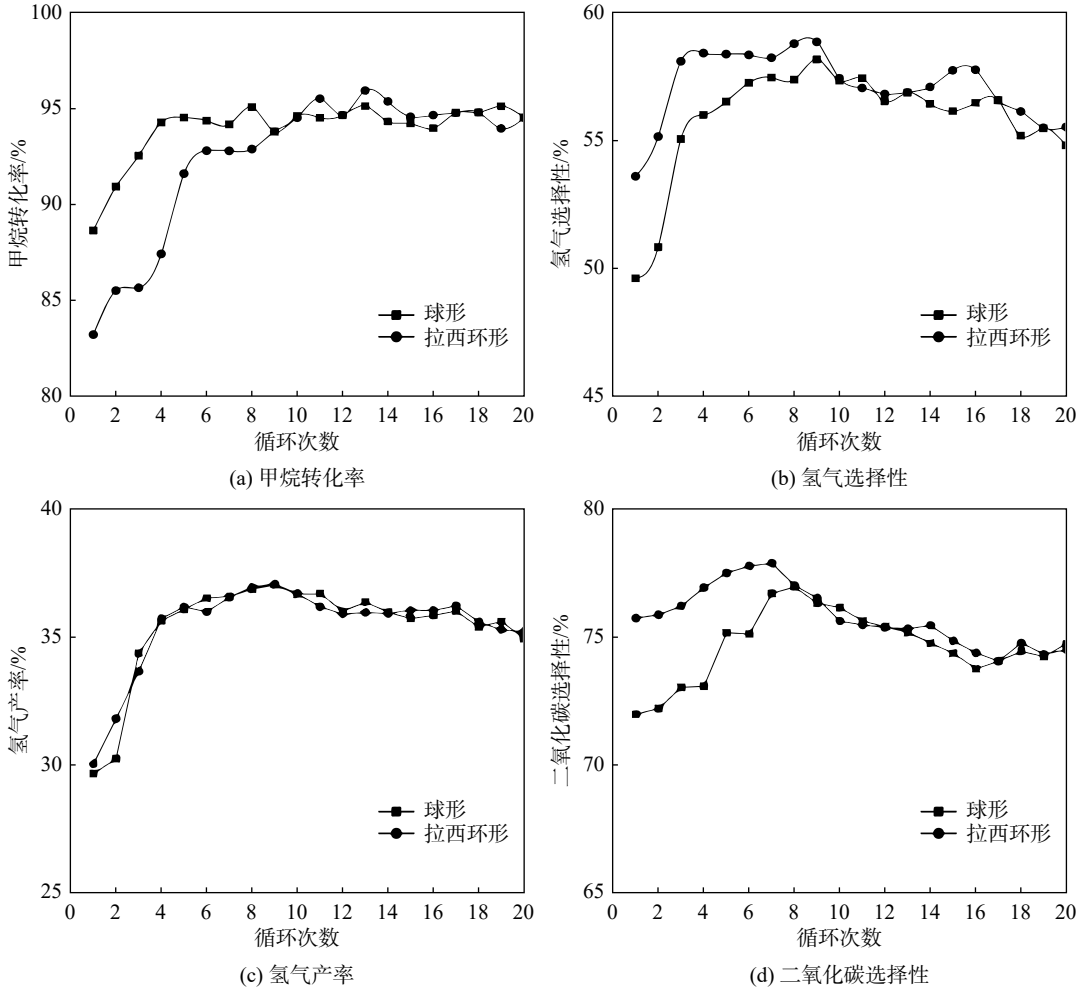


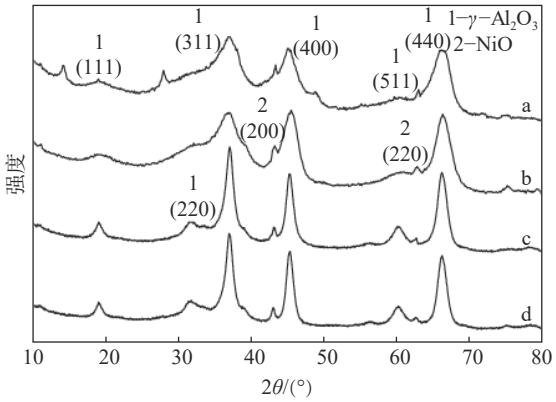
图 5　载氧体的稳定性测试中两种结构型载氧体的性能变化

Fig. 5　Performance of two oxygen carriers in the stability test

之小幅降低，说明两种载氧体均具有很好的稳定性。可以看到，氢气选择性和二氧化碳选择性的变化更为明显，表明水汽变换反应的程度降低。相比于拉西环形载氧体，球形载氧体颗粒内部受到内扩散阻力的影响，反应活性受到影响，产物选择性低于拉西环形载氧体。同时，活性测试结果表明，球形载氧体的积碳现象比拉西环形的更为严重。

载氧体的稳定性下降可能是由于在高温下连续运行时，载氧体内碳沉积或烧结导致。为了研究上述可能性，对循环前、后的载氧体分别进行 XRD 和 SEM 表征。反应前和 20 次循环反应后的球形、拉西环形载氧体颗粒的 XRD 图谱如图 6 所示，图中 θ 为衍射角。反应前、后两种载氧体的物相组成成分基本没有发生变化，且均出现了 NiO 晶体结构的（200）、（220）晶面特征衍射峰，其分别对应 2θ=42.9°、62.8°。对比两种载氧体，反应前、后拉西环形载氧体的 NiO 晶粒均比圆形的略细，相同含量的 NiO 在拉西环形载体上的分散性较好。图 7 为两种载氧体反应前、后的 SEM 对比。由图 7 (a)、(b) 中可看出，反应前两种颗粒晶粒分布相对均匀有序，并有较多的孔道。由图 7 (c)、(d) 中可以看出，20 次循环反应（氧化反应）后两种颗粒均出现了不同程度的烧结现象，且孔道数量变少，孔径也较小。对比两种载氧体，20 次循环反应后的拉西环形载氧体表面形貌保持较好。

综上所述，载氧体活性降低的主要原因是积



a−反应前的球形载氧体；b−反应前的拉西环形载氧体；c−20 次循环反应后的球形载氧体；d−20 次循环反应后的拉西环形载氧体

图 6 反应前和 20 次循环反应后的球形、拉西环形载氧体颗粒的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of sphere and Raschig-ring oxygen carriers before and after 20 cycles

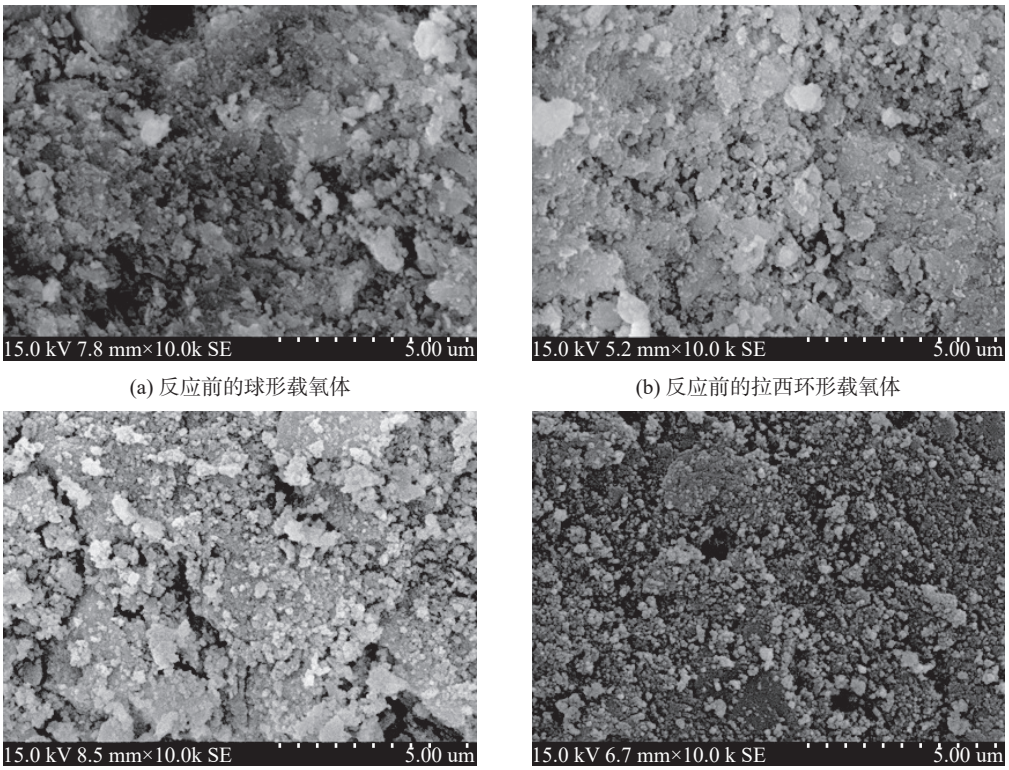
碳的形成和活性组分的烧结。在甲烷化学链重整制氢过程中，积碳可在空气供应阶段通过阶段性的氧化清除，所以活性颗粒烧结是影响载氧体稳定性的主要因素。20 次循环反应后两种载氧体的稳定性均较好，活性只略微减小。相比而言，拉西环形载氧体表现出更好的稳定性。

3 固定床化学链重整制氢结构型载氧体性能研究

3.1 反应器温度对载氧体性能的影响

反应温度是影响化学链重整制氢反应的一个重要因素。一方面，不同反应温度下化学反应速率不同；另一方面，反应温度会影响大颗粒载氧体内部传热及各类吸热反应进行的方向，最终导致尾气组成成分、甲烷转化率、氢气选择性、二氧化碳选择性以及氢气产率的变化。在本节实验中，反应温度分别为 600、650、700、750、800、850 和 900 ℃。

图 8 为反应温度对两种结构型载氧体性能的



(a) 反应前的球形载氧体　(b) 反应前的拉西环形载氧体

(c) 20次循环反应后的球形载氧体　(d) 20次循环反应后的拉西环形载氧体

图 7 反应前和 20 次循环反应后的球形、拉西环形载氧体颗粒的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of sphere and Raschig-ring oxygen carriers before and after 20 cycles

影响。由图中可见，两种载氧体的甲烷转化率、氢气选择性、氢气产率的变化规律基本保持一致。600 ℃ 时，甲烷转化率、氢气选择性均极低，小于 20%，而氢气产率小于 5%，这表明反应温度为 600 ℃ 时，即使存在载氧体也未能达到反应的活化能，重整反应难以进行。高温有利于吸热反应的进行，温度的升高促进了重整反应的进行，两种载氧体的甲烷转化率、氢气选择性均大幅提高，进而氢气产率也大幅提高。600～850 ℃ 时，两种载氧体的甲烷转化率从小于 20% 迅速增加到 90% 以上，接近于完全转化。温度继续升至 900 ℃ 时，甲烷转化率均出现小幅下降，这可能是由于反应温度过高导致载氧体发生积碳或烧结，进而导致载氧体性能下降。同时，高温导致对反应管材质的要求也更为苛刻。

两种不同结构型载氧体的氢气选择性、氢气产率和二氧化碳选择性均随温度的升高而增大，表明高温有利于吸热反应的进行。温度上升至 750 ℃ 时，两种载氧体氢气选择性的变化逐渐平缓，变化趋势相同。氢气产率在 650～800 ℃ 骤升，表明在本实验条件下，甲烷与两种载氧体颗粒发生重整反应的“临界温度”在 600～650 ℃ 之间。反应温度在 850～900 ℃ 时拉西环形载氧体的氢气产率略高于球形载氧体，这进一步说明球形颗粒内部更易积碳或烧结。随着反应温度的升高，两种载氧体的二氧化碳选择性增大。这是由于随着反应温度的升高，反应程度加剧，载氧

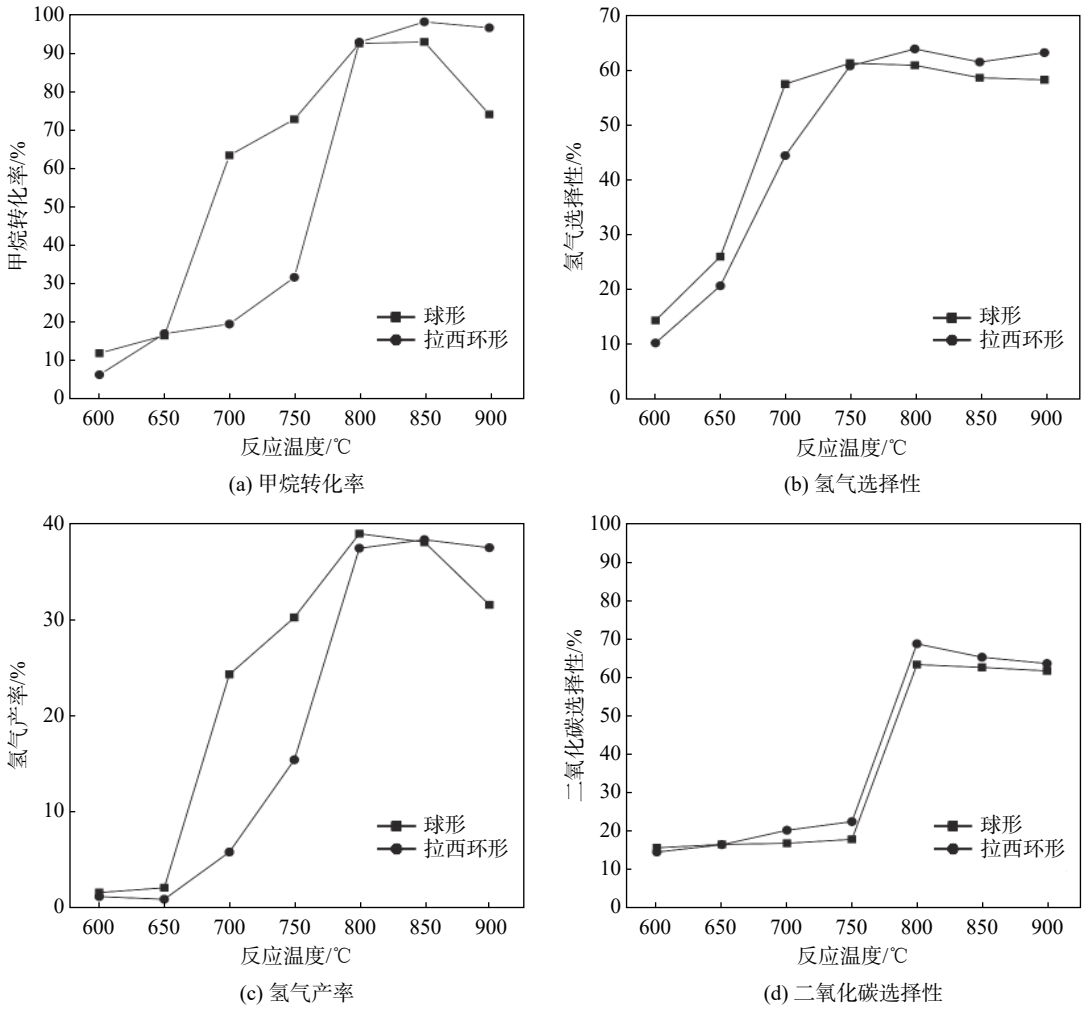


图 8　反应温度对两种结构型载氧体性能的影响

Fig. 8　Effect of reaction temperature on the performance of two oxygen carriers

体表面的吸附氧被消耗，更多载氧体内部的晶格氧参与反应，使载氧体颗粒中有充分的氧与甲烷反应。

与球形载氧体不同的是，在 600～750 ℃ 拉西环形载氧体的甲烷转化率小幅上升，并在 800 ℃ 激增至 92.7%。这是由于拉西环形载氧体的外表面积比球形的大，单位时间内能与更多的反应气体接触，化学反应速率更快。而重整反应为强吸热反应，反应管内反应温度较低时，部分载氧体与反应气体发生重整反应，带走大量的热量使反应管内温度更低，从而使拉西环形载氧体重整反应进行的程度较低，因此甲烷转化率的变化幅度较小。当反应温度上升至 800 ℃ 时，反应带走的热量差值可以近似忽略，重整反应进行的程度加深，甲烷转化率升高。当反应温度在 800～900 ℃ 时，两种载氧体的甲烷转化率的变化趋势相同，均先小幅升高后下降，但是拉西环形载氧体的甲烷转化率要略高于球形载氧体。这可能是由于在拉西环形结构中来流反应气体扩散到颗粒内部较球形载氧体更为容易，在达到一定的反应温度时，拉西环形载氧体内活性物质能够更快地反应，降低了内扩散对反应的影响。900 ℃ 时拉西环形载氧体的甲烷转化率的下降趋势要小于球形载氧体，这可能是由于温度过高时球形载氧体的积碳或烧结现象更为严重。

3.2 水碳物质的量的比对载氧体性能的影响

水碳物质的量的比也是影响甲烷化学链重整制氢的一个重要因素。反应中适当增加水碳物质的量的比有利于重整反应的进行，同时能够降低载氧体表面的积碳。但水碳物质的量的比过大时反应中产生的蒸汽及冷凝干燥气体使能耗增加。在本节实验中水碳物质的量的比分别控制在 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0。

载氧体结构直接影响反应气体向颗粒内部扩散的速率和时间，进而影响反应结果。图 9 为水碳物质的量的比对两种结构型载氧体性能的影响。从图中可以看出，不同水碳物质的量的比下，两种载氧体的甲烷转化率、氢气选择性、氢气产率的变化规律基本保持一致。当水碳物质的量的比为 0 时，没有水蒸气参与反应，反应气体仅为甲烷。甲烷更倾向于与载氧体表面氧发生反应，表面氧的活性大于晶格氧。而拉西环形载氧体的独特结构使得其在单位时间内能与更多的反应气体接触并发生反应，反应速率更快。因此水碳物质的量的比为 0 时，拉西环形载氧体的甲烷转化率远大于球形载氧体，高出近 20%，进而使得氢气选择性及氢气产量均高于球形载氧体。

随着水碳物质的量的比的增大，甲烷转化率、氢气选择性、氢气产率、二氧化碳选择性均呈上升趋势，这表明适度提升水碳物质的量的比提高了反应效率。水碳物质的量的比的增大、蒸汽的增加有利于重整反应和水汽变换反应的进行，从而提高甲烷转化率。随着甲烷转化率的提高，氢气选择性和氢气产率也相应增加。而当水碳物质的量的比由 2.5 增大至 3.0 时，两种不同结构型载氧体的甲烷转化率、氢气产率均有所降低。过量的水抑制了重整反应过程的进行，这可能是由于反应管内热量降低导致反应温度降低，从而降低了反应效率。与球形载氧体不同，在高水碳物质的量的比下拉西环形载氧体的氢气选择性并没有降低。这是由于拉西环形载氧体特殊的环形结构使得颗粒的外表面积较大，堆积床层整体孔隙率较大，气体在反应管内扩散更容易，热量传递速度也更快，因此水碳物质的量的比过高对拉西环形载氧体反应的影响较小。随着水碳物质的量的比的增大，二氧化碳选择性提高。而且水碳物质的量的比的增大、入口的进水量增多促进了水汽变换反应的进行，生成了更多的二氧化碳，所以二氧化碳选择性随着水碳物质的量的比的增大而上升。

3.3 空速对载氧体性能的影响

空速指单位时间反应气体进料体积与催化剂的装填体积之比。本节实验中研究不同空速对甲烷化学链重整制氢反应的影响。在一定的化学反应条件下，对于一定的载氧体装填量，反应气体进料速率越快，反应效果越好。但是过量的进气不仅会增加了成本，还会造成浪费，因此研究一定条件下合适的空速很有必要。在本节实验中空速控制在 1 000～7 000 h^{-1} 之间。

图 10 为不同空速对两种结构型载氧体性能的影响。从图中可知，对球形载氧体来说，在空

速较小时，甲烷转化率、氢气选择性、氢气产率均很低。随着空速逐渐增大，各组结果均迅速增大，这表明提高空速在一定程度上提高了反应效率。由甲烷转化率可以看出，在本实验条件下，空速为 3 500 h^{-1} 左右时球形载氧体的甲烷转化率达到最大值，接近于完全转化，氢气产率也随之达到最大值 37.5%。随着空速继续增大，甲烷转化率和氢气产率均开始下降，而氢气选择性和二氧化碳选择性也均在达到峰值后下降。这可能是由于空速增大后，进气开始过剩，进气速度过大使反应气体无法与颗粒内部活性物质充分接触并反应，内扩散有效因子变低。在高空速下，影响载氧体颗粒传质能力的主要因素由进气速率转变为内扩散阻力，载氧体活性物质的利用效率降低，化学反应速率降低。

空速增大对球形载氧体和对拉西环形载氧体的影响不同。拉西环形载氧体外表面积大于球形载氧体。颗粒表面氧的活性高于晶格氧，即使在较低空速下，反应气体也能与拉西环形载氧体外表面的表面氧发生反应，使甲烷可以保持较高的转化率。随着空速增大，甲烷转化率小幅下降。这是由于采用拉西环形载氧体填充的固定床反应器床层整体空隙率更大，反应气体流通得更快。而且与球形载氧体相比，反应气体在拉西环形载氧体颗粒内部的内扩散对反应的影响较小，氢气选择性会升高。而氢气产率和二氧化碳选择性均保持在较高的数值，空速增大对两者影响不大。

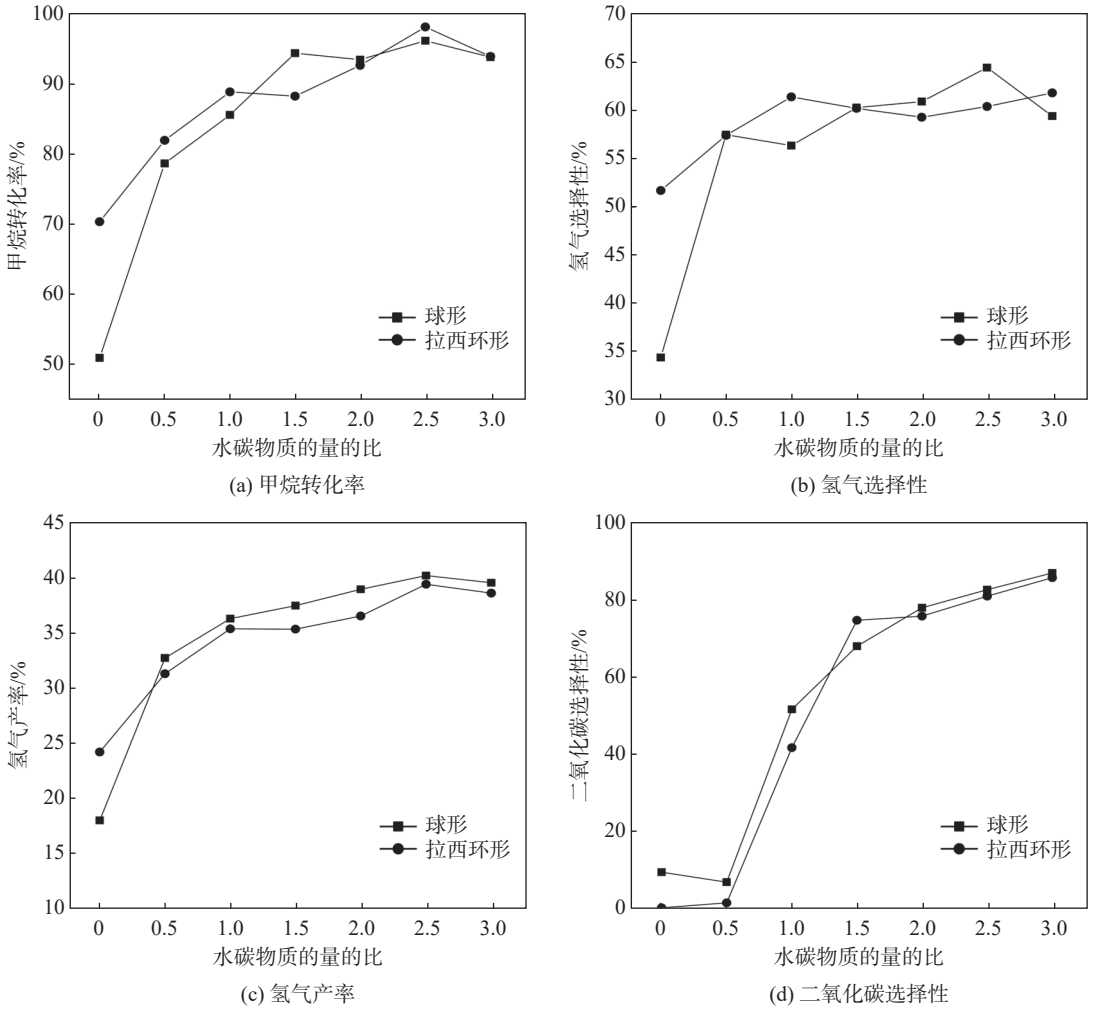


图 9　水碳物质的量的比对两种结构型载氧体性能影响

Fig. 9　Effect of water/carbon molar ratio on the performance of two oxygen carriers

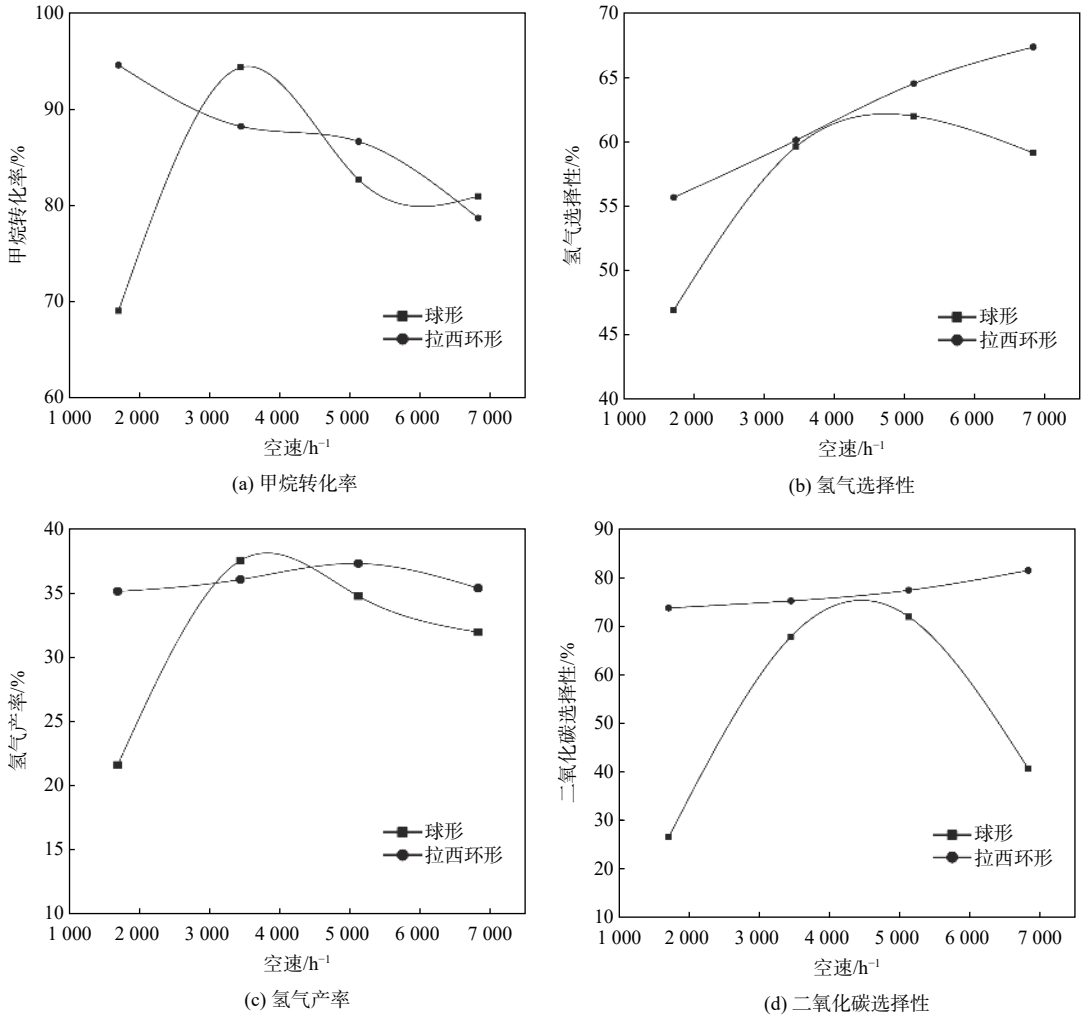


图 10 不同空速对两种结构型载氧体性能的影响

Fig. 10 Effect of gas hourly space velocity on the performance of two oxygen carriers

4 结 论

采用浸渍法制备了球形和拉西环形两种不同结构型 Ni 基载氧体，用于甲烷的化学链重整制氢反应中，并在固定床反应器上进行实验研究，通过对比分析得出以下结论：

(1) 经活性测试发现，持续反应中甲烷转化率下降不明显，保持在 95% 以上。相比球形载氧体，拉西环形载氧体前期反应速率更快，且不易产生积碳。随着反应的进行，颗粒中产生的积碳在氧化阶段能被部分清除。稳定性测试显示，两种载氧体性能有一定程度的降低。多次循环反应后甲烷转化率仍能保持在 90% 以上，氢气产率及二氧化碳选择性下降得较为明显，相比之下拉西环形载氧体的稳定性更好。

(2) 重整反应是吸热反应，升高反应温度时化学反应速率加快。两种颗粒在 800 ℃ 以上时均有较好的反应性能，升到 900 ℃ 以上时甲烷转化率下降，这可能与温度过高时颗粒内部积碳或烧结有关。拉西环形载氧体的产物选择性更高，高温下性能下降得更慢。

(3) 随着水碳物质的量的比的增大，甲烷转化率、氢气选择性、氢气产率、二氧化碳选择性均呈上升趋势。水碳物质的量的比过高会抑制重整反应的进行，从而降低反应效率。相比之下，拉西环形载氧体受水碳物质的量的比的影响较小。

(4) 空速对两种结构型载氧体的影响明显不同。拉西环形载氧体的甲烷转化率随着空速增大而减小，而对二氧化碳选择性影响不大。对球形载氧体来说，空速在达到 3 500 h^{-1} 时载氧体的性能最好。空速继续增大时，由于内扩散的影响，球形载氧体颗粒的反应性能反而下降。

参考文献：

[1] 赵永志, 蒙波, 陈霖新, 等. 氢能源的利用现状分析 [J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3248 − 3255.

[2] KOTHARI R, BUDDHI D, SAWHNEY R L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(2): 553 − 563.

[3] MATTISSON T, LYNGFELT A. Applications of chemical-looping combustion with capture of CO_2[C]// Proceedings of the 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage. Göteborg, Sweden, 2001.

[4] 孙兆松, 梁皓, 尹泽群. 化学链制氢技术研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2015, 32(5): 71 − 78.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 孙艳莉. 大颗粒固定床化学链燃烧器内传热过程的实验研究 [D]. 上海: 上海理工大学, 2013.

[8] NOORMAN S, VAN SINT ANNALAND M, KUIPERS. Packed bed reactor technology for chemical-looping combustion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(12): 4212 − 4220.

[9] SPALLINA V, MARINELLO B, GALLUCCI F, et al. Chemical looping reforming in packed-bed reactors: Modelling, experimental validation and large-scale reactor design[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 156: 156 − 170.

[10] HAMERS H P, ROMANO M C, SPALLINA V, et al. Comparison on process efficiency for CLC of syngas operated in packed bed and fluidized bed reactors[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 28: 65 − 78.

[11] WANG K Q, DOU B L, JIANG B, et al. Renewable hydrogen production from chemical looping steam reforming of ethanol using xCeNi/SBA-15 oxygen carriers in a fixed-bed reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(30): 12899 − 12909.

[12] CHO P, MATTISSON T, LYNGFELT A. Comparison of iron-, nickel-, copper-and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Fuel, 2004, 83(9): 1215 − 1225.

[13] ZAFAR Q, MATTISSON T, GEVERT B. Integrated hydrogen and power production with CO_2 capture using chemical-looping reforming-redox reactivity of particles of CuO, Mn_2O_3, NiO, and Fe_2O_3 using SiO_2 as a support[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(10): 3485 − 3496.

[14] SHADMAN-YAZDI F, PETERSEN E E. Changing catalyst performance by varying the distribution of active catalyst within porous supports[J]. Chemical Engineering Science, 1972, 27(2): 227 − 237.

[15] 郭雪岩, 祝俊, 杨帆, 等. 结构化载氧体颗粒化学链燃烧内扩散影响模拟分析 [J]. 能源研究与信息, 2018, 34(3): 151 − 158,181.

[16] GUO X Y, SUN Y L, LI R, et al. Experimental investigations on temperature variation and inhomo geneity in a packed bed CLC reactor of large particles and low aspect ratio[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 107: 266 − 276.

[17] 王博, 刘永卓, 王东营, 等. 废弃活性炭化学链气化制富氢合成气 [J]. 化工学报, 2017, 68(9): 3541 − 3550.

[18] DENG G X, LI K Z, GU Z H, et al. Synergy effects of combined red muds as oxygen carriers for chemical looping combustion of methane[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 588 − 600.